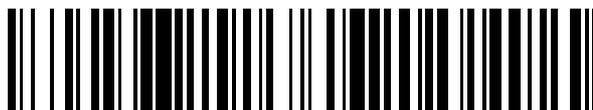


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 470 642**

51 Int. Cl.:

A01N 53/14 (2006.01)

A01N 25/04 (2006.01)

A01P 7/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.02.2009 E 09712211 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.04.2014 EP 2259684**

54 Título: **Suspensión de insecticida o de pesticida líquido o céreo**

30 Prioridad:

18.02.2008 BE 200800093

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

24.06.2014

73 Titular/es:

**AGRIPHAR (100.0%)
Rue de Renory 26/1
4102 Seraing (Ougrée), BE**

72 Inventor/es:

PIROTTE, ALAN

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 470 642 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

Suspensión de insecticida o de pesticida líquido o céreo

La presente invención se refiere a una composición líquida que comprende un compuesto insecticida o pesticida.

5 Se sabe que dichas composiciones líquidas son composiciones líquidas concentradas para diluir, tales como un concentrado emulsionable, una suspensión concentrada, un concentrado soluble o también suspensiones de cápsulas.

10 Los concentrados emulsionables son disoluciones orgánicas de un compuesto insecticida que se deben diluir en una fase acuosa para formar una emulsión. Tienen la ventaja de permitir una puesta en suspensión fácil, un buen comportamiento en suspensión, una buena penetración del producto en el vegetal o el insecto diana y una buena eficacia. No desprenden polvo y son fáciles de diluir. Sin embargo, los concentrados emulsionables comprenden generalmente disolventes inflamables y/o aromáticos, lo que hace que sean más tóxicos y difíciles de depositar. Además, su sensibilidad en frío es relativamente elevada.

15 Las suspensiones concentradas comprenden un compuesto pesticida o insecticida sólido en suspensión en una fase líquida, preferentemente en agua. Son fáciles de manipular durante la dilución, presentan una buena eficacia biológica que está unida a un tamaño de partículas pequeño y son ininflamables, en lo que se refiere a las suspensiones acuosas. Las suspensiones concentradas son menos fitotóxicas que los concentrados emulsionables y no producen polvo.

20 Desgraciadamente, las suspensiones concentradas no se pueden elaborar para todos los tipos de pesticidas y necesitan que el pesticida tenga una solubilidad pequeña en el agua, una gran estabilidad en agua y un punto de fusión, de forma general, superior a 60°C.

Los concentrados solubles son, por su parte, fáciles de manipular y fácilmente compatibles, pero necesitan que el compuesto pesticida sea soluble en una fase acuosa.

25 Las suspensiones de cápsulas permiten una liberación retardada del material activo y, por lo tanto, permiten obtener una eficacia más larga. Las suspensiones de cápsulas presentan las ventajas de la formulación líquida y no producen polvo.

Además, las suspensiones de cápsulas permiten dosis y una cadencia de tratamientos reducidos, a la vez que disminuyen el riesgo de toxicidad así como la volatilidad. Desgraciadamente, estas suspensiones de cápsulas son mucho más caras.

30 Además de los líquidos concentrados para diluir, se conocen además composiciones sólidas (concentradas) para diluir, tal como los polvos humidificables, gránulos dispersables en agua o también composiciones sólidas (granuladas y en polvo) listas para el uso (para espolvoreado) en las que el compuesto pesticida o insecticida está en forma sólida o adsorbida sobre un sólido.

35 El polvo humidificable presenta numerosas ventajas como resistencia a las heladas, un almacenamiento fácil, una alta tolerancia por las plantas, un riesgo de inflamabilidad reducido, así como el hecho de que el producto es concentrado. Desgraciadamente, dicha composición de polvo humidificable produce una cantidad importante de polvo y es necesario manipularlo para una dosificación ponderal.

Los gránulos dispersables en el agua presentan las mismas características que el polvo humidificable pero no generan prácticamente más polvo durante la manipulación. Sin embargo, son mucho más caros que los polvos humidificables.

40 Los sólidos listos para su uso presentan la ventaja de la autonomía de esparcimiento y no necesitan agua. Sin embargo, estos productos son poco concentrados y, por lo tanto, el transporte es particularmente costoso.

La presente invención se refiere a pesticidas o insecticidas líquidos o céreos a temperatura ambiente.

Actualmente se conoce la elaboración de disoluciones a base de pesticidas o insecticidas líquidos o céreos (dilución del pesticida/insecticida líquido o céreo en un disolvente generalmente aromático).

45 Desgraciadamente, dichas disoluciones, una vez diluidas y aplicadas sobre la zona que se va a tratar, pueden ser absorbidas rápidamente por los soportes sobre todo si el soporte presenta una gran porosidad. Por ejemplo, en comparación con la hoja de un árbol, el agua penetrará más rápido en un muro de hormigón o en láminas de madera.

