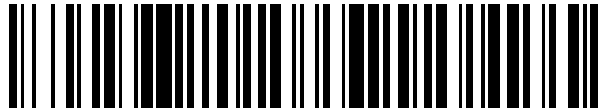


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 552 346**

51 Int. Cl.:

A01N 25/04 (2006.01)

A01N 25/10 (2006.01)

A01N 25/30 (2006.01)

A01N 33/18 (2006.01)

A01N 43/653 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.03.2009 E 09716723 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.11.2015 EP 2273872**

54 Título: **Emulsiones de aceite en agua estabilizadas que incluyen ingredientes agrícolamente activos**

30 Prioridad:

07.03.2008 US 68480 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.11.2015

73 Titular/es:

**DOW AGROSCIENCES LLC (100.0%)
9330 Zionsville Road
Indianapolis, IN 46268-1054, US**

72 Inventor/es:

**XU, WEN;
TANK, HOLGER y
COBB, JOEY**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 552 346 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

Emulsiones de aceite en agua estabilizadas que incluyen ingredientes agrícolamente activos

Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones agrícolas estables de emulsión de aceite en agua.

5 Referencia cruzada a aplicaciones relacionadas

Esta solicitud reivindica la Solicitud U.S. Provisional 61/068.480 presentada el 7 de marzo de 2008, que se incorpora aquí expresamente por referencia.

Antecedentes y Sumario

10 Comúnmente se usan en composiciones agrícolas emulsiones concentradas de aceite en agua disueltas en un disolvente debido a ciertas ventajas que proporcionan en comparación con otros tipos de formulación. Las emulsiones están basadas en agua, no contienen disolvente o contienen poco disolvente, permiten combinar mezclas de ingredientes activos en una formulación individual y son compatibles con una amplia gama de materiales de envasado. Sin embargo, tales emulsiones agrícolas presentan también varios inconvenientes, a saber, con frecuencia son formulaciones complejas que requieren cantidades altas de agentes de superficie activa para estabilización, generalmente son muy viscosas, tienen tendencia a la formación de arrugas de Oswald de los glóbulos de la emulsión y a separarse a lo largo del tiempo. Por tanto, en el campo agrícola se necesitan mejoras de tales formulaciones en emulsión. En las patentes U.S. 5.658.575, U.S. 5.925.364, U.S. 5.925.341, U.S. 6.006.328, U.S. 6.120.778, U.S. 6.26.948, U.S. 6.689.371, U.S. 6.419.946, U.S. 6.541.018, U.S. 6.335.022, U.S. 6.274.150, U.S. 6.375.960, U.S. 6.464.990, U.S. 6.413.527, U.S. 6.461.625 y U.S. 6.902.737 se han descrito varias composiciones de emulsión de aceite en agua para aplicaciones cosméticas y dermatológicas. Sin embargo, aunque estos tipos de emulsiones ha encontrado ventajas en productos para el cuidado personal, estos tipos de emulsiones no se han usado antes con compuestos agrícolamente activos que típicamente están presentes en emulsiones a niveles muy superiores a los de ingredientes cosméticamente activos.

25 Un ejemplo de composición agrícola de emulsión de aceite en agua que es adecuada para ingredientes agrícolamente activos que son líquidos o solubles en disolventes adecuados a temperaturas de almacenamiento relevantes se describe en la Solicitud de Patente U.S. nº de serie 11/495 228.

Otra emulsión de aceite en agua se describe en el documento WO 2006/094978, en el que la fase oleosa contiene como mínimo un plaguicida que al menos es un monómero etilénicamente insaturado.

30 La presente invención está relacionada con composiciones agrícolas que comprenden una emulsión de aceite en agua, teniendo la composición de emulsión de aceite en agua una fase oleosa y una fase acuosa; composición de emulsión de aceite en agua que comprende un aceite adaptado para formar glóbulos aceitosos que tienen un diámetro medio de partícula de menos de 800 nanómetros, un monómero que es compatible con la fase aceitosa, un iniciador que es compatible con el monómero para promover la polimerización, al menos un compuesto agrícolamente activo, al menos un agente tensioactivo lipófilo no iónico, al menos un agente tensioactivo hidrófilo, no iónico, al menos un agente tensioactivo no iónico y agua.

Descripción detallada

Una realización de la presente invención es una nueva composición en emulsión de aceite en agua que tiene una fase de aceite y una fase de agua, composición de emulsión de aceite en agua que comprende:

- un aceite adaptado para formar glóbulos aceitosos que tienen un diámetro medio de menos de 800 nanómetros,
- 40 al menos un monómero que es compatible con la fase aceitosa,
- un iniciador que es compatible con al menos un monómero para promover la polimerización,
- al menos un compuesto agrícolamente activo,
- al menos un agente tensioactivo lipófilo, no iónico,
- al menos un agente tensioactivo hidrófilo, no iónico,
- 45 al menos un agente tensioactivo iónico,
- y agua.

