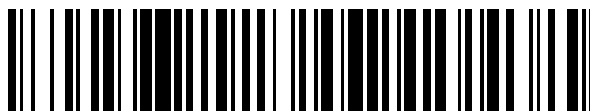


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 461 193**

51 Int. Cl.:

A01N 25/04 (2006.01)

A01N 47/44 (2006.01)

A01P 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.08.2012** **E 12181421 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2014** **EP 2561753**

54 Título: **Concentrado de suspensión acuosa que comprende una sal de ácido de dodecilguanidina**

30 Prioridad:

22.08.2011 WO PCT/EP2011/064397

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.05.2014

73 Titular/es:

AGRIPHAR S.A. (100.0%)
Rue de Renory 26/1
4102 Ougrée, BE

72 Inventor/es:

PIROTTE, ALAN

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 461 193 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Concentrado de suspensión acuosa que comprende una sal de ácido de dodecilguanidina

Campo técnico

- 5 La invención se refiere al campo técnico de las formulaciones de ingredientes activos para aplicación en la protección de cultivos. En particular la invención se refiere a un concentrado de suspensión acuosa que comprende dodecilguanidina, en particular acetato de dodecilguanidina, comúnmente conocido como dodina. La invención se refiere también a usos de la composición en agricultura.

Antecedentes

- 10 Las composiciones de protección de cultivos en principio se pueden formular de diferentes modos, presentando problemas posiblemente las propiedades de los ingredientes activos y la naturaleza de la formulación con respecto a la facilidad de preparación, estabilidad, facilidad de aplicación, y actividad de las formulaciones. Además, por motivos económicos y ecológicos, ciertas formulaciones son más ventajosas que otras.

- 15 Generalmente se necesitan formulaciones muy concentradas de ingredientes activos, dado que tales formulaciones están asociadas a varias ventajas. Por ejemplo, el coste y complejidad del envasado requerido es menor que para las formulaciones de baja concentración. En consecuencia, hay una reducción resultante del coste y complejidad de producción, transporte, y almacenamiento, y adicionalmente las operaciones de preparar los líquidos de pulverización que se usan en agricultura, por ejemplo, se simplifican como resultado del manejo de recipientes de bajo volumen de composiciones de protección de cultivos, tal como durante las operaciones de dispensación y de mezcla-agitación, por ejemplo.

- 20 Las formulaciones líquidas tienen la ventaja sobre las formulaciones en polvo de que al reconstituir un líquido de pulverización, típicamente añadiendo agua, no producen polvo. Las formulaciones líquidas preferidas, como están concentradas, son concentrados de suspensión. Un concentrado de suspensión se define como una suspensión de ingredientes activos en partículas sólidas en un líquido que se desea para dilución con agua antes de su uso. A pesar de su facilidad de uso, no son tan concentradas como, por ejemplo, los polvos. La cantidad de fase líquida que comprende la formulación, tal como aceite o agua, es típicamente más de la mitad.

El desarrollo del producto se ha dirigido a obtener concentrados de suspensión fungicida que comprenden tanto ingrediente activo como sea posible. Sin embargo, el grado de concentración está limitado por el requerimiento de obtener un producto estable, esto es, en el que las partículas sólidas no precipiten y que se pueda almacenar durante periodos prolongados de tiempo.

- 30 Los esfuerzos se han concentrado en la reducción del tamaño de partícula del ingrediente activo. Una superficie específica incrementada obtenida por ello se correlaciona a menudo con una mayor actividad química. Los formuladores han introducido tensioactivos en los concentrados de suspensión para mejorar las propiedades de humedecimiento para mantener las partículas de ingrediente activo dispersas en la fase líquida.

- 35 El acetato de dodecilguanidina, conocido como dodina, es un fungicida recomendado para la represión de varias enfermedades fúngicas de cultivos. La dodina se formula actualmente en forma de polvos humedecibles, concentrados de suspensión y gránulos humedecibles. Es un polvo fino ligeramente amarillo con baja solubilidad en agua, en particular 0,63 g/l a 25°C, y disolventes orgánicos. Se usa contra la roña de la almendra, roña de la manzana y pera; sigatoka del banano; mancha de la hoja del cerezo; mancha de la hoja del olivo; mancha bacteriana y abolladura de la hoja del melocotonero; mancha temprana y tardía de la hoja del cacahuete; roña de la pacana, mancha cutánea, mancha marrón y aterciopelada de las hojas, mancha de las hojas y mildiú; y antracnosis del nogal.

- 40 A pesar de la importancia de estos ingredientes activos, los desarrollos en el área de los concentrados de suspensión que comprenden dodecilguanidina, o una de sus sales, o ésteres, han sido limitados. Los concentrados de suspensión estable de acetato de dodecilguanidina típicamente comprenden 400 g de ingrediente activo por litro. Esto es ventajoso ya que el transporte de productos es costoso. Este es ciertamente el caso en el que la mayor parte del producto es agua. Para reducir el impacto medioambiental de tal formulación sería ventajoso ser capaces de producir formulaciones que sean mucho más concentradas. También es de interés tener formulaciones que tengan un perfil toxicológico mejorado, aunque son suficientemente efectivas contra la plaga objetivo.

- 45 El documento US 2008/274154 enseña que los concentrados de suspensión que contienen tensioactivo de copolímero de injerto acrílico y un tensioactivo iónico de éster de fosfato de poliarilfenol alcoxlado son estables con el tiempo a altas concentraciones de materiales activos.

- 50 El documento US 2009/325808 describe una suspensión muy concentrada de pesticidas ligeramente solubles en agua que está protegida del madurado de Ostwald por el uso de tensioactivos poliméricos. También el documento EP 0 007 731 describe que se pueden obtener suspensiones muy concentradas de ingredientes activos agroquímicos usando tensioactivos poliméricos.

El documento WO 2009/082939 describe que se pueden obtener suspensiones muy concentradas de fungicidas estabilizando un ingrediente activo agroquímico con un agente dispersante no iónico y un agente dispersante aniónico. La dodina es uno de los fungicidas que se pueden formular de este modo.

5 Las descripciones anteriormente mencionadas se refieren a tensioactivos aniónicos. Este tipo de tensioactivo no es compatible con dodina.

El documento EP 0 388 239 describe el uso de los llamados tensioactivos estructurados para la preparación de suspensiones muy concentradas de ingredientes activos biocidas o agroquímicos.

Ninguna de estas descripciones describe concentrados de suspensión de dodecilguanidina, o sus sales, que tienen una concentración por encima de 40%.

10 Queda una necesidad en la técnica de concentrados de suspensión fungicida mejorados que comprenden dodecilguanidina o una de sus sales o ésteres.

15 La presente invención trata de resolver por lo menos algunos de los problemas anteriormente mencionados. La misma invención trata de proporcionar una formulación más concentrada que la que se podría conseguir hasta ahora. El concentrado de suspensión fungicida debe ser estable en periodos prolongados de almacenamiento. Debe ser económico. El perfil ecológico debe ser considerado. La eficacia para el tratamiento de enfermedades fúngicas en cultivos agrícolas se debe mantener o mejorar.

Sumario de la invención

20 La presente invención proporciona un concentrado de suspensión acuosa, como se presenta por la reivindicación 1, que comprende ingrediente activo en la forma de partículas, caracterizado por que el diámetro mediano de las partículas (d_{50}) es por lo menos 7 μm y está por debajo de 20 μm .

Por el término "acuoso" tal como se usa aquí, se entiende que el disolvente usado en la composición es principalmente agua. Por consiguiente, "acuoso" y "basado en agua" se pueden considerar sinónimos. Las formulaciones basadas en agua generalmente tienen la ventaja de que requieren poca o ninguna fracción de disolvente orgánico.

25 Por el término "activo" tal como se usa aquí, se entiende un ingrediente que es químicamente activo y/o biológicamente activo en origen. Por la expresión "ingrediente activo" tal como se usa aquí, se entiende dodecilguanidina o una de sus sales, o ésteres. Con respecto a esto un ingrediente "activo" puede ser un solo ingrediente o una combinación de ingredientes; y el significado del término "activo" se debe entender que incluye pero no está limitado a dodecilguanidina o una de sus sales o ésteres.

30 El tamaño de partícula se define normalmente como una distribución normal logarítmica con un diámetro mediano o d_{50} que es que 50% de las partículas medidas son menores que el valor de la mediana y el 50% son mayores que el valor de la mediana. La expresión "distribución de tamaño de partícula" tal como se usa aquí se refiere a los porcentajes relativos en peso o volumen de cada una de las diferentes fracciones de tamaño de una sustancia en partículas. La expresión "tamaño de partícula mediano", "diámetro mediano de partícula", " d_{50} ", tal como se usa aquí se refiere a la mediana o cuantil del 50% de una distribución de tamaño de partícula. El término " d_{50} " por consiguiente define un tamaño en el que el 50 por ciento en volumen de las partículas tienen tamaños menores del valor dado.

40 Las distribuciones de tamaño de partícula para la presente solicitud se pueden medir usando equipo de difracción de luz láser, tal como el vendido por Malvern Instruments Ltd., Malvern, Worcestershire, Reino Unido. Otros tipos de equipo son también apropiados para las determinaciones de la distribución de tamaño de partícula.