50 Por lo tanto, la aplicación del compuesto pesticida o insecticida debe renovarse más rápidamente, lo que agrava el factor de impacto sobre el medioambiente y aumenta el coste para obtener un tratamiento eficaz.

La preparación de composiciones sólidas a partir de sustancias líquidas o ceras adsorbiéndolas sobre un silicato hidratado o sobre una sílice amorfa es conocida.

5 Desgraciadamente, cuando las composiciones sólidas se disuelven en agua para obtener una suspensión concentrada de compuesto insecticida o pesticida líquido o céreo, presentan una estabilidad muy pequeña. En efecto, se ha demostrado que cuando los silicatos hidratados o la sílice amorfa se ponían en contacto con agua, el material activo entraba en competición con el agua y se desorbía progresivamente del soporte sólido para formar gotitas aceitosas que se sedimentaban y/o cristales de pesticida de un tamaño superior a 150 μm .

10 Por lo tanto, una vez que se suspensión concentrada se diluye en agua, lo que es necesario para la aplicación sobre la zona que se quiere tratar, su eficacia observada disminuye puesto que bien los compuestos insecticidas o pesticidas están en forma de gotitas líquidas que pueden penetrar en el soporte o bien los compuestos insecticidas o pesticidas están en forma de cristales de un tamaño superior a 150 μm y terminan taponando las boquillas de pulverización.

15 Igualmente se conoce por el documento EP 0029626 una composición piretroide líquida o cérica a temperatura ambiente emulsionada con un agente emulsionante antes de formar una suspensión del compuesto insecticida/pesticida emulsionado con un vehículo, agua y un agente de dispersión. Esta suspensión así formada debe ser triturada para obtener un tamaño de partícula y se debe añadir un agente estructurante.

Según el documento EP 0029626, el vehículo o el agente estructurante pueden ser, por ejemplo, una arcilla del grupo de la montmorillonita, la caolinita, la attapulgita, la bentonita o el talco, una tierra diatomea o carbonato de calcio.

20 La suspensión según el documento EP 0029626 comprende por lo tanto una primera cantidad de piretroide emulsionado adsorbida sobre un vehículo y una segunda cantidad de piretroide emulsionado en la fase acuosa.

La primera cantidad de piretroide se desorbe progresivamente ya que los vehículos mencionados son hidrófilos y presentan por lo tanto una afinidad superior por la fase acuosa que por el piretroide emulsionado (hidrófobo).

25 En tales casos, cuando la suspensión del vehículo que contiene igualmente gotitas finas emulsionadas de piretroide se aplica sobre una zona que se quiere tratar, las partículas sólidas en suspensión (que no contienen material activo) quedan sobre las superficies de la zona que se quiere tratar, pero el material activo emulsionado penetra fácilmente en las superficies porosas disminuyendo por lo tanto la eficacia de la suspensión puesto que la sustancia activa ha penetrado y ya no entra en contacto con el parásito contra el que se aplica el tratamiento.

30 Un objetivo según la invención es procurar una suspensión concentrada de un compuesto pesticida líquido o céreo a temperatura ambiente, estable durante un mínimo de 2 años a temperatura ambiente en un clima templado y que presente una eficacia similar al polvo, por ejemplo al polvo humidificable, por la presencia de partículas depositadas sobre la zona que se quiere tratar que permanecen un tiempo más largo que si se hubiera aplicado un líquido sin la presencia de polvo.

35 Con este fin, se prevé según la invención una composición líquida tal como se ha mencionado al principio en la que dicho compuesto insecticida o pesticida es adsorbido sobre un silicato calcinado, estando dicho compuesto insecticida o pesticida así adsorbido en suspensión en una fase acuosa en dicha composición líquida. Por lo tanto, es posible según la invención formar una suspensión concentrada que presenta un efecto insecticida real siendo a la vez estable a lo largo del tiempo y menos contaminante que una disolución en un disolvente generalmente aromático.

40 Por lo tanto, era adecuado realizar una suspensión concentrada de compuesto insecticida o pesticida según la invención en el agua para disminuir de forma importante el factor contaminante aumentando la eficacia hasta la eficacia de un polvo.

45 La invención se refiere por lo tanto a suspensiones concentradas de compuesto insecticida o pesticida en las que las partículas sólidas, sobre las que se adsorbe el compuesto insecticida o pesticida, están muy mayoritariamente en suspensión en una fase líquida. No obstante, una pequeña parte de compuesto insecticida o pesticida puede estar eventualmente emulsionada en la fase líquida. Dichas suspensiones concentradas se denominan a veces suspoemulsión y en ningún caso se deben relacionar con emulsiones de material activo en las que se añaden las partículas sólidas y en las que no se adsorbe o se adsorbe muy poco material activo.

50 El uso de un silicato calcinado ha demostrado de forma sorprendente que la suspensión concentrada obtenida era estable puesto que dicho silicato calcinado presenta una afinidad elevada por los compuestos insecticidas o pesticidas. Particularmente, dicho compuesto insecticida o pesticida líquido o céreo es un compuesto piretrinoide o un pelitre natural.