La fase aceitosa de la emulsión de aceite en agua de la presente invención utiliza un compuesto agrícolamente activo que está en forma de un aceite o, alternativamente, un compuesto agrícolamente activo disuelto o mezclado en un aceite para formar glóbulos aceitosos. En las emulsiones de aceite en agua de la presente invención se puede usar cualquier aceite que sea compatible con el compuesto agrícolamente activo. El término compatible significa que el aceite se disolverá o mezclará uniformemente con el compuesto agrícolamente activo y permitirá que se formen los glóbulos aceitosos de la emulsión de aceite en agua de la presente invención. Entre los ejemplos de aceites figuran, no limitativamente, triglicéridos de ácidos grasos de cadena corta, aceites de silicona, fracciones de petróleo o hidrocarburos tales como disolventes de nafta aromáticos pesados, disolventes de nafta superiores ligeros, destilados de petróleo hidrotratados ligeros, disolventes parafínicos, aceite mineral, alquilbencenos, aceites parafínicos, y similares; aceites vegetales tales como aceite de soja, aceite de semilla de colza, aceite de coco, aceite de semilla de algodón, aceite de palma, aceite de haba de soja, y similares; aceites vegetales alquilados y ésteres alquílicos de ácidos grasos tales como oleato de metilo y similares.

Un compuesto agrícolamente activo se define aquí como cualquier compuesto soluble en aceite, compuesto hidrófobo o compuesto sólido que tiene un punto de fusión inferior a aproximadamente 95 grados Celsius o menos que presenta alguna actividad plaguicida o biocida. Se entiende referirse al compuesto activo en sí cuando es en sí un aceite o, alternativamente, el compuesto activo disuelto en un aceite o modificador polímero adecuado. Entre tales compuestos o plaguicidas figuran fungicidas, insecticidas, nematocidas, acaricidas, termicidas, rodenticidas, artropocidas, herbicidas, biocidas y similares. Se pueden encontrar ejemplos de tales ingredientes agrícolamente activos en The Pesticide Manual, 12ª edición. Entre los ejemplos de plaguicidas que se pueden utilizar en la emulsión de aceite en agua de la presente invención figuran, no limitativamente, insecticidas metilcarbamato de benzofurano tales como benfuracarb y carbosulfan; insecticidas oximcarbamato tales como aldicarb; insecticidas fumigantes tales como cloropicrina, 1,3-dicloropropeno y bromuro de metilo; miméticos de hormona juvenil tales como fenoxicarb; insecticidas organofosfato tales como diclorvos; insecticidas organotiofosfato alifáticos tales como malatioón y terbufos; insecticidas organotiofosfato de amida alifáticos tales como dimetoato; insecticidas organotiofosfato de benzotriazina tales como azinphos-etilo y azinphos-metilo; insecticidas organotiofosfato de piridina tales como clorpirifos y clorpirifos-metilo; insecticidas organotiofosfato de pirimidina tales como diazinon; insecticidas organotiofosfato de fenilo tales como paration y paration-metilo; insecticidas de éster de piretroide tales como bifentrin, ciflutrin, betaciflutrin, cihalotrin, gamma-cihalotrin, lambda-cihalotrin, cipermetrin, alfa-cipermetrin, beta-cipermetrin, fenvalerato y permectrin.

Entre los ejemplos de herbicidas que se pueden usar en la emulsión de aceite en agua de la presente invención figuran, no limitativamente: herbicidas amida tales como dimetenamida y dimetenamida-P; herbicidas anilida tales como propanil; herbicidas cloroacetanilida tales como acetoclor, alaclor, butaclor, metolaclor y S-metolaclor; herbicidas ciclohexenooxima tales como etoxidim; herbicidas dinitroanilinales como benfluralin, etalfluralin, pendimetalin y trifluralin; herbicidas nitrilo tales como octanoato de asbromoxinilo; herbicidas fenoxiacético tales como 4-CPA, 2,4-DA, 3,4-DA, MCPA y MCPA-tioetilo; herbicidas fenoxibutíricos tales como 4-CPB, 2,4-DB, 3,4-DB y MCPB; herbicidas fenoxipropiónicos tales como cloprop, 4-CPP, dicloprop, dicloprop-P, 3,4-DP, fenoprop, mecoprop y mecoprop-P; herbicidas ariloxifenoxipropiónicos tales como cihalofop, fluazifop, fluazifop-P, haloxifop-R; herbicidas de piridina tales como aminopiridid, clopiralid, fluroxipir, picloram y triclopir; herbicidas de triazol tales como carfentrazone etilo.

Generalmente los herbicidas se pueden emplear también en combinación con sanadores herbicidas conocidos tales como benoxacor, cloroquintocet, ciometrinil, daimuron, dicloramid, ciclonon, dietolato, fenclorazol, fenclorazol-etilo, fencolorim, flurazol, fluxofenim, furilazol, isoxadifen, ixosadifen-etilo, mafenpir, mafenpir-dietilo, MG191, MON-4660, R29148, mafenato, anhídrido naftálico, amidas del ácido N-fenilsulfonilbenzoico y oxabetrinil.