Los concentrados de suspensión de dodecilguanidina o una de sus sales o ésteres, como es sabido por un experto en la técnica, típicamente tienen un diámetro de partícula mediano por debajo de 5 μm , típicamente alrededor de 3 μm .

45 Los inventores han encontrado para su sorpresa que el incremento del diámetro de partícula mediano, permitía la preparación de concentrados de suspensión muy concentrados. Estos proporcionan una ventaja económica ya que se puede ahorrar en costes de transporte. Las composiciones proporcionadas por la invención son estables durante periodos prolongados de tiempo y son fáciles de usar.

50 En un segundo aspecto, la presente invención proporciona el uso de una composición según una realización de la invención para el tratamiento de una enfermedad fúngica en cultivos o plantas ornamentales, como se describe por la reivindicación 12.

Por la expresión "enfermedad fúngica" tal como se usa aquí, se entiende una enfermedad causada por un hongo. Por el término "fungicida" tal como se usa aquí, se entiende cualquier toxina usada para matar o inhibir el crecimiento de hongos. La presente invención en particular se refiere a fungicidas que tienen como objetivo hongos

que causan daño económico a cultivos o plantas ornamentales.

Las "enfermedades fúngicas" que son el objetivo particular en la presente invención son la roña de la almendra; roña de la manzana y pera; sigatoka del banano; mancha de la hoja del cerezo; mancha de la hoja del olivo; mancha bacteriana y abolladura de la hoja del melocotonero; mancha temprana y tardía de la hoja del cacahuete; roña de la pacana, macha cutánea, mancha marrón y aterciopelada de las hojas, mancha de las hojas y mildiú; y antracnosis del nogal.

Por la expresión "cultivos" o "plantas de cultivo" tal como se usa aquí, se entiende cualquier tipo de cultivo agrícola, que incluye pero no está limitado a cereales, arroz, legumbres, algodón, tabaco, vegetales y plantas frutales. Son preferidos los cultivos de alto valor como las plantas frutales, cultivos ornamentales y frutos secos.

Las plantas frutales incluyen, por ejemplo, frutas de la familia Rosacea, como manzana, pera y membrillo; frutas de hueso, como albaricoque, cereza, ciruela y melocotón; bayas, específicamente frutas de zarza, como moras, frambuesas, loganberry y thimbleberry, bayas verdaderas, como el arándano y el arándano agrio, otras bayas, como grosella y mora de moral; pseudofrutos, como la fresa; frutas de la familia Cucurbitacea, como calabazas, que incluyen el calabacín y la calabaza; melones y sandías; los cítricos y otras frutas subtropicales, como el limón, lima, pomelo, mandarina, clementina, mandarina, naranja, aguacate, guayaba, naranja china, logan, lichi y fruta de la pasión; dátiles, higos, uvas, aceitunas y granada; y frutas tropicales, como el plátano, el coco, el durian, lúcuma, mango, mangostán, papaya, piña y tamarindo.

Las plantas frutales preferidas son manzana, plátano, cereza, aceituna, melocotón y pera.

Los cultivos ornamentales incluyen, pero no están limitados a, aster, azalea, begonia, boj, cactus, malanga, cala, caléndula, clavel, crisantemo, coleo, aguileña, dalia, margarita, lirio de día, espuela de caballero, clavel, lirio de Pascua, helecho, ficus, dedalera, fucsia, gardenia, geranio, gerbera, gladiolos, hibisco, alegría de la casa, iris, hiedra, caléndula, capuchina, pensamiento, peonía, petunia, flox, dianthus (pinks), flor de pascua, romero, rosa, ficus elástica, salvia, sedum, boca de dragón, verbena, vinca, judío errante y zinnia.

Los cultivos ornamentales preferidos son helechos y rosas.

Los frutos secos incluyen almendra, nuez de Brasil, nuez blanca, anacardo, castaña, macadamia, pacana, cacahuete, pistacho y nuez. Lo frutos secos preferidos son almendras, cacahuetes, pacana y nuez.

Las composiciones proporcionadas por la invención son por lo menos tan efectivas como las composiciones de la técnica anterior cuando se usan en tasas de dosificación comparables por hectárea. En particular la eficacia de las composiciones proporcionadas por la invención para el tratamiento de enfermedades fúngicas en cultivos agrícolas, particularmente roña de la manzana, se mantiene o mejora comparada con los concentrados de suspensión que comprenden 400 g/l de dodecilguanidina o una de sus sales o ésteres. Esto era inesperado ya que se creía que la eficacia disminuiría con un tamaño de partícula incrementado, debido a una superficie de contacto disminuida.

Descripción de las figuras

La Figura 1 representa una típica distribución de tamaño de partícula de una disolución de SC de Dodina 544 g/l según una realización de la invención.

La Figura 2 proporciona una representación gráfica de formulaciones en las que se dibuja un tamaño medio de partícula frente a la viscosidad de la formulación obtenida.

La Figura 3 representa la distribución de tamaño de partícula de una disolución de SC de Dodina 544 g/l del Experimento 5, poco después de su preparación.

La Figura 4 representa la distribución de tamaño de partícula de una disolución de SC de Dodina 544 g/l del Experimento 5, después del almacenamiento durante un año a $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

La Figura 5 representa la viscosidad de varias formulaciones de SC de Dodina 600 con tamaño de partícula d_{50} variable.

Descripción detallada de la invención

La presente invención trata de un concentrado de suspensión acuosa mejorado, y de los usos del concentrado de suspensión.

A menos que se defina de otro modo, todos los términos usados para describir la invención, incluyendo los términos científicos y técnicos, tienen el significado que se entiende comúnmente por uno de experiencia media en la técnica a la que pertenece esta invención. Como medio de guía adicional, se incluyen definiciones de términos para apreciar mejor la enseñanza de la presente invención.

Tal como se usan aquí, los siguientes términos tienen los siguientes significados:

“Un”, y “el” tal como se usan aquí se refieren a referentes tanto en singular como en plural a menos que el contexto claramente indique lo contrario. A modo de ejemplo, “un compartimento” se refiere a uno o más de un compartimento.

- 5 “Alrededor de” tal como se usa aquí refiriéndose a un valor medible tal como un parámetro, una cantidad, una duración temporal, y similares, se desea que incluya variaciones de $\pm 20\%$ o menos, preferentemente $\pm 10\%$ o menos, más preferentemente $\pm 5\%$ o menos, incluso más preferentemente $\pm 1\%$ o menos, y aún más preferentemente $\pm 0,1\%$ o menos del valor especificado, en tanto que tales variaciones son apropiadas para actuar en la invención descrita. Sin embargo, se debe entender que el valor al que se refiere el modificador “alrededor de” se describe él mismo también específicamente.

10 “Comprende”, “que comprende”, “comprende” y “que comprende” tal como se usan aquí son sinónimos de “incluye”, “que incluye” o “contiene”, “que contiene”, y son términos inclusivos o de extremo abierto que especifican la presencia de lo que sigue, por ejemplo, un componente y no excluyen o descartan la presencia de componentes, características, elementos, miembros, etapas adicionales no citados, conocidos en la técnica o descritos aquí.

- 15 La citación de intervalos numéricos por puntos finales incluye todos los números y fracciones incluidos dentro del intervalo, así como los citados puntos finales.

En un primer aspecto, la invención proporciona un concentrado de suspensión acuosa con una composición que comprende, expresado en peso basado en el peso total de la composición:

- a) de 40 a 80%, preferentemente de 40 a 70%, de partículas de dodecilguanidina, una de sus sales o ésteres;
- 20 b) de 0 a 10% de un compuesto anticongelante,
- c) de 1 a 10% de un agente humectante y/o d) un agente dispersante,
- e) de 0 a 5% de un agente antiespumante,
- f) el resto agua

caracterizada por que, el diámetro mediano de las partículas (d_{50}) es por lo menos 7 μm y por debajo de 20 μm .

- 25 Un límite superior de 40 μm es dictado por una boquilla de pulverización ya que hay un riesgo de que se bloquee cuando están presentes demasiadas partículas por encima de 40 μm . Entre 7 μm y 40 μm el concentrado de suspensión tiene una viscosidad mejorada, por debajo de 1500 cPs, que es más manejable y permite un incremento del contenido de ingrediente activo de la formulación.

- 30 En la presente invención, d_{50} está por debajo de 20 μm . Preferentemente d_{50} es 7-20 μm , más preferentemente d_{50} es 7-15 μm , lo más preferentemente d_{50} es 7-10 μm . Dentro de este intervalo la formulación de SC, incluso si está muy concentrada, permanece estable en un almacenamiento prolongado.

La expresión “concentrado de suspensión acuosa” se refiere a concentrados de suspensión basados en agua.

La expresión “% en peso” (porcentaje en peso), aquí y en toda la descripción a menos que se defina de otro modo, se refiere al peso relativo del componente respectivo basado en el peso total de la formulación.

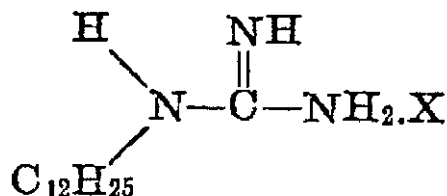
- 35 La fracción de agua en los concentrados de suspensión de la invención puede ser en general 20%-60% en peso, preferentemente 30%-45% en peso, más preferentemente 35%-40% en peso.