55 En efecto, dicho silicato calcinado contiene una cantidad muy reducida de moléculas de agua, lo que aumenta sus capacidades de adsorción. Además, la calcinación modifica la estructura de la carga mineral (en plaquetas para los aluminosilicatos) en una estructura abierta aumentando de forma importante su superficie específica.

- Además, y contrariamente a lo que se habría imaginado, dicho silicato calcinado que contiene una cantidad reducida de agua presenta un carácter hidrófilo atenuado y, por lo tanto, de forma sorprendente, su afinidad con respecto al pesticida o insecticida líquido o céreo insoluble en agua, y por lo tanto hidrófobo, aumenta haciendo que la composición según la invención sea increíblemente estable (a pesar del hecho de que el silicato calcinado contiene una cantidad muy reducida de agua con respecto al silicato no calcinado).
- Por lo tanto, en la composición según la invención, el silicato calcinado puede adsorber más compuesto pesticida o insecticida, líquido o céreo a temperatura ambiente y la composición sigue siendo estable a lo largo del tiempo.
- Ventajosamente, dicho compuesto piretrinoide se elige entre el grupo de la permetrina, la cipermetrina, la zetacipermetrina, el fenvalerato, la ciflutrina, la cihalotrina y otros análogos líquidos o céreos, así como sus mezclas, sus derivados y sus isómeros.
- Los compuestos insecticidas o pesticidas ventajosamente formulados en la composición según la invención figuran entre los que tienen una eficacia elevada y un espectro de acción amplio.
- En un modo de realización ventajoso, dicho silicato calcinado presenta un d_{50} comprendido en un intervalo que va de 0,1 a 50, preferentemente de 1 a 35, más preferentemente de 1 a 15 y de forma más preferente de 5 μm .
- En efecto, es ventajoso que las partículas de silicato calcinado presenten un diámetro medio relativamente pequeño con el fin de que las partículas de compuesto piretrinoide adsorbidas sobre el silicato calcinado puedan estar repartidas de forma homogénea en la suspensión (puesta en suspensión facilitada) y estén igualmente extendidas sobre la zona que se quiere tratar de forma óptima (granulometría fina).
- En particular, el silicato calcinado según la invención se elige entre el grupo constituido por los aluminosilicatos calcinados, silicatos de magnesio calcinados, aluminosilicatos de magnesio calcinados, sus derivados y sus mezclas.
- En un modo de realización ventajoso, dicha composición según la invención comprende igualmente uno o varios tensioactivos elegidos entre el grupo constituido por los tensioactivos iónicos y los tensioactivos no iónicos, tales como los alcoxilatos de alquilfenol (Berol 02), los alcoxilatos de alcohol (por ejemplo el Tensiofix DB08, el Tensiofix 96DB10, Tergitol XD), los ésteres de fosfato (por ejemplo Tensiofix XA265), los éteres de fosfato (Rhodafac MB), los alquilpoliglucósidos (Glucopn 650), los ésteres de sacarosa (Sistema SP), metoxipolietilenglicoles (Carbowax MEPG), los sulfatos de alcohol grasos (Empicol LX), los sulfatos de alcoholes grasos eterados (Empicol ESB), los etoxilatos de tristirilfenol (Soprophor FL), policondensado de sulfonato de naftaleno formaldehído (Morwett D425), las sales de lignosulfonato, los policarboxilatos (Coatex DV177) y análogos.
- De esta forma, la dispersión de las partículas se mejora. Además, algunos de estos agentes tensioactivos son emulgentes que tendrían como función emulsionar el compuesto insecticida o pesticida que podría desorberse durante la manipulación posterior de la composición según la invención para evitar su sedimentación y mantenerla en suspensión en la fase acuosa.
- En una forma de realización preferente, la composición comprende además uno o varios antioxidantes elegidos entre el 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol (BHT), el 2,6-bis-(1,1-dimetil-etil)-4-metilfenol, el butilhidroxianisol (BHA), el 2,6-di-*terc*-but-1-hidroxi-4-metilbenceno, la 6-etoxi-6-etoxi-1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinoleína, la 2-*terc*-butilhidroquinona, los tocoferoles, los galatos, sus derivados y análogos, así como sus mezclas, lo que permite mejorar la conservación de la composición según la invención.
- Además, la composición comprende un agente antiespumante.
- En una forma ventajosa, el compuesto piretrinoide o el pelitre se ponen en disolución en primer lugar en un disolvente tal como un disolvente a base de compuestos aromáticos, un queroseno desaromatizado, un aceite mineral, un aceite vegetal, un biodiésel o un agrocarburoante elegido entre el biodiésel de colza, de girasol, de algas, de maíz, de coco, de palma, de algodón y sus análogos, preferentemente en una relación (en peso) disolvente/compuesto insecticida líquido o céreo a temperatura ambiente comprendida entre 100/1 y 1/20. El disolvente sirve para hacer que el material activo (el compuesto piretrinoide o el pelitre) se vuelva más fluido para facilitar su impregnación o su adsorción sobre el silicato calcinado.
- En particular, la composición según la invención comprende de 0,25 a 400 g/L de compuesto piretrinoide o de pelitre, preferentemente de 50 a 250 g/L y más preferentemente entre 95 y 110 g/L.
- Otros modos de realización de la composición según la invención se mencionan en las reivindicaciones adjuntas.
- La invención se refiere igualmente a un procedimiento de fabricación de una suspensión concentrada de compuesto insecticida o pesticida líquido o céreo a temperatura ambiente, que comprende las etapas de puesta en suspensión de las partículas de silicato y de dicho compuesto insecticida o pesticida en una fase acuosa.