Entre los ejemplos de fungicidas que se pueden usar en la emulsión de aceite en agua de la presente invención figuran, no limitativamente, difenoconazol, dimetomorf, dinocap, difenilamina, dodemorf, edinfos, tenarimol, fenbuconazol, fenpropimorf, miclobutanil, ácido oleico (ácidos grasos), propiconazol, tebuconazol.

Los expertos en la técnica entenderán que en la emulsión de aceite en agua de la presente invención se podrá usar también cualquier combinación de compuestos agrícolamente activos siempre que se obtenga una emulsión estable y eficaz.

La cantidad de ingrediente agrícolamente activo en la emulsión de aceite en agua variará dependiendo del ingrediente activo real, la aplicación del ingrediente agrícolamente activo y los niveles de aplicación apropiados, bien conocidos por los expertos en la técnica. Típicamente, la cantidad total de ingrediente agrícolamente activo en la emulsión de aceite en agua será de generalmente 5, preferiblemente de 10, más preferiblemente de 15 y muy preferiblemente de 20 a 45, generalmente e 40, preferiblemente a 35 y, muy preferiblemente a 30 por ciento e pesosobre la base del peso total de la emulsión de aceite en agua.

El polímero sintetizado a partir de los monómeros de polímero sobre la base de un procedimiento de polimerización en miniemulsión, pueden ser incluidos en la fase de aceite para retardar la cristalización del ingrediente

agrícolumente activo. El polímero sintetizado permite usar ingredientes agrícolumente activos que tienen una baja solubilidad en disolvente. Entre los ejemplos de tales ingredientes agrícolumente activos que se pueden usar en la composición de emulsión de aceite en agua de la presente invención figuran Fluroxipir Meptilo, Cloropirifos, Clorpirifos metilo, Trifluralin, Cihalofop butilo, Etalfluralin, enfluralin, Micoloutanil, Acequinocil, Alfa-cipermetrina, Amitraz, Bensultap, Beta-ciflutrina, Beta-cipermetrina, Bifenox, Bifentrin, Bioesmetrin, Octonoato de Bromoxinil, Butranil, Ciflufenamid, Ciflutrin, Cipermetrin, Diclofop-metilo, Dicofol, Esfenvalerato, Etalfluralin, Etofenprox, Fenaquin, Fenoxaprop-P-etilo, Fenpropatrin, Fenvalerato, Flumiclorac-pentilo, Fluorglicofen-etilo, Flurazol, Haloxifop-etoilo, Indoxacarb, Lambda-cihalotrin, Metamifop, Metoxiclor, Oxifluorfen, Pendimetalin, Permetrin, Propaquizafop, Piributicarb, Quizalofop-P-etilo, Trifloxistrobin, Bromophos, Tenoxapropo-etilo, Fluazolato, Nitrofen y Profluralin.

Los monómeros adecuados para adición a la fase oleosa tienen una solubilidad en agua muy baja y buena solubilidad en una mezcla de ingrediente activo en estado fundido en presencia o ausencia de disolvente adicional. Además, los polímeros resultantes de monómeros basados en una reacción de polimerización en miniemulsión tienen una solubilidad en agua muy baja y buena solubilidad en una mezcla de ingrediente activo en estado fundido en presencia o ausencia de disolvente adicional. Entre los ejemplos de modificadores adecuados de polímero sintetizado pueden figurar Poliácridatos, Látex, Policarbonatos, Poli(acetato de vinilo), Homopolímeros y copolímeros de acetato, poliolefina, Poliuretano, Poliisobutileno, Polibuteno, Polímeros vinílicos, Poliésteres, Poliéteres, Poliácridonitrilo, etc.

El iniciador se puede incluir en el aceite o la fase acuosa de la emulsión de aceite en agua para promover la polimerización del monómero cuando se calienta a una temperatura específica para activar el iniciador. También se puede usar una mezcla de diferentes iniciadores. Adicionalmente, se pueden usar dos tipos diferentes de monómeros. Por ejemplo, se puede disolver un iniciador solubilizador en aceite directamente en la fase oleosa por debajo de la temperatura de activación del iniciador mientras que se puede añadir un iniciador soluble en agua después de haber hecho la emulsión. Entre los ejemplos de iniciador de monómero adecuado figuran peróxidos e hidroperóxidos, compuestos azo, iniciadores redox y ciertos compuestos que forman radicales bajo la influencia de la luz.