La fracción de ingredientes activos (componente a) en los concentrados de suspensión de la invención es preferentemente 40%-80% en peso, en particular 45%-60% en peso, más preferentemente 50%-55% en peso.

- 40 En una realización preferida de la invención los ingredientes activos (componente a) están presentes con un contenido mínimo de 400 g de ingrediente activo/l, preferentemente 440-820 g de ingrediente activo/l, más preferentemente 544 g/l de ingrediente activo/l de la formulación total.

Los ingredientes activos apropiados para su uso en la invención son dodecilguanidina o una de sus sales o ésteres; o sus mezclas.

- 45 Por la expresión “dodecilguanidina, una de sus sales o ésteres” se entiende una sal de ácido de dodecilguanidina de la estructura (1),



(1)

- 5 en la que X representa un resto ácido de un ácido monocarboxílico tal como acético, propiónico, cáprico, esterárico, benzoico, y naftóico; ácido dicarboxílico tal como malónico o succínico y un ácido mineral tal como ácido clorhídrico, sulfúrico, bisulfúrico o nítrico.
- En la realización particularmente preferida de la invención, el compuesto de dodecilguanidina es un acetato de dodecilguanidina, comúnmente conocido como dodina.
- 10 En una realización especialmente preferida, el concentrado de suspensión fungicida comprende dodina como ingrediente activo, preferentemente en una concentración de 544 g/l.
- La dodina, acetato de 1-dodecilguanidinio (monoacetato de dodecilguanidina), es un fungicida y bactericida registrado para uso foliar en frutas de pepita, frutas de hueso incluyendo cerezas, y frutos secos incluyendo nueces.
- 15 Los concentrados de suspensión de la invención están caracterizados por que el 50% de las partículas de la formulación total, preferentemente el 50% de las partículas de los ingredientes activos (componente a), tienen un tamaño de por lo menos 7 μm ($d_{50} \geq 7 \mu\text{m}$).
- Más preferentemente el 60%, incluso más preferentemente el 80%, lo más preferentemente más del 90%, de las partículas del concentrado de suspensión total tienen un tamaño de por lo menos 7 μm .
- En una realización preferida como mucho el 2% de las partículas tienen un tamaño de partícula de por lo menos 75 μm (d_{98}).
- 20 Es posible adicionalmente añadir ayudas de formulación adicionales a estas formulaciones, tales como compuestos anticongelantes, agentes humectantes, agentes dispersantes, agentes antiespumantes, conservantes, o colorantes.
- Estas ayudas de formulación se describen, por ejemplo, en Chemistry and Technology of Agrochemical Formulations, ed. D.A. Knowles, kluwer Academic Publishers (1998) y Controlled – Release Delivery Systems for Pesticides, Herbert B. Scher, Marcer Dekker, Inc. (1999).
- 25 La fracción de estas ayudas de formulación en los concentrados de suspensión de la invención es preferentemente 0%-30% en peso, en particular 2%-15% en peso, más preferentemente 5%-10% en peso.
- En una realización preferida de la invención, el compuesto anticongelante (componente b) se selecciona de la lista de glicoles, glicerol, urea y sus mezclas.
- 30 En una realización preferida, el compuesto anticongelante (componente b) es un glicol seleccionado de la lista de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, glicerol y sus mezclas.
- En una realización particularmente preferida, el compuesto anticongelante es propilenglicol.
- El término “tensioactivo” que incluye los términos “emulsionante” y “detergente” tal como se usa aquí quiere decir una composición de materia que altera la tensión superficial cuando se disuelve en agua o una disolución acuosa o altera la tensión interfacial entre líquidos inmiscibles o un líquido y un sólido.
- 35 Los tensioactivos apropiados para los propósitos de la presente invención se listan en McCutcheon’s Emulsifiers & Detergents, en las páginas 287-310 de la edición norteamericana (1994), y en McCutcheon’s Emulsifiers & Detergents, en las páginas 257-278 de la edición internacional (1994), publicados ambos por MC Publishing Co. (McCutcheon Division) of Glen Rock, N.J.
- 40 Con respecto a esto, los tensioactivos apropiados incluyen, pero no están limitados a, etoxilatos de alquilamina, etoxilatos de copolímero injertado de acrilato, polímeros de bloques, alcohol carboxilado o etoxilatos de alquilfenol, etoxilatos de alcohol, alquilfenoles etoxilados, ésteres de glicol, polietilenglicoles, tensioactivos basados en silicona, y etoxilatos de trisilfenol.

En una realización preferida, el tensioactivo es un copolímero de injerto de acrilato. Un ejemplo de un copolímero de injerto de acrilato es Tersperse 2500 (Huntsman). Este tensioactivo es fácilmente soluble en agua y actúa como dispersante.

5 Los tensioactivos preferidos se seleccionan del grupo que consiste en agentes humectantes, agentes dispersantes y sus mezclas.

En una realización preferida el agente humectante/dispersante no es un agente humectante/dispersante aniónico ya que este puede ser incompatible con la dodina. En una realización más preferida, el agente dispersante/humectante es no iónico.

10 Los agentes humectantes sirven para reducir la tensión superficial en la interfase agua-sólido y por lo tanto incrementar la tendencia del agua a contactar con la superficie completa de las partículas de ingrediente activo.

En una realización preferida de la invención, el agente humectante (componente c) es un etoxilato. En una realización particularmente preferida de la invención, el agente humectante (componente c) se selecciona de la lista de etoxilatos de alquilamina, etoxilatos de alquilfenol, etoxilatos de alcohol, y etoxilatos de tristirilfenol.

15 En una realización preferida el agente humectante (componente c) es un etoxilato de alquilamina. Los ejemplos de agentes humectantes de etoxilato de alquilamina (componente c) son Rhodameen RAM 7 (Rhodia) o Emulson AG/NHT (Cesalpina). La ventaja de este tensioactivo es que actúa como emulsionante y muestra un alto grado de compatibilidad con dodina.

20 En otra realización preferida el agente humectante (componente c) es un etoxilato de alcohol. Los etoxilatos de alcohol se preparan de alcoholes alifáticos lineales o ramificados saturados o insaturados que tienen como media de 8 a 20 átomos de carbono, y que contienen de 5 a 25, típicamente de 10 a 20, unidades de óxido de etileno por molécula. Son preferidos los etoxilatos de alcohol que contienen de 12 a 18 átomos de carbono en el resto alcohol y de 10 a 20 unidades de óxido de etileno.

Los ejemplos de etoxilatos de alcohol son Brij, Volpo, Arlasolve, Atphos, Synperonic y Lubrol, Synperonic 91-6, Aplus MBA 11-7 (Uniqema).

25 Los ejemplos de agentes humectantes de etoxilato de tristirilfenol (componente c) son Soprophor® 3D33 (tristirilfenol etoxilado con 16 EO y fosfatado), Soprophor® BSU (tristirilfenol etoxilado con 16 EO), Soprophor® CY/8 (Rhodia) (tristirilfenol etoxilado con 20 EO), y Hoe® S3474 (tristirilfenol etoxilado con 20 EO) y en la forma del producto Sapogenat® T (Clariant), tal como Sapogenate T 100 (trisobutilfenol etoxilado con 10 EO), por ejemplo.

30 La fracción de tensioactivos en los concentrados de suspensión de la invención es generalmente 0%-10%, preferentemente 1%-5% en peso, más preferentemente 2%-4% en peso, lo más preferentemente alrededor de 3% en peso.

En una realización preferida de la invención, la relación de agente humectante a partículas de dodecilguanidina o una de sus sales o ésteres, está entre 1/8 y 1/80, preferentemente entre 1/10 y 1/25, más preferentemente entre 0,04-0,06.

35 El término "dispersante" o "agente de dispersión", tal como se usa aquí connota un agente tensioactivo que se añade a medios de suspensión para promover la suspensión uniforme o la separación de partículas sólidas, a menudo de tamaño micrométrico.

40 Los dispersantes (componentes d) adecuados para los propósitos de la presente invención se listan en McCutcheon's Functional Materials, en las páginas 122-142 de la edición norteamericana (1994), así como en McCutcheon's Functional Materials, en las páginas 47-56 de la edición internacional (1994), publicadas ambas por MC Publishing Company (McCutcheon Division) de Glen Rock, N. J.

Con respecto a esto, los dispersantes adecuados incluyen, pero no se limitan a, copolímeros de acrilato de injerto. Los ejemplos de agentes dispersantes de copolímero de acrilato de injerto (componente d) son Tersperse 2500 (Huntsman).

45 La expresión "agente antiespumante" o agente o ingrediente "de control de espuma" se entenderá que significa una substancia que se utiliza para reducir la formación de espuma. La formación de espuma puede ser el resultado de la presencia de agentes que inducen espuma como proteínas, gases o materiales nitrogenados. La presencia de espuma es generalmente indeseable ya que la espuma puede interferir con el procesamiento.

50 Los agentes antiespumantes se discuten generalmente en las páginas 430-447 en la Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, tercera edición, volumen 7, publicada en 1979 por John Wiley & Sons, Inc.