Se conoce un procedimiento similar igualmente del documento EP 0029626 que permite obtener una suspensión de un vehículo en una fase acuosa que contiene igualmente un compuesto insecticida o pesticida emulsionado con la ayuda de un emulsionante.

5 Este procedimiento presenta el inconveniente de suministrar una suspensión poco estable y poco eficaz a largo plazo, como se ha mencionado anteriormente.

La invención tiene como objetivo resolver el problema procurando un procedimiento tal como se ha mencionado anteriormente, caracterizado por que dicho silicato está calcinado y por que comprende además, previamente a dicha suspensión, la formación de una fase líquida homogénea de dicho compuesto insecticida o pesticida y la pulverización de esta fase líquida homogénea sobre dichas partículas de silicatos calcinados.

10 Por lo tanto, como el procedimiento según la invención comprende la formación de una fase líquida homogénea que será posteriormente pulverizada sobre el silicato calcinado, la adsorción del compuesto insecticida es óptimo sobre el silicato calcinado y la suspensión obtenida es entonces más estable a lo largo del tiempo.

15 En un modo de realización, en el procedimiento según la invención, la formación de dicha fase líquida homogénea comprende la dilución de dicho compuesto insecticida o pesticida líquido o céreo a temperatura ambiente, en un disolvente elegido entre el grupo constituido por un disolvente a base de compuestos aromáticos, un queroseno desaromatizado, un aceite mineral, un aceite vegetal, un biodiésel o un agrocombustible elegido entre el biodiésel de colza, de girasol, de algas, de maíz, de coco, de palma, de algodón o análogos.

20 Se ha encontrado (véanse los ejemplos comparativos) que en algunos casos, como por ejemplo en el caso de los piretroides, estos comprenden a veces varios isómeros de los que algunos cristalizan a lo largo del tiempo cuando se realiza la adsorción sobre una carga mineral. La dilución del compuesto insecticida en un disolvente y en una relación disolvente/pesticida apropiada permite evitar la cristalización posterior.

Ventajosamente, la relación disolvente/piretroide debe ser superior o igual a 0,5 e inferior o igual a 2.

En otro modo de realización, la formación de dicha fase líquida homogénea comprende además una adición de uno o varios aditivos elegidos entre uno o varios tensioactivos, uno o varios antioxidantes, un estabilizante y análogos.

25 Ventajosamente, el procedimiento según la invención comprende además, posteriormente a la puesta en suspensión, la dispersión de dichas partículas de silicato calcinado sobre las que se adsorbe dicho compuesto insecticida o pesticida. Esta dispersión puede realizarse mediante una agitación enérgica o por medio de un dispersante industrial del tipo rotor/estator.

30 Es adecuado realizar una dispersión más que una trituración de dichas partículas de silicato calcinado. La trituración (reducción del tamaño de las partículas de silicato calcinado) provoca una desorción parcial del compuesto pesticida o insecticida. Este compuesto pesticida o insecticida se emulsionará entonces en forma de gotitas líquidas finas que podrían penetrar en el interior del soporte poroso de la zona que se quiere tratar, lo que perjudicaría la eficacia.

35 Preferentemente, en el procedimiento según la invención, dicha puesta en suspensión se acompaña de una adición de uno o varios aditivos, elegidos entre uno o varios tensioactivos, uno o varios antioxidantes, un agente antiespumante, un agente bactericida, un fungicida, un conservante, un estabilizante y sus análogos.

Otros modos de realización del procedimiento según la invención se mencionan en las reivindicaciones adjuntas.

Otras características, detalles y ventajas de la invención se podrán inferir de la descripción dada a continuación, de modo no limitante y haciendo referencia a los ejemplos.

Ejemplo 1

40 Se preparó una disolución de cipermetrina usando 107,5 g de cipermetrina (grado técnico de 93% disponible en Agriphar S.A.) que se mezclaron con 16 g de Tensiofix 96DB10 (disponible en Ommichem S.A.) y con 0,15 g de 2,6-di-*tert*-butil-4-metilfenol (BHT) (disponible en S.A. Univar Benelux), así como 43,2 g de biodiésel Radia® 7961 (disponible en Atofina-Oleochemicals, Petrofina, Reino Unido).