Los componentes de la emulsión de aceite en agua se combinan usando un procedimiento descrito más adelante para producir glóbulos oleosos que tienen un revestimiento cristalino líquido laminar. El revestimiento cristalino líquido laminar es una capa monolaminar u oligolaminar extremadamente fina. Se entiende que capa oligolaminar se refiere a una capa que comprende de 2 a 5 láminas de lípido. Este revestimiento cristalino líquido laminar se puede detectar por microscopía electrónica de transmisión después de criofractura o mancha negativa, difracción por rayos X o microscopía óptica con luz polarizada. Los términos y la estructura de la fase líquida cristalina laminar están bien definidas en "The Colloidal Domain", 2ª edición por Fennell Evans y H. Wemmersatrom, Wiley-VCH (1999) págs. 295-296 y 306-307. La capa oligolaminar comprende agentes tensioactivos iónicos, no iónicos y iónicos, hidrófilos no iónicos y lipófilos no iónicos. Preferiblemente, cada agente tensioactivo lipófilo y cada agente tensioactivo iónico contienen al menos una cadena de hidrocarburo saturado opcionalmente saturado y/o ramificado que tiene más de 12 átomos de carbono, preferiblemente de 16 a 22 átomos de carbono.

Preferiblemente, el agente tensioactivo lipófilo tiene un HLB entre 2 y 5. HLB es un término estándar conocido por los expertos en la técnica y que se refiere a balance lipófilo e hidrófilo, que identifica la solubilidad del emulsivo en agua o aceite.

Lipófilo describe la capacidad de un material para disolverse en un disolvente o lípido de tipo grasa. Típicamente, el agente tensioactivo lipófilo se selecciona entre éteres o ésteres de glicerol o poliglicerol, monoalquílicos o polialquílicos opcionalmente etoxilados, éteres o ésteres monoalquílicos o polialquílicos de sorbitano (opcionalmente etoxilados), éteres o ésteres monoalquílicos o polialquílicos de pentaeritritol, éteres o ésteres monoalquílicos o polialquílicos de polioxietileno y éteres o ésteres monoalquílicos o polialquílicos de azúcares. Entre los ejemplos de tensioactivos lipófilos figuran, no limitativamente, diestearato de sacarosa, diestearato de diglicerilo, triestearato de tetraglicerilo, decaestearato de decaglicerilo, monoestearato de diglicerilo, triestearato de hexaglicerilo, pentaestearato de decaglicerilo, monoestearato de sorbitano, triestearato de sorbitano, monoestearato de dietilenglicol, éster de glicerol y los ácidos palmítico y esteárico, monoestearato polioxietilenado, 2 EO (que contiene 2 unidades de óxido de etileno), monobehenato y dibehenato de glicerilo y tetraestearato de pentaeritritol.

Hidrófilo describe la afinidad de un material para asociarse con agua. El agente tensioactivo hidrófilo típicamente tiene un HLB de 8 a 12 y típicamente se selecciona entre monoalquil o polialquil éteres o ésteres de sorbitano polioxilados, monoalquil o polialquil éteres o ésteres de polioxietileno, monoalquil o polialquil éteres o ésteres de poligliceros, copolímeros de bloque de polioxietileno con polioxipropileno o polioxibutileno y monoalquil o polialquil éteres o ésteres de azúcares opcionalmente etoxilados. Entre los ejemplos de tensioactivos hidrófilos figuran, no exclusivamente, monoestearato de sorbitano polioxietilenado 4 EO, triestearato de sorbitano polioxietilenado 20 EO, triestearato de sorbitano polioxietilenado 20 EO, monoestearato polioxietilenado 8 EO, monoestearato de hexaglicerilo, monoestearato polioxietilenado 10 EO, diestearato polioxietilenado 12 EO y diestearato de

metilglucosa polioxierilada 20 EO.

Además de los agentes tensioactivos lipófilos e hidrófilos, un agente tensioactivo iónico comprende también una capa oligolaminar del revestimiento cristalino líquido laminar.

5 Los agentes tensioactivos iónicos que se pueden usar en la emulsión de aceite en agua de la presente invención incluyen (a) agentes tensioactivos aniónicos neutralizados, (b) agentes tensioactivos anfóteros, (c) derivados alquilsulfónicos y (d) agentes tensioactivos catiónicos.

Entre los agentes tensioactivos aniónicos neutralizados figuran, por ejemplo, no limitativamente:

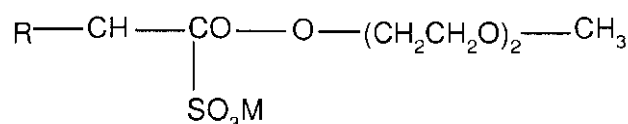
- sales de metales alcalinos de fosfato de diacetilo y fosfato de miristilo, en particular sales sódicas y potásicas;
- sales de metales alcalinos de sulfato de colesterilo y fosfato de colesterilo, en particular las sales sódicas;
- 10 - lipoaminoácidos y sus sales, tales como acilglutamatos monosódicos y disódicos, tales como la sal disódica del ácido N-estearoil-L-glutámico, las sales sódicas de ácido fosfatídico;
- fosfolípidos, y
- las sales monosódicas y disódicas de ácidos acilglutámicos, en particular ácido N-estearoilglutámico.