Los agentes antiespumantes apropiados (componente e) para los propósitos de la presente invención incluyen, pero no están limitados a agentes antiespumantes basados en silicona, de Wacker, Rhodia o Dow Corning, por ejemplo;

agentes antiespumantes basados en acetileno, tales como los de Air Products, por ejemplo, y ácidos perfluoroalquilfosfónicos y ácidos fosfónicos y sus sales.

5 Los agentes antiespumantes preferidos son aquellos del grupo de los polidimetilsiloxanos lineales que tienen una viscosidad dinámica media, medida a 25°C, en el intervalo de 1.000 a 800 mPa.s, usualmente de 1.200 a 6.000 mPa.s, y que contienen sílice. La sílice incluye ácidos polisilícicos, ácido metasilícico, ácido ortosilícico, gel de sílice, gel de ácido silícico, tierra de diatomeas, SiO₂ precipitado, y similares.

10 Los agentes antiespumantes del grupo de los polidimetilsiloxanos lineales contienen como su cadena principal química un compuesto de la fórmula HO-[Si(CH₃)₂-O]_n-H, en la que los grupos terminales se modifican, por eterificación por ejemplo, o se unen a los grupos -Si(CH₃)₃. Los ejemplos de agentes antiespumantes de este tipo son antiespumante Rhodorsil® 416. Otros agentes antiespumantes apropiados son Rhodorsil® 1824, Antimussol 4459-2 (Clariant, agente antiespumante V4459 (Clariant)), SE Visk y AS EM SE 39 (Wacker).

Particularmente preferido es el polidimetilsiloxano, en el que dos grupos metilo están unidos a cada átomo de silicio para formar (H₃C)[SiO(CH₃)₂]_nSi(CH₃) y simeticona, que es una mezcla de polidimetilsiloxano y sílice.

15 Un ejemplo de un agente antiespumante apropiado es Rhodorsil® 481 y Rhodorsil® 454 (polidimetilsiloxano y silicio) de Rhodia.

Un concentrado de suspensión acuosa según una realización de la invención puede comprender adicionalmente, g) un agente espesante y/o h) un compuesto biocida.

20 Un agente espesante apropiado (componente g) es una hidroxietilcelulosa, un agente gelificante y espesante derivado de la celulosa. Especialmente preferida es la hidroxietilcelulosa tratada en superficie con glioxal. Un espesante apropiado es, por ejemplo, Natrosol® 250 HXR de Hercules-Aqualon.

Los conservantes apropiados (componente h) son compuestos biocidas típicos, siendo un ejemplo Promex Na20S (1,2-bencisotiazolín-3-ona) de Prom Chem, y Acticide® MBS (mezcla de 1,2-benzisotiazol-3(2H)-ona y 2-metil-2H-isotiazol-3-ona, biocida) de Thor.

25 En una realización preferida de la invención, el concentrado de suspensión comprende además g) un agente espesante y/o h) un compuesto biocida en una concentración de hasta el 1%, expresado en peso basado en el peso total de la composición.

En una realización preferida de la invención la molienda continúa hasta que el 50% de las partículas del ingrediente activo, grado técnico, tienen un tamaño de por lo menos 8 µm (D₅₀ > 8 µm), preferentemente por lo menos 10 µm, más preferentemente por lo menos 11 µm.

30 Preferentemente, en este caso por lo menos el 60 % de las partículas de los ingredientes activos (componente a) en la formulación tienen un tamaño de partícula de D₅₀ de por lo menos 7 µm, más preferentemente el 70%, más preferentemente el 80% de las partículas del ingrediente activo tienen un tamaño de partícula de por lo menos 7 µm.

35 En una realización de la invención, el diámetro mediano de las partículas del ingrediente activo es por lo menos 10 µm, preferentemente por lo menos 12 µm, más preferentemente por lo menos 14 µm, más preferentemente alrededor de 15 µm.

En una realización preferida de la invención la viscosidad del concentrado de suspensión está entre 500 y 1.000 mPa.s (cps), preferentemente entre 600 y 900 mPa.s (cps), más preferentemente entre 700 y 800 mPa.s (cps), lo más preferentemente alrededor de 750 mPa.s (cps).

40 Los sistemas de medición de la viscosidad son conocidos por un experto en la técnica. Por ejemplo, la viscosidad se puede medir utilizando un sistema de Brookfield con un husillo 2 a 20 rpm y una temperatura de 20°C.

En una realización preferida de la invención, el concentrado de suspensión comprende, expresado en peso basado en el peso total de la composición:

a) de 45 a 60% de partículas de dodecilguanidina o una de sus sales o ésteres;

b) de 1 a 5% de un compuesto anticongelante,

45 c) de 1 a 5% de un agente humectante,

d) hasta 2% de un agente dispersante,

e) hasta 2% de un agente antiespumante, y

f) el resto agua.

En una realización preferida de la invención, el concentrado de suspensión comprende, expresado en peso basado en el peso total de la composición:

- a) de 50 a 55% de partículas de dodecilguanidina o una de sus sales o ésteres;
- b) 3% de un compuesto anticongelante,
- 5 c) 3% de un agente humectante,
- d) 1% de un agente dispersante,
- e) 1% de un agente antiespumante,
- g) 0,1% de un espesante,
- h) 0,1% de un biocida, y
- 10 f) el resto agua.

Con los concentrados de suspensión de la invención es generalmente posible conseguir un efecto biológico igual o mejor para la misma tasa de aplicación. Debido al tamaño de partícula más grande en comparación con las formulaciones convencionales, la formulación puede ser menos tóxica para los seres humanos.

- 15 Además de esto la formulación de alta concentración de ingredientes activos en los concentrados de suspensión de la invención permite las ventajas asociadas, tales como un nivel inferior de envasado, como resultado de lo cual el coste y la complejidad implicada en la producción, el transporte, y el almacenamiento se simplifican y la preparación de los líquidos de pulverización utilizados en la agricultura se puede gestionar de manera más eficaz como resultado de las cantidades más pequeñas, tal como en el contexto de las operaciones de dispensación y operaciones de mezcla-agitación, por ejemplo.

- 20 Los concentrados de suspensión de la invención adicional y sorprendentemente muestran sobresalientes propiedades dispersantes y estabilizantes después de la dilución adicional con líquidos, preferentemente agua.

Adicionalmente los concentrados de suspensión de la invención producen formulaciones que son estables en el almacenamiento (durante largos períodos de tiempo).

- 25 La invención proporciona adicionalmente composiciones obtenibles a partir del concentrado de suspensión de la invención por dilución con líquidos, preferentemente líquidos acuosos, más preferentemente agua.

- Puede ser ventajoso añadir otros ingredientes activos a las composiciones obtenidas de este modo, preferentemente ingredientes agroquímicos activos (por ejemplo, como compañeros de mezcla en el recipiente en la forma de las formulaciones correspondientes) y/o ingredientes auxiliares y aditivos habituales para la aplicación, siendo los ejemplos aceites autoemulsionantes tales como aceites vegetales o parafinas líquidas y/o fertilizantes. La presente invención proporciona por consiguiente adicionalmente composiciones de este tipo, preferentemente composiciones fungicidas, que se basan en los concentrados de suspensión de la invención.
- 30

En un tercer aspecto, la invención proporciona usos de un concentrado de suspensión de acuerdo con una realización de la invención para el tratamiento de una enfermedad fúngica en cultivos agrícolas.

- 35 En una realización preferida, un concentrado de suspensión según una realización de la invención se utiliza para el tratamiento de la roña en manzanas.

La roña de la manzana, causada por el patógeno fúngico *Venturia inaequalis*, se considera que es la enfermedad individual más importante de la manzana en todo el mundo y una de las más costosas de reprimir.

- 40 En un ensayo de eficacia se comparó el tratamiento de la roña de la manzana con SC de Dodina 544 con SC de Syllit® 400, un producto disponible comercialmente que contiene 400 g/l de dodina, y para varios cultivos el SC de Dodina 544 era substancialmente más eficiente que el SC de Syllit® 400.

En un cuarto aspecto, la invención proporciona un método para el tratamiento de un cultivo agrícola, que comprende la etapa de diluir un concentrado de suspensión acuosa de acuerdo con una realización de la invención, y aplicar al cultivo agrícola una cantidad eficaz del concentrado de suspensión acuosa diluida.

- 45 Por la expresión "cantidad eficaz" tal como se usa aquí se entiende la menor cantidad de ingrediente activo que es necesaria para reprimir la enfermedad fúngica de que se trate.

En una realización preferida, alrededor de 1,25 litros de un concentrado de suspensión acuosa según la invención se disuelven en 400 litros de agua para preparar una composición para el tratamiento de 1 ha.

A pesar del aumento de tamaño de partícula del ingrediente activo, que se cree que es perjudicial para la actividad biológica del líquido de pulverización, una composición según la invención, en particular, SC de dodina 544 (concentrado de suspensión que comprende 544 g/l de dodina), era por lo menos igual de eficaz que el SC de Syllit® 400 (concentrado de suspensión que contiene 400 g/l de dodina).