Se obtuvo una premezcla homogénea de cipermetrina.

45 A continuación se pulverizó esta premezcla homogénea sobre 332,5 g de silicato calcinado Optipozz® (disponible en la sociedad Burgess Pigment Company, Georgie) colocado previamente en un mezclador con el fin de obtener una premezcla de cipermetrina sólida.

A continuación se constituyó una fase líquida que comprendía los elementos siguientes (tabla 1) y en la que se transfirió la premezcla.

50

Tabla 1

| Ingredientes | Gramos |
|---------------------------------------|--------|
| Agua | 615 |
| Antiespumante DC 1510 (Dow Corning) | 7,5 |
| Promex Na ₂ O _s | 0,5 |
| Tensiofix DB08 | 15 |
| Tensiofix XA265 | 4 |
| Tensiofix SC | 10 |
| Coatex DV177 | 5 |

Los Tensiofix son tensioactivos disponibles en la sociedad Ommichem (Bélgica) mientras que el Coatex DV177 es un tensioactivo disponible en la sociedad Coatex Additives Designers (Francia).

El Promex Na₂O_s es un biocida que permite prevenir el desarrollo de microorganismos en la composición.

- 5 Se mezclaron los elementos juntos y se añadió una mezcla que permite modificar la viscosidad de la composición según la invención, que comprendía 50 g de propilenglicol disponible en la sociedad Brenntag NV (Bélgica) y 2 g de goma de xantano (Rhodopol 23, disponible en la sociedad Rhodia Operations (Francia)), manteniendo a la vez la mezcla.

El volumen de la composición era de 1 litro.

- 10 Se realizó una observación visual y no se detectó ninguna desorción de la cipermetrina. Después de una observación al microscopio, se observó que una parte de la cipermetrina se desorbía y estaba efectivamente emulsionada en gotitas con el biodiésel y con la ayuda de Tensiofix 96DB10.

- 15 A continuación se verificó la estabilidad de la formulación a lo largo del tiempo mediante un método de envejecimiento acelerado según un método oficial para la agroquímica (CIPAC MT36, 14 días a 54°C). Según el análisis de la muestra, como se puede ver en la tabla 2, los parámetros físicoquímicos no han sufrido ninguna modificación importante y la fórmula puede considerarse como estable.

Tabla 2

Análisis

| | Muestra inicial | Muestra 14 días a 54°C | Muestra 5 ciclos a -10°C/+54°C |
|---|---|--|--|
| ASPECTO Estado físico Opacidad Color Homogenidad | Líquido Opaco Blanco crema Homogéneo | Líquido Opaco Blanco crema 3% de sobrenadante sin hormigón | Líquido Opaco Blanco crema 3% de sobrenadante sin hormigón |
| MATERIAL ACTIVO % en peso/peso g/L | 9,00 108,8 | 8,98 108,5 | - - |
| Diámetro medio de las partículas (al 50%) (micrones) | 3,4 | 3,4 | 3,2 |
| Densidad a 20°C (en el producto desgasificado) (kg/L) | 1,209 | - | - |
| Viscosidad a 20°C (cPs) (Brookfield DVII + -sp. 2-2' rpm) (en el producto desgasificado) | 800 | 1.080 | 900 |
| Tamizado al agua Residuo (%) a 75 micrones | No mesurable | No mesurable | No mesurable |
| pH sin modificaciones | 6,2 | 6,2 | 6,4 |
| Índice de suspensión (CIPAC D -22°C- 0,25%) | 95,9 | 96,5 | - |

20 *Ejemplo 2*

Se sembró avena de cobertura en una parcela de tierra. Un mes más tarde, se constató una infección grande de pulgones.

A continuación se han tratado parcelas de 30 m² (3 m x 10 m) en cuadruplicado con condiciones climáticas de viento débil, humedad relativa de 85%, cobertura nubosa de ¼, estando los vegetales húmedos, a razón de 400 litros/hectárea con diferentes composiciones de cipermetrina a 100 g/L y una disolución testigo que no contenía cipermetrina.

5 La primera composición C1 es la composición testigo.

La segunda composición de cipermetrina, C2, era una composición de polvo humidificable obtenida con 10% en peso de cipermetrina y que contenía por lo tanto 100 g de cipermetrina por kg de polvo formulado. El polvo humidificable se obtuvo adsorbiendo cipermetrina sobre sílice (SiO₂) y después diluyendo esta premezcla por medio de silicato hidratado y tensioactivo.

10 La tercera composición C3 es una suspensión concentrada según la invención que contenía 100 g/L de cipermetrina.

Los resultados obtenidos, el tercer día después del tratamiento, se recogen en la tabla 3 que muestra el número de pulgones todavía presentes por 50 plantas de avena.