15 En las emulsiones de aceite en agua de la presente invención se pueden usar agentes tensioactivos aniónicos de alquil éter citratos y sus mezclas, que se dan a conocer en la patente U.S. 6.413.527.

20 Los alquil éter citratos incluyen los monoésteres y diésteres formados por ácido cítrico y al menos un alcohol graso oxietileno que comprende una cadena alquilo lineal o ramificada, saturada o insaturada que tiene de 8 a 22 átomos de carbono y comprende de 3 a 9 grupos oxietileno y mezclas de los mismos. Estos citratos se pueden escoger, por ejemplo, entre los monoésteres y diésteres de ácido cítrico y de alcohol laurílico etoxilado que comprende de 3 a 9 grupos oxietileno. Los alquil éter citratos se emplean preferiblemente en forma neutralizada a un pH de aproximadamente 7. Los agentes de neutralización se pueden seleccionar entre bases inorgánicas tales como hidróxido sódico, hidróxido potásico o amoniaco, y bases orgánicas tales como mono-, di-, y trietanolamina, aminometimetil-1,3-propanodiol, N-metilglucamina, aminoácidos básicos tales como arginina y lisina y mezclas de los mismos.

25 Se incluyen agentes tensioactivos anfóteros (b), pero no se limitan a fosfolípidos y especialmente a fosfatidiletanolamina de soja pura.

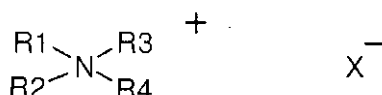
Los derivados alquilsulfónicos (c) abarcan, no limitativamente, los compuestos de la fórmula:



30 en la que R representa los radicales C₁₆H₃₃ y C₁₈H₃₇, separados o en mezcla, siendo M un metal alcalino, preferiblemente sodio.

Entre los agentes tensioactivos catiónicos (d) figuran, no limitativamente, los indicados en la patente U.S. 6.464.990.

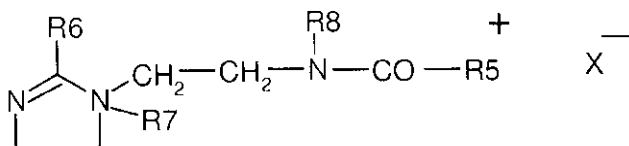
Se seleccionan típicamente del grupo de sales de amonio cuaternario, aminas grasas y sus sales. Entre las sales de amonio cuaternario figura, por ejemplo, las que presentan la fórmula general



35 en la que los radicales R¹ a R⁴ que pueden ser iguales o diferentes, representan un radical alifático lineal o ramificado que comprende de 1 a 30 átomos de carbono o un radical aromático tal como arilo o alquiarilo. Los radicales aromáticos pueden comprender heteroátomos tales como oxígeno, azufre o halógenos. Los radicales alifáticos incluyen alquilo, alcoxi, polioxi(C₂₋₆)alquilenos, alquilamido, alquilC₁₂₋₂₇ amido alquilo C₂₋₆, acetato de alquilo C₁₂₋₂₂ y radicales hidroxialquilo que comprenden aproximadamente de 1 a 30 átomos de carbono; X es un anión seleccionado entre haluros, fosfatos, acetatos, lactatos, alquil C₂₋₆ sulfatos y alquil o alquilarilsulfonatos. Tienen preferencia, como sales amonio cuaternario para cloruros de alquiltrimetilamonio, sales tales como cloruros de

40

dialquildimetilamonio y alquiltrimetilamonio en los que el radical alquilo comprende aproximadamente de 2 a 22 átomos de carbono, en particular cloruros de beheniltriethylamonio, diestearil dimetilamonio, cetiltrimetilamonio y bencildimtetilestearilamonio o, alternativamente, cloruro de estearilamidopropildimetil(acetato de miristilo)amonio; sales de amonio cuaternario de imidazolinio tales como las de la fórmula



5

en la que R⁵ representa un radical alquenoilo o alquilo que comprende de 8 a 30 átomos de carbono, por ejemplo derivados de ácidos grasos de sebo; R⁶ representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, o un radical alquenoilo o alquilo que comprende de 8 a 30 átomos de carbono; R⁷ representa un radical alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono; R⁸ representa un átomo de hidrógeno o un radical que comprende de 1 a 4 átomos de carbono y X es un anión seleccionado entre el grupo de haluros, fosfatos, acetatos, lactatos, alquilsulfatos o alquil y alquilarilsulfonatos. R⁵ y R⁶ denotan preferiblemente una mezcla de radicales alquenoilo o alquilo que comprende de 12 a 21 átomos de carbono, por ejemplo derivada de ácidos grasos de sebo, R⁷ preferiblemente denota un radical metilo y R⁸ preferiblemente denota hidrógeno. También se contemplan sales de diamonio cuaternario, tales como dicloruro de propanoseboildiamonio.