5 Los concentrados de suspensión de la invención se producen de una manera conocida (véase Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", volumen 7, C. Hanser Verlag Munich, 4ª ed. 1986), tal como por molienda en húmedo de los componentes, por ejemplo, que puede tener lugar en molinos adecuados, como por ejemplo en molinos de bolas, por ejemplo (tales como molinos de bolas discontinuos, por ejemplo, de Drais por ejemplo, o molinos de bolas continuos, de Bachofen, por ejemplo), o en molinos de coloides (tales como molinos coloidales dentados, de Probst+Claasen, por ejemplo).

10 Los concentrados de suspensión descritos en la técnica se preparan típicamente por molienda en húmedo. Por la expresión "molienda en húmedo" se entiende en la presente invención la molienda de los materiales en agua o en otro líquido.

15 El ingrediente activo en forma de partículas se muele típicamente en húmedo hasta que el ingrediente activo alcanza un tamaño de partícula que tiene un diámetro mediano o d_{50} de alrededor de 3 μm . La formulación tiene entonces una viscosidad de alrededor de 1.000 mPa.s (cps).

Inesperadamente, los concentrados de suspensión que contienen partículas de un tamaño de partícula anormalmente alto en comparación con los concentrados de suspensión conocidos en la técnica de dodecilguanidina, eran estables durante períodos prolongados de tiempo.

20 En una realización preferida, un concentrado de suspensión según una realización de la invención será estable en el almacenamiento a una temperatura de 25°C durante un período de por lo menos 6 meses, preferentemente 12 meses, más preferentemente 18 meses, más preferentemente por lo menos 24 meses. En una realización preferida, un concentrado de suspensión de la invención tiene una estabilidad de almacenamiento, de por lo menos un año. La estabilidad de almacenamiento se puede medir por técnicas conocidas por un experto en la técnica.

25 Para obtener una indicación rápida de la estabilidad de almacenamiento prolongado de un producto se puede usar el ensayo acelerado de almacenamiento por calentamiento del método MT 46 del CIPAC. Varios parámetros antes y después del calentamiento se analizan y comparan típicamente para determinar si los productos han cambiado: pH (MT 75.3 del CIPAC), capacidad de vertido (MT 148.1 del CIPAC), suspensibilidad (MT 184 del CIPAC), la espontaneidad de la dispersión (MT 160 del CIPAC), ensayo de tamiz húmedo (MT 185 del CIPAC), espuma persistente (MT 47.2 del CIPAC), la distribución del tamaño de partícula (MT 187 del CIPAC), la estabilidad a baja temperatura (MT 39.3 del CIPAC).

30 Una buena capacidad de vertido del producto demuestra que el usuario puede hacer uso de la cantidad máxima de la preparación y que no queda en el recipiente una cantidad excesiva del material. Un concentrado de suspensión de buena capacidad de vertido tiene un máx.de 5% de residuo y un máx. de 0,25% residuo lavado. En una realización preferida, el concentrado de suspensión tiene un residuo de vertido por debajo de 4% y un residuo de lavado por debajo de 0,5% según se mide después de un almacenamiento durante 14 días a 54°C +/- 2°C según el MT 46.3.1. del CIPAC

35 En un ensayo de tamiz húmedo el residuo que queda en un tamiz se determina después de la dispersión para asegurar que no queda ningún residuo inaceptable que provoca la obstrucción de las boquillas o filtros en el equipo de aplicación. Un buen rendimiento del producto se caracteriza por un máximo de 2% retenido en un tamiz de 75 μm .

40 El contenido de ingrediente activo se puede medir por métodos analíticos conocidos por un experto en la técnica. El contenido de dodina, por ejemplo, se puede determinar por una HPLC de fase inversa usando una columna ODS-2 de 250 x 4,6 mm, (por ejemplo Inertsil 5 ODS-2, 5 μm de tamaño de partícula o equivalente) con fase móvil compuesta de acetonitrilo y agua con ácido heptanosulfónico 0,005M a un pH de 3,5 (H_3PO_4) y detección UV a 200 nm. La cuantificación se realiza mediante estandarización externa.

En una realización preferida de un método de la invención, se suspendieron por encima de 450 g, preferentemente por encima de 500 g de dodecilguanidina o una de sus sales o ésteres, expresados por litro de concentrado.

50 En una realización preferida de un método de la invención se suspende en la composición por lo menos 500 g/l de dodecilguanidina o una de sus sales o ésteres, expresados por litro del concentrado.

En una realización preferida de un método de la invención, el método comprende adicionalmente la etapa de adición de un espesante al concentrado de suspensión en una cantidad para obtener una viscosidad entre 500 y 1.000 mPa.s (cps), preferentemente alrededor de 750 mPa.s (cps).

55 La invención se describe adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitativos que ilustran adicionalmente la invención, y no se pretende, ni se debe interpretar que limitan el alcance de la invención.

La presente invención se describirá ahora con más detalle, refiriéndonos a los ejemplos que no son limitativos.

Se supone que la presente invención no está restringida a ninguna forma de realización descrita previamente y que algunas modificaciones se pueden añadir al ejemplo presentado de fabricación sin reevaluación de las reivindicaciones adjuntas. Por ejemplo, la presente invención se ha descrito haciendo referencia a acetato de dodecilguanidina, pero está claro que la invención se puede aplicar a sales de dodecilguanidina, por ejemplo, o a mezclas de acetato de dodecilguanidina con otros ingredientes activos.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de SC de dodina 544

Se cargó agua en un recipiente. Los aditivos de formulación, en particular propilenglicol (agente anticongelante), alquilamina etoxilado (agente humectante), polímero de injerto acrílico (agente dispersante), aceite de silicona (agente antiespumante), y 1,2-bencisotiazolin-3-ona (conservante) se añadieron según la receta presentada en la Tabla 1. El ingrediente activo molido se suspendió en la mezcla acuosa. Se añadió hidroxietilcelulosa (espesante) hasta que se obtiene una viscosidad de alrededor de 750 mPa.s (cps), medida con un sistema Brookfield usando un husillo 2 a 20 rpm y 20°C. La distribución de tamaño de partícula de la mezcla se midió usando un analizador de partículas. Los datos para la SC de dodina 544 eran los siguientes: media 11,08 µm, desviación estándar 9,105 µm, mediana 7,837 µm, varianza 81,27 µm², C.V. 81,3%, Moda 5,354 µm, <10%: 2,634 µm, <25%: 4,551 µm, <50%: 7,837 µm, <75%: 15,22 µm, <90%: 24,09 µm.

Tabla 1: SC de Dodina 544

Ingredientes	Contenido (g/l a 20°C)	Función
Dodina (técnica, 98% de pureza)	555,1	Substancia activa
(Dodina, pura)	(544)	
Agua	383,9	Disolvente
Propilenglicol	30,0	Anticongelante
Alquilamina etoxilada	30,0	Agente humectante
Polímero de injerto acrílico	10,0	Agente dispersante
Aceite de silicona	10,0	Agente antiespumante
Hidroxietilcelulosa	1,0	Espesante
1,2-benzisotiazolin-3-ona	1,0	Biocida
Total	1.021 g/l	

Ejemplo 2: Estabilidad de almacenamiento de SC de dodina 544

Un ensayo de estabilidad de almacenamiento acelerado, según el método MT 46 del CIPAC se efectuó en muestras obtenidas del producto descrito en el Ejemplo 1. Los resultados obtenidos para un conjunto de parámetros se listan en la Tabla 2. Como se puede ver de los resultados, el concentrado de suspensión según una realización de la invención, permanecía estable.

Ejemplo 3: Datos de eficacia para SC de dodina 544

Breve descripción del experimento

Se aplicaron fungicidas con un nebulizador desde el final de marzo de 2010 hasta mediados de junio de 2010. La disposición de los experimentos era un diseño de bloques al azar con 12 tratamientos y cuatro réplicas. Las evaluaciones se efectuaron según la guía EPPO PP 1/152(3) Diseño y análisis de los ensayos de evaluación de eficacia, evaluación de la fitotoxicidad PP 1/135(3), PP 1/181(3) Realización y publicación de los ensayos de evaluación de la eficacia que incluyen GEP, PP 1/5(3) Venturia inaequalis and V. pyrina, CEB 14 roñas de peras y manzanas; en infecciones de raíces, frutos y hojas. Las nuevas formulaciones fungicidas se compararon con los estándares y un tratamiento de control.

Tabla 2: Estabilidad de almacenamiento de la suspensión acuosa concentrada obtenida en el ejemplo 2.

Parámetro de ensayo	Muestra inicial	Muestra almacenada 14 días a 54°C
Aspecto		
-estado físico	Líquido	líquido
-opacidad	Opaco	opaco
-color	Blanco	blanco
pH	5,97	5,94
Viscosidad (mPa.s (cps), 20°C)	810	820
Espuma persistente (después de 1 min – 1% -cP D – 30°C)	<50 ml	<50 ml
d ₅₀ -d ₉₀	8,94-29	10,8-34,9
Tamiz húmedo		
-retenido en 315 µm	No medido	No medido
-retenido en 150 µm	0,009%	0,008%
-retenido en 40 µm	0,290%	0,307%
Contenido de ingrediente activo		
% peso/peso	53,6	53,4
g/l	547,5	545,7

Huerto y equipo

- 5 El experimento se efectuó en un sitio de ensayo en Grecia. El sitio de ensayo es un huerto con cultivos de manzana (*Malus doméstica*, variedad Pink lady). Los tratamientos se aplicaron con un nebulizador, a una velocidad respecto al suelo de 0,18 km/h. Esto dio como resultado un volumen de pulverización de 1.000 l/ha.