Tabla 3

| Tratamiento | A | B | C | D | Media |
|-------------|-----|-----|-----|-----|--------|
| C1 | 197 | 154 | 193 | 236 | 195,00 |
| C2 | 26 | 22 | 24 | 29 | 25,25 |
| C3 | 4 | 8 | 15 | 21 | 12,00 |

15 En la tabla 4 se pueden observar el número de pulgones presentes 9 días después del tratamiento en 25 plantas.

Tabla 4

| Tratamiento | A | B | C | D | Media |
|-------------|-----|-----|-----|-----|--------|
| C1 | 262 | 211 | 230 | 120 | 205,75 |
| C2 | 27 | 15 | 15 | 26 | 20,75 |
| C3 | 8 | 4 | 3 | 11 | 6,50 |

Como se observa fácilmente a partir de estos resultados, la composición según la invención presenta una mejor eficacia con respecto a la composición de polvo humidificable, probablemente debido a su mayor proporción de material activo que queda adsorbido sobre el soporte sólido y sus ventajas de aplicación.

20 *Ejemplo 3*

Se preparó una disolución de cipermetrina usando 107,5 g de cipermetrina (grado técnico de 93% disponible en Agriphar S.A.) que se mezclaron con 40 g de Tensiofix 96DB10 (disponible en Ommichem S.A.) y con 0,15 g de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol (BHT) (disponible en S.A. Univar Benelux), así como con 150 g de biodiésel Radia® 7961 (disponible en Atofina-Oleochemicals, Petrofina, Reino Unido).

25 Se obtuvo una premezcla homogénea de cipermetrina.

A continuación se pulverizó esta premezcla homogénea sobre 500 g de silicato calcinado Optipozz® (disponible en la sociedad Burgess Pigment Company, Georgie) colocado previamente en un mezclador con el fin de obtener una premezcla de cipermetrina.

30 A continuación se constituyó una fase líquida que comprendía los elementos siguientes (tabla 5) y en la que se transfirió la premezcla.

Tabla 5

| Ingredientes | Gramos |
|---------------------------------------|--------|
| Agua | 445,9 |
| Antiespumante DC 1510 (Dow Corning) | 5 |
| Promex Na ₂ O _s | 0,5 |
| Tensiofix DB08 | 15 |
| Tensiofix XA265 | 5 |
| Tensiofix SC | 10 |
| Coatex DV177 | 15 |

Se mezclaron los elementos juntos y se añadió una mezcla que permite modificar la viscosidad de la composición según la invención, que comprendía 2,25 g de propilenglicol disponible en la sociedad Brenntag NV (Bélgica) y 0,75 g de goma de xantano (Rhodopol 23, disponible en la sociedad Rhodia Operations (Francia)), manteniendo a la vez la mezcla.

5 El volumen de la composición era de 1 litro.

Se realizó una observación visual y no se detectó ninguna desorción de la cipermetrina. Después de una observación al microscopio, se observó que una parte de la cipermetrina se desorbía y estaba efectivamente emulsionada en gotitas con el biodiésel y con la ayuda de Tensiofix 96DB10.

10 Gracias al silicato calcinado, se puede por lo tanto adsorber más material activo líquido que con un caolín o un talco convencional (véanse los ejemplos comparativos 2 y 3). Ensayos complementarios han demostrado que es posible mantener una formulación estable con concentraciones de 500 g/L de silicato calcinado, lo que representa una cantidad de premezcla sólida que va de 757 g (500 g de silicato calcinado + 107 g de cipermetrina + 150 g de biodiésel) hasta 928 g (500 g de silicato calcinado + 428 g de material activo diluido en biodiésel), permitiendo así obtener una suspensión concentrada que va hasta 200 g/L de cipermetrina y aproximadamente la misma cantidad de biodiésel, puesto que se ha observado que según la invención era ventajoso tener una relación disolvente/insecticida comprendido entre 0,5 y 1 para evitar cualquier cristalización cuando el pesticida líquido o céreo comprende al menos 1 isómero cristalino a temperatura ambiente, como en el ejemplo 3.

20 A continuación se verificó la estabilidad de la formulación a lo largo del tiempo mediante un método de envejecimiento acelerado según un método oficial para la agroquímica (CIPAC MT36, 14 días a 54°C), así como por medio de un almacenamiento de 6 meses a una temperatura comprendida entre 12 y 25°C. Según el análisis de la muestra, como se puede ver en la tabla 6, los parámetros físicoquímicos no han sufrido ninguna modificación importante y la fórmula puede considerarse como estable.