15 Las aminas grasas abarcan, no exclusivamente, las de fórmula



en la que R₉ es una cadena de hidrocarburo opcionalmente saturada y/o ramificada, que tiene entre 8 y 30 átomos de carbono, preferentemente entre 10 y 24 átomos de carbono; R₁₀ y R₁₁ se seleccionan entre H y una cadena de hidrocarburo opcionalmente saturada y/o ramificada, que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono, preferiblemente entre 1 y 4 átomos de carbono; m es un número entero entre 1 y 10, preferiblemente entre 1 y 5 y n es 0 o 1

Entre los ejemplos de aminas grasas figuran, no limitativamente, estearilamina, estearati de aminoetil-etanolamida, estearato de dietiltriethylamina, palmitamidopropildimetilamina, palmitamidopropildietilamina, palmitamidoetil-dietilamina, palmitamidoetildimetilamina. Entre las aminas grasas disponibles comercialmente figuran, no exclusivamente, Incromine^{MC} BB de Croda, Amidoamine^{MC} MSP de Nikkol, y la serie Lexamine de Inolex. La serie Acetamine de Kao Corp; Berol 380,453 y 455 y la serie Ethmeen^{MC} de Ako Nobel, y Marlazin^{MC} L10, OL2, TL5/2, T50 de Condea Chemie.

Como se ha descrito antes, los agentes tensioactivos forman el revestimiento cristalino líquido laminar de los góbulos oleosos en suspensión en la fase acuosa de la emulsión de aceite en agua de la presente invención. La cantidad de los tres agentes tensioactivos utilizados en la emulsión de aceite en agua de la presente invención típicamente es de 20, preferiblemente de 35 a 65, preferiblemente a 55 % en peso del agente tensioactivo lipófilo no iónico, de 15, preferiblemente de 25 a 50, preferiblemente a 40% en peso del agente tensioactivo hidrófilo no iónico y de 5, preferiblemente de 10 a 45, preferiblemente a 35% en peso del agente tensioactivo iónico, en relación al peso total combinado de agentes tensioactivos. El revestimiento de glóbulos oleosos comprende una cantidad total de agente tensioactivo, agente tensioactivo lipófilo y agente tensioactivo iónico que sea de entre 2 y 20% en peso sobre la base del peso total de la emulsión de aceite en agua. Preferiblemente, la cantidad total es de 2,5, más preferiblemente de 3 a 10, más preferiblemente de aproximadamente 6% en peso en relación al peso total de la emulsión de aceite en agua.

La relación del peso total de compuestos tensioactivos al peso total de aceite típicamente es de 1:2,5 a 1:25.

La cantidad del monómero en la emulsión de aceite en agua de la presente discusión típicamente es de aproximadamente 0,2, preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 40, más preferiblemente de 5% a aproximadamente 20% en peso, sobre la base del peso total de la emulsión de aceite en agua. La cantidad de iniciador de la emulsión de aceite en agua típicamente es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1% en peso sobre la base del peso total de la emulsión de aceite en agua.

La fase acuosa típicamente es agua, por ejemplo agua desionizada. La fase acuosa también puede contener otros aditivos tales como compuestos que rebajan el punto de congelación, por ejemplo alcoholes, por ejemplo alcohol isopropílico y propilenglicol; agentes tampón, por ejemplo fosfatos de metales alcalinos tales como fosfato sódico monobásico monohidratado, fosfato disódico dibásico; biocidas, por ejemplo Proxel GXL; y antiespumantes, por ejemplo octametilciclotetrasiloxano (Antifoam A de Dow Corn). También pueden estar presentes en la fase acuosa otros aditivos y coadyuvantes siempre que se mantenga la estabilidad de la emulsión de aceite en agua. Otros

aditivos incluyen también aditivos agrícolamente activos solubles en agua.

La fase oleosa o los glóbulos de aceite revestidos constituyen de 5, preferiblemente de 8 y, más preferiblemente, de 10 a 50%, preferiblemente a 45% y muy preferiblemente a 40% en peso, sobre la base del peso total de la composición de emulsión de aceite en agua. Típicamente la relación aceite/agua es inferior o igual a 1.

- 5 También pueden estar presentes en la emulsión de aceite en agua de la presente invención otros aditivos, siempre que se mantengan la estabilidad y la actividad de la emulsión de aceite en agua. La emulsión de aceite en agua de la presente invención puede contener adicionalmente agentes tensoactivos coadyuvantes para intensificar el depósito. la mojadura y la penetración del ingrediente agrícolamente activo en el sitio diana, por ejemplo, la cosecha, el maíz o el organismo; siendo bien conocida por los expertos en la técnica la cantidad deseada. Entre los
- 10 agentes tensoactivos coadyuvantes deseados figuran, no limitativamente, nonilfenoles etoxilados, alcoholes sintéticos o naturales etoxilados, sales de los ésteres o ácidos succínicos, organosiliconas etoxiladas, aminas grasas etoxiladas y mezclas de agentes tensoactivos con aceites minerales o vegetales.