Tratamientos

Se aplicaron los siguientes fungicidas:

- | | | | |
|-------|-------------------|---------------|--------------------------------|
| 1. | sin tratar | | |
| 10 2. | SC de dodina 544 | 0,125 l/100 l | 680 g de ingrediente activo/ha |
| 3. | SC de Syllit® 400 | 0,170 l/100 l | 680 g de ingrediente activo/ha |

Resultados

- 15 Los resultados preliminares se presentan en la Tabla 3. En esta tabla de medias, las medias seguidas de la misma letra no difieren significativamente (P= 0,05, Student-Newman-Keuls). De los resultados se puede concluir que la formulación de SC de Dodina 544 reprime la roña en manzanas por lo menos igualmente bien e incluso mejor que el SC de Syllit® 400.

Tabla 3: resultados del ensayo de campo

de la parte	Hoja	Hoja	Hoja	Hoja	Hoja	Hoja
	9	13	15	6	10	14
Tipo de puntuación	Incendencia de la plaga	Incendencia de la plaga	Incendencia de la plaga	Severidad de la plaga	Severidad de la plaga	Severidad de la plaga
Tratamiento						
1	0,00 c	0,00 e	100,00 a	0,54 a	4,49 a	6,41 a
2	100,00 a	53,75 bcd	92,50	0,00 b	0,46 bc	2,10 b
3	100,00 a	48,75 bcd	88,75 ab	0,00 b	0,58 b	2,08 b

de la parte	Hoja	Hoja	Hoja	Hoja	Hoja	Hoja
	7	11	17	8	12	16
Tipo de puntuación	Incendencia de la plaga	Incendencia de la plaga	Incendencia de la plaga	Severidad de la plaga	Severidad de la plaga	Severidad de la plaga
Tratamiento						
1	51,25 a	100,00 a	0,00 c	0,00 c	0,00 d	0,00 d
2	0,00 b	46,25 bcd	7,50 bc	100,00 a	89,70 bc	66,69 bc
3	0,00 b	51,25 bcd	11,25 bc	100,00 a	87,43 bc	67,24 bc

5

Ejemplo 4:

Se prepararon varias formulaciones de SC de dodina 600 según las composiciones representadas en la Tabla 4. El tamaño medio de partícula d_{50} (μm) se representa en función de la viscosidad de la composición, como se muestra en la Figura 2. De la Figura 2 se puede ver que la viscosidad se incrementa gradualmente de alrededor de 1.500 mPa.s a por encima de 3.000 mPa.s para un tamaño medio de partícula de 4 y menor. Tal viscosidad es indeseable ya que la formulación se vuelve muy viscosa, de este modo difícil de manejar. Preferentemente, la viscosidad de una formulación de SC está comprendida entre 550 mPa.s y 1.050 mPa.s, más preferentemente alrededor de 800 mPa.s. Este valor se obtiene para tamaño medio de partícula de 7 μm .

10

Tabla 4: Preparación de formulaciones de SC de dodina 600

	g/l	g/l	g/l	g/10 l	Pesada	% peso/peso
Agua	303,5	303,5	303,5	3.035	3.037,70	29,7
Rhodosil 454 AM	10	10,0	10,0	100	100,00	1,0
Tersperse 2500	10	10,0	10,0	100	100,00	1,0
Dodina 96,5%	635	635,0	635,0	6.350	6.376,30	62,4
Rhodameen RAM7/PPG	60	60,0	60,0	600	600,10	5,9
Natrosol 250 HXR	1	1,0	1,0	10	/	
Promex Na2OS	1,5	1,5	1,5	15	/	
	1021,00	1.021	1.021	10.210	10.214,1	100,0

15

Ejemplo 5: SC de dodina 544 – Estabilidad de almacenamiento, capacidad de vertido/enjuagabilidad

Se preparó una formulación SC de dodina 544 según una realización de la invención. Contenía alrededor de 54% peso/peso de dodina y 4% de un agente no iónico humectante/dispersante.

5 Sus parámetros quimicofísicos se ensayaron según métodos de ensayo conocidos por un experto. Los resultados se proporcionan en la Tabla 5. La distribución de tamaño de partícula se proporciona en las Figs. 3 y 4.

De los resultados se puede ver que el contenido de ingrediente activo de las muestras medidas después de un ensayo de estabilidad de almacenamiento acelerado, en el que las muestras se almacenaron durante 14 días a 54°C, o después del almacenamiento a temperatura ambiente durante 1 año, permanece estable. Esto indica que no ha tenido lugar degradación.

10 Tabla 5: Estabilidad de almacenamiento de las suspensiones acuosas concentradas del Ejemplo 5

Parámetro de ensayo	Muestra inicial	Muestra almacenada 14 días a 54°C (MT 46.3.1 del CIPAC)	Estabilidad de almacenamiento 1 año (Cropfile N° 17)
Contenido de ingrediente activo			
% peso/peso	53,58 ± 0,20	53,58 ± 0,62	54,20 ± 0,87
g/l	551,2 ± 2,0	551,1 ± 6,5	557,6 ± 8,9
Aspecto (visual)			
-estado físico	líquido	líquido	líquido
-opacidad	opaco	opaco	opaco
-color	blanco	blanco	blanco
d ₅₀	7,940 µm	9,663 µm	7,434 µm
Ensayo de tamiz húmedo (material retenido en un tamiz de ensayo de 75 µm, MT 185 del CIPAC)	0,076% peso/peso	0,0241% peso/peso	0,060% peso/peso
Capacidad de vertido / lavabilidad (MT 148 del CIPAC)	3,29%	3,52%	
Residuo vertido	0,12%	0,16%	
Residuo lavado			

15 De los resultados del ensayo de tamiz húmedo y el ensayo de capacidad de vertido/lavabilidad está claro que aunque las partículas del anterior tamaño de partícula están presentes comparado con las formulaciones de dodina de la técnica anterior, se mantiene la estabilidad incluso hasta un año. Esto se subraya por los valores que no muestran prácticamente cambio durante este largo periodo de tiempo. Como se puede ver de los datos de estabilidad de almacenamiento acelerado, la estabilidad no fue comprometida por un incremento del tamaño de partícula de 7,9 µm inicialmente a 9,7 µm después de 14 días a 54°C ± 2°C en un ensayo en botella de vidrio cerrada según el MT 46.3.1. del CIPAC

20 Esta estabilidad de la formulación de dodina muy concentrada se observó también después de 7 días a 0°C±2°C en un ensayo de botella de vidrio cerrada según el MT 46.3. del CIPAC

Ejemplo 6: SC de dodina 600 – tamaño de partícula, viscosidad, estabilidad de almacenamiento

25 Se prepararon varias formulaciones de SC de dodina 600, como se presenta en la Tabla 6. Diferían en el tamaño de las partículas del ingrediente activo de dodina. Estas se obtuvieron usando un molino convencional. El tamaño medio de partícula variaba entre 2 y 27 µm, como se mide usando difracción de láser. La viscosidad de las formulaciones obtenidas se midió usando un viscosímetro Brookfield, un husillo 20, 20 revoluciones por minuto, y una temperatura de 20°C.

Los resultados de las medidas de viscosidad se representaron frente al tamaño medio de partícula del ingrediente

activo de dodina en la formulación, como se representa en la Figura 5. Como se puede ver en esta figura, la viscosidad era alta para partículas por debajo de 5 μm , en particular 1.370-3.350 cPs. Inesperadamente, la viscosidad mejoró drásticamente para mayores tamaños de partícula. Los puntos de los datos representados mostraban una viscosidad de 420-180 cPs para un tamaño de partícula que variaba de 8,2 μm a 26,74 μm , como se detalla en la Tabla 6.

Las fracciones de muestra de las formulaciones de SC 600 se almacenaron durante 14 días a 54°C. Esto representa un ensayo acelerado de estabilidad de almacenamiento. Se efectuó una evaluación con respecto a su aspecto para concluir en la estabilidad de almacenamiento de los productos. Los resultados se resumen en la Tabla 7.

Por inspección visual de las muestras se observó un líquido con una capa transparente en la parte superior. Esta capa variaba de 1% a 38% aumentando el tamaño de partícula d_{50} de 3,2 μm a 26,74 μm . Para la muestra con el menor tamaño de partícula de 3,2 μm , no se observó sedimento sobre el fondo del recipiente de muestra. Para las muestras de d_{50} entre 3,5 y 19,26 μm se observó una pequeña cantidad de sedimentos sobre el fondo. Sin embargo, la muestra se volvió homogénea después de agitar. Para la muestra con d_{50} de 26,4 μm , se observó sedimento duro sobre el fondo que no se podía homogeneizar con agitación. Ocurrió el enlodamiento (claying) de sedimento de partículas.