Tabla 6

Análisis

| | Muestra inicial | Muestra 14 días a 54°C | Muestra 6 meses a temp. ambiente |
|--|---|---|---|
| ASPECTO Estado físico Opacidad Color Homogenidad | Líquido Opaco Blanco crema Homogéneo | Líquido Opaco Blanco crema Homogéneo | Líquido Opaco Blanco crema Homogéneo |
| MATERIAL ACTIVO % en peso/peso g/L | 7,85 101,6 | 7,79 100,8 | 7,84 101,5 |
| Diámetro medio de las partículas (al 50%) (micrones) | 3,4 | 3,6 | 3,4 |
| Densidad a 20°C (en el producto desgasificado) (kg/L) | 1,294 | - | - |
| Viscosidad a 20°C (cPs) (Brookfield DVII + -sp. 2-2' rpm) (en el producto desgasificado) | 800 | 940 | 850 |
| Tamizado al agua Residuo (%) a 75 micrones | No medible | No medible | No medible |
| pH sin modificaciones | 6,2 | 6,2 | 6,4 |

25

Ejemplo comparativo 1

Se adsorbieron 107 g de cipermetrina (grado técnico de 93% disponible en Agriphar S.A.) sobre 300 g de una carga mineral calcinada (caolín Opal G, Goonvean). La mezcla sólida así obtenida se diluyó a continuación en 610 g de agua mezclada con 30 g de agente dispersante, 10 g de antiespumante y 0,5 g de agente biocida. La viscosidad de esta mezcla se ajustó por medio de 2 g de Rhodopol 23 dispersado en 50 g de propilenglicol. Esta suspensión concentrada se conservó en el laboratorio, a temperatura ambiente durante 6 meses. Después de 6 meses se evaluó la estabilidad de la suspensión obtenida. La aparición de cristales de uno o de varios isómeros hacía que la composición fuera impropia para la venta (la longitud de los cristales llegaba a aproximadamente 2 mm) puesto que la utilización de esta composición sería imposible ya que los cristales formados provocan una obstrucción de los orificios de pulverización de cualquier dispositivo de pulverización necesario para su utilización.

35

Ejemplo comparativo 2

Se ha determinado la capacidad de adsorción de diferentes cargas minerales por medio de una fase líquida constituida por un éster metílico de aceite de colza hidrófobo (Radia® 7961-Oleon). Los resultados se presentan a continuación en la tabla 7.

5

Tabla 7

| Carga mineral | Cantidad en gramos de fase líquida hidrófoba adsorbida para un peso final de premezcla de 100 g | Cantidad en peso de carga mineral para 100 g de premezcla |
|-----------------------------|--|--|
| Caolín Opal G (Goonvean) | 28,6 g | 71,4 |
| Silicato calcinado Optipozz | 43,6 g | 53,7 |
| Talco 2s (talco de Luzenac | 23,5 g | 76,5 |
| Argirec B22 (AGS) | 24,9 | 75,1 |

Como se puede observar claramente, únicamente el silicato calcinado permite adsorber cantidades más elevadas de material líquido hidrófobo.

Ejemplo comparativo 3

10 Se elaboró un modo de realización de una suspensión de cipermetrina según la descripción de la patente EP 0029626 de la forma siguiente.

Se mezclaron 84,9 g de cipermetrina con 43,9 g de Triton X-100. A continuación se añadieron 507,2 g de agua con agitación de manera que se forme una emulsión.

Se añadieron a la emulsión, con agitación, 4,4 g de Tensiofix SC y 14,9 g de Pluronic PE 1400. A continuación, se introdujeron 0,45 g de antiespumante DC 1510 y la agitación se mantuvo durante 10 minutos.

15 Se introdujeron con agitación 175,4 g de caolín Opal G, manteniendo la agitación durante 15 minutos.

Se añadieron de nuevo 0,45 g de antiespumante DC1510 con agitación.

Con el fin de reducir el tamaño de los granos de caolín y el tamaño de las gotitas de cipermetrina, la composición líquida así formada se sometió a trituración húmeda por medio de un molino de bolas de vidrio.

20 Durante el procedimiento de trituración, la temperatura no superó 35°C y, al final de la trituración, las partículas tenían un tamaño medio inferior a 3 µm.

Esta composición triturada se mezcló entonces con 168,4 g de una disolución preparada a partir de 2,2 g de formaldehído al 40%, 98,2 g de agua, 65,8 g de etilenglicol y 2,2 g de Kelzan.

Esto produce una composición extremadamente viscosa y no manipulable. Entonces se ha preparado de nuevo una composición según la descripción de la patente EP 0029626 pero sin Kelzan para obtener un producto manipulable.

25 Una observación al microscopio ha permitido constatar que una pequeña cantidad de cipermetrina estaba realmente adsorbida, estaba emulsionada en la fase líquida.