La emulsión de aceite en agua de la presente invención se puede preparar de acuerdo con el procedimiento descrito en la patente U.S. 5.952.364-.

- 15 El ingrediente agrícolamente activo o una combinación de ingredientes agrícolamente activos se funde o disuelve primeramente en los monómeros poliméricos, añadiendo disolvente si se desea, después de lo cual se disuelven en la mezcla los agentes tensoactivos no iónicos. Luego se homogeneiza la mezcla por cavitación usando un homogeneizador de alta presión que proporcione glóbulos oleosos de pequeña partícula. El tamaño medio de los glóbulos oleosos revestidos típicamente es inferior a 800 nanómetros y, muy preferiblemente de aproximadamente
- 20 200 nanómetros, tamaño determinado por análisis de tamaño de partícula por difracción con láser y barrido por microscopía electrónica. Una vez que se ha alcanzado el tamaño de partícula deseable, la emulsión se calienta hasta la temperatura de activación del monómero deseado para iniciar la reacción de polimerización de las gotitas de aceite. Luego se mantiene constante la temperatura durante un cierto tiempo para acabar la reacción de polimerización.

- 25 En una realización, la emulsión de aceite en agua se prepara:

(1) fundiendo o disolviendo un(os) ingrediente(s) agrícolamente activo(s) en un monómero o una mezcla e monómeros y opcionalmente en un disolvente o iniciador de monómero adecuado;

- (2) mezclando una fase oleosa (A) que comprende el tensoactivo lipófilo, el monómero que contiene el(los) ingrediente(s) agrícolamente activos disuelto(s), el tensoactivo hidrófilo el tensoactivo iónico, un compuesto
- 30 agrícolamente activo y opcionalmente un disolvente adecuado y (B) una fase acuosa que opcionalmente incluye un iniciador de monómero (o el iniciador soluble en agua se podría añadir después del proceso de homogeneización) para obtener una mezcla; y

(3) homogeneizando la mezcla someténdola a cavitación,

- (4) calentando la emulsión hasta la temperatura de activación del monómero deseada para iniciar la reacción de
- 35 polimerización dentro de las gotitas de aceite.

La temperatura se mantiene luego constante durante un cierto tiempo para finalizar la reacción de polimerización.

- En la primera etapa, la mezcla se puede formar por agitación convencional, por ejemplo, usando un homogeneizador rotatorio de alta cizalladura a una velocidad de aproximadamente 2000 a 7000 rpm durante un tiempo entre 5 y 60 minutos y a una temperatura de como mínimo 5 a 10°C por debajo de la temperatura de
- 40 activación del iniciador. La temperatura de la emulsión durante la homogeneización se debe controlar también que sea como mínimo de 5 a 10°C inferior a la temperatura de activación del iniciador de monómero para evitar que la reacción de polimerización transcurra dentro del homogeneizador.

- La homogeneización puede realizarse usando un homogeneizador de alta presión que funcione a presiones entre aproximadamente 200 y 1000 bar, como es bien conocido por los expertos en la técnica. El procedimiento se realiza
- 45 en sucesivas pasadas, generalmente de 1 a 12 pasadas a una presión seleccionada volviendo a la presión normal entre cada pasada. La homogeneización de la segunda etapa se puede realizar también bajo la acción de ultrasonidos, alternativamente usando un homogeneizador equipado con una cabeza de tipo rotor-estator.

- Otra realización de la presente invención es el uso de la emulsión de aceite en agua en aplicaciones agrícolas para prevenir o eliminar organismos no necesarios por ejemplo, hongos, malas hierbas, insectos, bacterias u otros
- 50 microorganismos y otras plagas. Esto incluiría su uso para la protección de una planta frente al ataque de un organismo fitopatógeno, o el tratamiento de una planta ya infectada por un organismo fitopatógeno, que comprende aplicar la emulsión de aceite en agua al suelo, una planta, follaje, fruta y/o semilla en una cantidad inhibidora de la

5 enfermedad y fitopatológicamente aceptable. El término en una cantidad inhibitoria de la enfermedad y fitopatológicamente aceptable se refiere a una cantidad de un compuesto que mata o inhibe la enfermedad de la planta que se desea controlar, pero que no es significativamente tóxica para la planta. La concentración exacta de compuesto activo requerido varía con la enfermedad fúngica a controlar, la especie de planta particular, las condiciones climáticas y similares, como es bien conocido en la técnica.