Concluimos de este experimento que para una formulación de SC de dodina 600, una formulación con un tamaño de partícula d_{50} menor de 5 μm tenía una viscosidad por encima de alrededor de 1.500 cPs, que era difícil de manejar. El incremento del tamaño de partícula de la dodina por encima de 5 μm condujo a una viscosidad trabajable. La formulación con un tamaño de partícula d_{50} mayor de 20 μm no era estable. Apareció un sedimento demasiado duro (costra). La formación de sedimento no era reversible.

Las formulaciones muy concentradas con un tamaño de partícula d_{50} de dodina por encima de 5 μm y por debajo de 20 μm proporcionaron productos de almacenamiento estable con viscosidad trabajable.

Tabla 6: Tamaño de partícula y viscosidad de formulaciones de SC de dodina 600 recién preparadas.

Viscosidad (cPs)	D_{50} (μm)
180	26,74
300	19,26
340	13,7
440	10,51
420	8,2
1.370	5,0
1.660	3,8
1.930	3,5
2.500	3,1
3.350	2,3

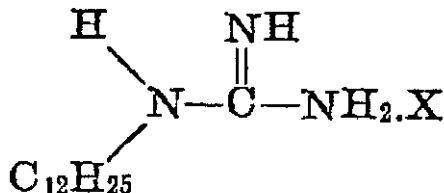
Tabla 7: Tamaño de partícula y aspecto visual después de un ensayo acelerado de estabilidad de almacenamiento de 14 días a 54°C.

D ₅₀ (µm)	Aspecto
26,74	Líquido con 38% de una capa transparente sobre la parte superior y un sedimento duro en el fondo (enlodamiento). No homogéneo después de agitar.
19,26	Líquido con 10% de una capa transparente sobre la parte superior y un pequeño sedimento en el fondo (enlodamiento). Homogéneo después de agitar.
13,7	Líquido con 5% de una capa transparente sobre la parte superior y un pequeño sedimento en el fondo (enlodamiento). Homogéneo después de agitar.
10,51	Líquido con 2% de una capa transparente sobre la parte superior y un pequeño sedimento en el fondo (enlodamiento). Homogéneo después de agitar.
8,2	Líquido con 2% de una capa transparente sobre la parte superior y un pequeño sedimento en el fondo (enlodamiento). Homogéneo después de agitar.
4,62	Líquido con 1% de una capa transparente sobre la parte superior y un pequeño sedimento en el fondo (enlodamiento). Homogéneo después de agitar.
3,9	Líquido con 1% de una capa transparente sobre la parte superior y un pequeño sedimento en el fondo (enlodamiento). Homogéneo después de agitar.
3,5	Líquido con 1% de una capa transparente sobre la parte superior y un pequeño sedimento en el fondo (enlodamiento). Homogéneo después de agitar.
3,2	Líquido con 1% de una capa transparente sobre la parte superior y sin sedimento en el fondo (enlodamiento).

REIVINDICACIONES

1. Una composición de concentrado de suspensión que comprende, expresado en peso basado en el peso total de la composición:

- 5 a) de 40 a 80% de partículas de dodecilguanidina o una sal de ácido de dodecilguanidina de la estructura (1),



(1)

en la que X representa un resto ácido de un ácido monocarboxílico, ácido dicarboxílico o un ácido mineral,

b) de 0 a 10% de un compuesto anticongelante,

c) de 1 a 10% de un agente humectante y/o

- 10 d) un agente dispersante,

e) de 0 a 5% de un agente antiespumante,

f) el resto agua,

caracterizada por que, el diámetro mediano de las partículas (d_{50}) es por lo menos 7 μm y está por debajo de 20 μm

- 15 2. Un concentrado de suspensión según la reivindicación 1, que comprende acetato de dodecilguanidina (dodina).

3. Un concentrado de suspensión según cualquiera de las reivindicaciones previas 1 a 2, con una viscosidad entre 500 y 1.000 mPa.s (cps), como se mide con un viscosímetro Brookfield usando un husillo 2, 20 rpm y 20°C.

4. Un concentrado de suspensión según cualquiera de las reivindicaciones previas 1 a 3, que comprende expresado en peso basado en el peso total de la composición:

- 20 a) de 45 a 60% de partículas de dodecilguanidina o una sal de ácido de dodecilguanidina de la estructura (1), en la que X representa un resto ácido de un ácido monocarboxílico, ácido dicarboxílico o un ácido mineral,

b) de 1 a 5% de un compuesto anticongelante,

c) de 1 a 5% de un agente humectante,

d) hasta 2% de un agente dispersante,

- 25 e) hasta 2% de un agente antiespumante, y

f) el resto agua.

5. Un concentrado de suspensión según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 previas, que comprende adicionalmente un agente espesante y/o un compuesto biocida en una concentración de hasta 1%, expresado en peso basado en el peso total de la composición.

- 30 6. Un concentrado de suspensión según cualquiera de las reivindicaciones previas 1 a 5, que comprende expresado en peso basado en el peso total de la composición:

a) de 50 a 55% de partículas de dodecilguanidina o una sal de ácido de dodecilguanidina de la estructura (1), en la que X representa un resto ácido de un ácido monocarboxílico, ácido dicarboxílico o un ácido mineral,

b) 3% de un compuesto anticongelante,

- 35 c) 3% de un agente humectante,

d) 1% de un agente dispersante,

- e) 1% de un agente antiespumante,
 - g) 0,1% de un espesante,
 - h) 0,1% de un biocida, y
 - f) el resto agua.
- 5 7. Un concentrado de suspensión según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 a 6, en el que el compuesto anticongelante se selecciona de la lista de propilenglicol, urea, glicerol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol y tripropilenglicol.
8. Un concentrado de suspensión según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 a 7, en el que el agente antiespumante es un aceite de silicona, ácido perfluoroalquilfosfínico o una de sus sales.
- 10 9. Un concentrado de suspensión según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 a 8, en el que el agente humectante se selecciona de la lista de etoxilatos de alquilamina, copolímeros de injerto de acrilato, etoxilatos de alquilfenol, etoxilatos de alcohol, y etoxilatos de tristirilfenol.
10. Un concentrado de suspensión según la reivindicación 9, en el que el agente humectante es copolímeros de injerto de acrilato y en el que la relación de agente humectante a partículas, está entre 1/8 y 1/80.
- 15 11. Un concentrado de suspensión según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, que comprende 600 g/l de dodina, 4% de agente humectante/dispersante no iónico, y el tamaño de partícula d_{50} de la dodina está entre 8 μm -20 μm .
12. El uso de un concentrado de suspensión según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 a 11, para el tratamiento de una enfermedad fúngica en cultivos o plantas ornamentales.
- 20 13. El uso según la reivindicación 12, para el tratamiento de la roña en manzanas.
14. El uso de una composición según la reivindicación 12 o 13, para el tratamiento de la roña en manzanas.