30 A continuación se observó la estabilidad de la formulación después de 6 meses de reposo a temperatura ambiente. A partir del análisis de la muestra, aparecían cristales de uno o varios isómeros haciendo que la composición fuera inapropiada para la venta (la longitud de los cristales alcanzaba aproximadamente 2 mm) ya que la utilización de esta composición sería imposible puesto que los cristales formados provocan una obstrucción de los orificios de pulverización de cualquier dispositivo de pulverización necesario para su utilización. Además, como la cipermetrina estaba principalmente emulsionada y muy poco adsorbida, su eficacia solo podía ser de corta duración ya que la mayoría de la sustancia activa no se adsorbe sobre el material sólido y penetra rápidamente en las superficies porosas de las zonas que se quieren tratar. El material sólido que queda con el tiempo sobre estas superficies
35 porosas no contiene nada o casi nada de material activo, lo que reduce la eficacia del producto a largo plazo.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Composición líquida pesticida que comprende un compuesto insecticida o pesticida líquido o céreo a temperatura ambiente y un silicato en suspensión en una fase acuosa, caracterizada por que dicho compuesto insecticida o pesticida está adsorbido sobre dicho silicato calcinado.
- 2.- Composición según la reivindicación 1, en la que dicho compuesto insecticida o pesticida, líquido o céreo, es un compuesto piretrinoide o un pelitre natural.
- 3.- Composición según la reivindicación 2, en la que dicho compuesto piretrinoide se elige entre el grupo de la permetrina, la cipermetrina, la zeta-cipermetrina, el fenvalerato, la ciflutrina y la cihalotrina, así como sus mezclas.
- 10 4.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que dicho silicato calcinado presenta un d50 comprendido en un intervalo que va de 0,1 a 50.
- 5.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicho silicato calcinado se elige entre el grupo constituido por los aluminosilicatos calcinados, silicatos de magnesio calcinados, aluminosilicatos de magnesio calcinados y sus mezclas.
- 15 6.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además uno o varios tensioactivos elegidos entre el grupo constituido por los tensioactivos iónicos y los tensioactivos no iónicos, tales como los alcoxilatos de alquilfenol, alcoxilatos de alcohol, ésteres de fosfato, éteres de fosfato, alquilpoliglucósidos, ésteres de sacarosa, metoxipolietilenglicoles, sulfatos de alcoholes grasos, sulfatos de alcoholes grasos eterados, etoxilatos de tristirilfenol, policondensado de sulfonato de naftaleno formaldehído, sales de lignosulfonato y policarboxilatos.
- 20 7.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que contiene eventualmente dicho compuesto insecticida o pesticida desorbido que está emulsionado en dicha fase acuosa.
- 8.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además uno o varios antioxidantes elegidos entre el 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol (BHT), el 2,6-bis-(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol, el butilhidroxianisol (BHA), el 2,6-di-*terc*-but-1-hidroxi-4-metilbenceno, la 6-etoxi-6-etoxi-1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinoleína, la 2-*terc*-butilhidroquinona, los tocoferoles y los galatos, así como sus mezclas.
- 25 9.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además un agente antiespumante.
- 10.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además, como disolvente, un disolvente a base de compuestos aromáticos, un queroseno desaromatizado, un aceite mineral, un aceite vegetal, un biodiésel o un agrocarburente elegido entre el biodiésel de colza, de girasol, de algas, de maíz, de coco, de palma y de algodón, preferentemente en una relación en peso disolvente/compuesto insecticida líquido o céreo a temperatura ambiente comprendida entre 0,5 y 2.
- 30 11.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende de 0,25 a 400 g/L de compuesto piretroide o de pelitre.
- 35 12.- Procedimiento de fabricación de una suspensión concentrada de compuesto insecticida o pesticida, líquido o céreo a temperatura ambiente, que comprende las etapas de puesta en suspensión de partículas de silicato y de dicho compuesto insecticida o pesticida en una fase acuosa, caracterizado por que dicho silicato está calcinado y por que el procedimiento comprende además, previamente a dicha puesta en suspensión, la formación de una fase líquida homogénea de dicho compuesto insecticida o pesticida y la pulverización de esta fase líquida homogénea sobre dichas partículas de silicatos calcinados.
- 40 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, en la que la formación de dicha fase líquida homogénea comprende la dilución de dicho compuesto insecticida o pesticida líquido o céreo a temperatura ambiente, en un disolvente elegido entre el grupo constituido por un disolvente a base de compuestos aromáticos, un queroseno desaromatizado, un aceite mineral, un aceite vegetal, un biodiésel o un agrocarburente elegido entre el biodiésel de colza, de girasol, de algas, de maíz, de coco, de palma y de algodón.
- 45 14.- Procedimiento según la reivindicación 12 ó 13 en el que la formación de dicha fase líquida homogénea comprende además la adición de uno o varios aditivos elegidos entre uno o varios tensioactivos, uno o varios antioxidantes y un estabilizador.
- 50 15.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, que comprende además, previamente a la puesta en suspensión, la dispersión mecánica de dichas partículas de silicato calcinado sobre las que está adsorbido dicho compuesto insecticida o pesticida.

16.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, en el que dicha puesta en suspensión está acompañada por la adición de uno o varios aditivos elegidos entre uno o varios tensioactivos, uno o varios antioxidantes, un agente antiespumante, un agente bactericida, un fungicida, un conservador y un estabilizador.