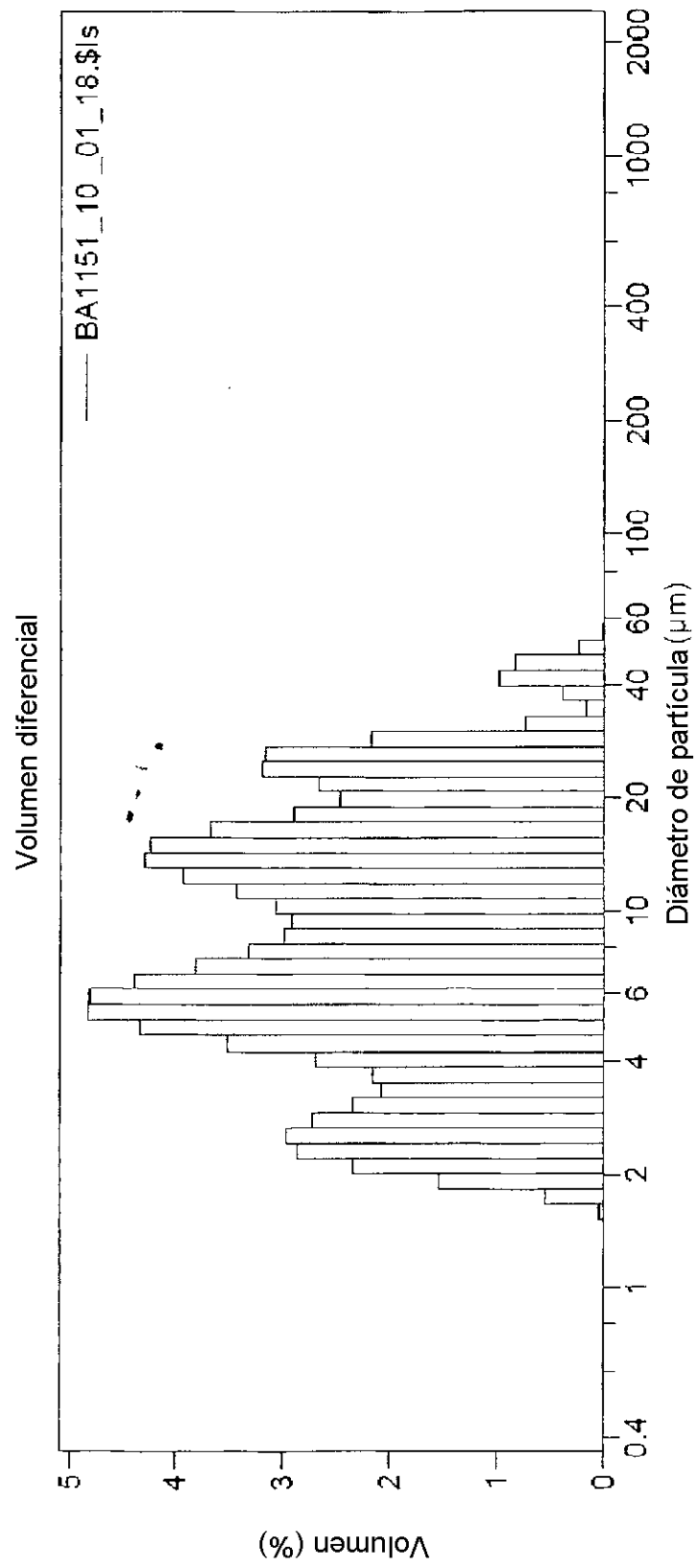


FIG. 1

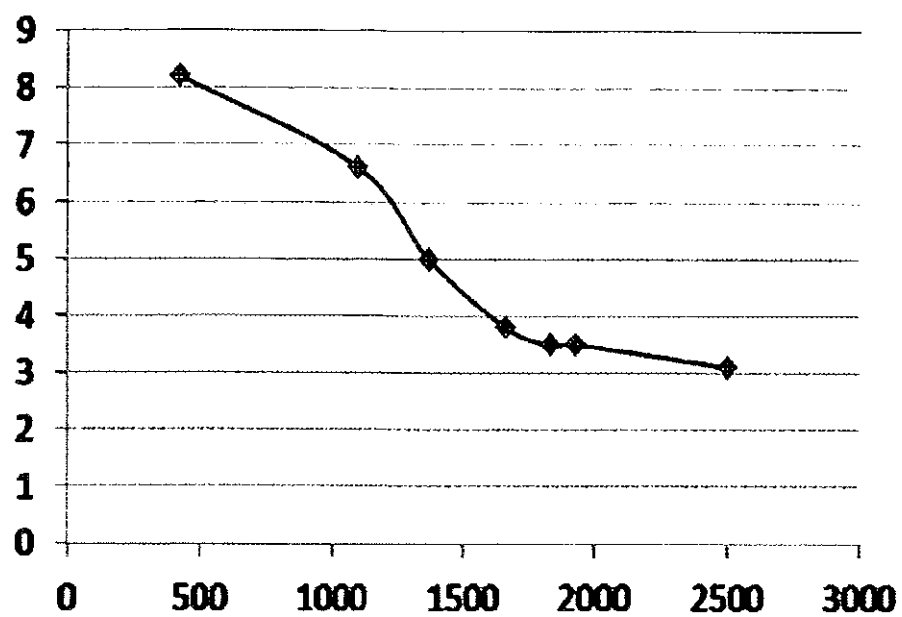


FIG. 2

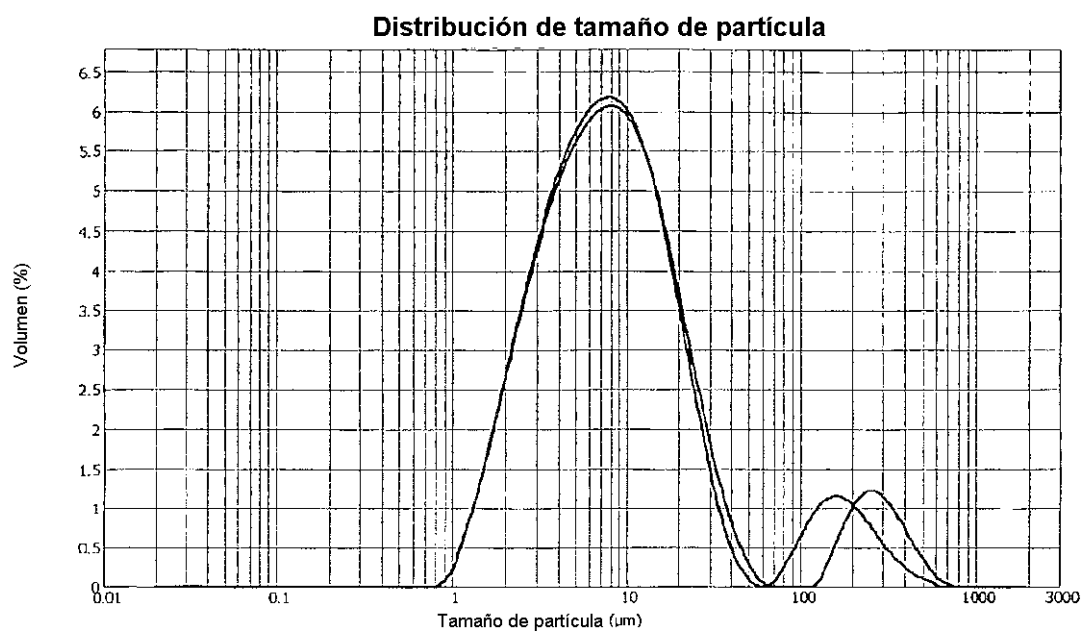


FIG. 3

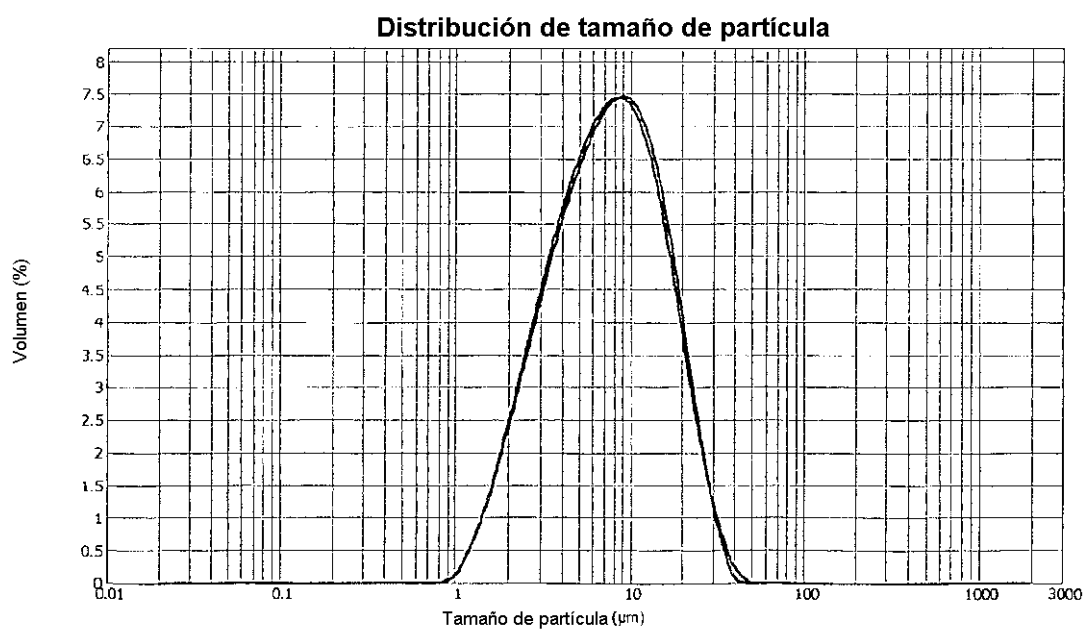


FIG. 4

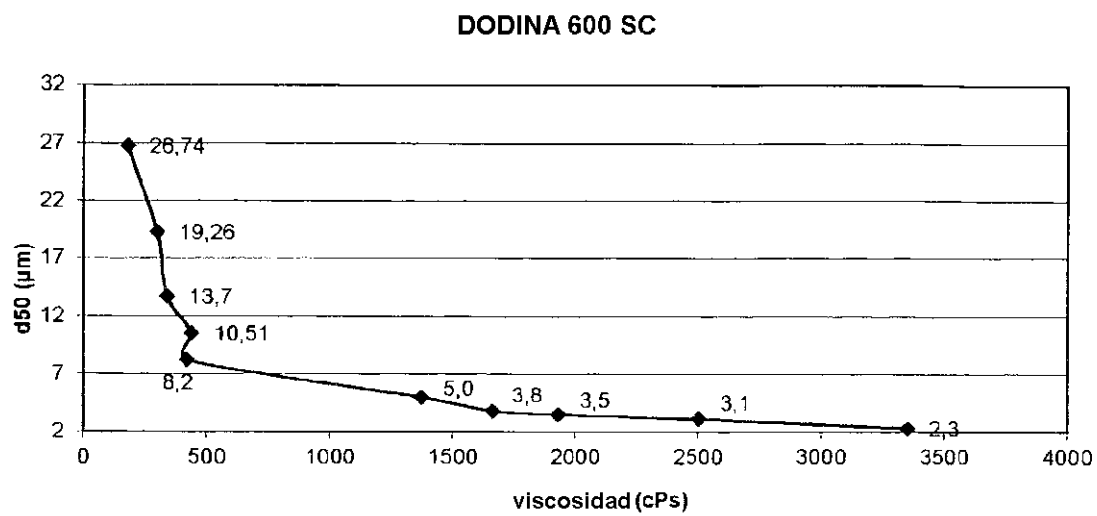


FIG. 5