10 Adicionalmente, las emulsiones de aceite en agua de la presente invención son útiles para el control de insectos u otras plagas, por ejemplo roedores. Por tanto, la presente invención está dirigida también a un método para inhibir un insecto o una plaga, que comprende aplicar a un locus del insecto o plaga una emulsión de aceite en agua que comprende una cantidad inhibitoria del insecto de un compuesto agrícolamente activo para tal uso. El "locus" de insectos o plagas es un término que se usa aquí para referirse al ambiente en el que viven los insectos o plagas o en el que están presentes sus huevos, incluido el aire que los rodea, el alimento que comen, los objetos con los que tienen contacto. Por ejemplo se pueden controlar los insectos que comen o las plantas comestibles u ornamentales aplicando el compuesto activo a partes de plantas tales como semilla, retoños o cortes de lo plantado, las hojas, tronco, frutos, granos, raíces o al suelo en el que crecen las raíces. Se contempla que los compuestos agrícolamente activos y las emulsiones de aceite en agua que los contienen pueden ser útiles también para proteger productos textiles, papel, granos almacenados, semillas, animales domesticados, edificios y seres humanos aplicando a ellos o cerca de ellos un compuesto activo. El término "inhibiendo un insecto o plaga" se refiere a la disminución del número de insectos vivos o plagas, o una disminución del número de huevos de insectos vivos. La cuantía de la reducción realizada por el compuesto depende, obviamente, de la velocidad de aplicación del compuesto, el compuesto particular usado y el insecto o la especie de plaga diana. Se debe usar como mínimo una cantidad de inactivación. Los términos "cantidad de insecto o plaga de inactivación" se usan para describir la cantidad que es suficiente para causar una reducción medible mensurable de la población de insecto o plaga tratada, como es bien conocido en la técnica.

25 El locus al que se aplica un compuesto o composición puede ser cualquier locus inhibido por un insecto, ácaro o plaga, por ejemplo, cosechas de vegetales, fruta y árboles de nuez, vinos de uva, plantas ornamentales, animales domesticados, superficies exteriores e interiores de edificios y suelo en torno a edificios.

A causa de la capacidad singular de los huevos de insectos de resistir a la acción tóxica, pueden ser necesarias aplicaciones repetidas para controlar larvas aparecidas de nuevo, como acaece en otros insecticidas y acaricidas conocidos.

30 Adicionalmente, la presente invención se relaciona con el uso de emulsiones de aceite en agua que comprenden compuestos agrícolamente activos que son herbicidas. El término herbicida se usa aquí con el significado de un ingrediente activo que mata, controla o modifica adversamente el crecimiento de plantas. Una cantidad herbicidamente eficaz o que controla la vegetación es una cantidad de ingrediente activo que causa un efecto adversamente modificador e incluye desviaciones de desarrollo, letales, regulación, desecación, retardo naturales y similares. Los términos plantas y vegetación incluyen retoños emergentes y vegetación establecida.

40 La actividad herbicida se exhibe cuando se aplican directamente al locus de la planta no deseada en cualquiera de sus etapas de crecimiento o antes de que emerjan las cosechas. El efecto observado depende de la especie de planta a controlar la etapa de crecimiento de la planta, el tamaño de partícula de los componentes sólidos, el estado ambiental en el momento de uso, los coadyuvantes y vehículos específicos empleados, el tipo de suelo y similares, así como la cantidad de compuesto químico aplicado. Estos y otros factores se pueden ajustar como es conocido en la técnica para promover la acción herbicida selectiva. Generalmente se prefiere aplicar tales herbicidas después de la emergencia a la vegetación relativamente inmadura para conseguir el control máximo de cosecha.

45 Otro aspecto específico de la presente invención es un método de prevención o control de plagas tales como nematodos, ácaros, artrópodos, roedores, termitas, bacterias u otros microorganismos, que comprende aplicar a un locus en el que se desea el control o la prevención una composición de la presente invención que comprende el compuesto activo apropiado tal como un nematocida, acaricida, artropocida, ridenticida, termicida o biocida.

La cantidad real de compuesto agrícolamente activo a aplicar a los locus de enfermedad, insectos y ácaros, cosechas u otras plagas es bien conocida y puede determinarse fácilmente por los expertos en la técnica a la vista de las directrices anteriores.

50 Los ejemplos siguientes se presentan para ilustrar la presente invención y no limitan el alcance de la presente invención, no debiendo interpretarse que son limitativas del alcance. Las cantidades son en partes en peso o porcentajes en peso a no ser que se indique lo contrario.

Ejemplos

Estos ejemplos se presentan para ilustrar más la invención y no significa que sean limitativos.

Como se ha señalado aquí, todas las temperaturas se dan en grados Celsius y todos los porcentajes son porcentajes en peso a no ser que se indique lo contrario.

5 En estos ejemplos, el procedimiento se realiza siguiendo el siguiente método,

10 Se funde o disuelve el ingrediente agrícolamente activo en el monómero y opcionalmente un disolvente. La mezcla de monómero que opcionalmente incluye un iniciador se mezcla luego en la fase oleosa A. La fase oleosa A y la fase oleosa B se calientan separadamente a la temperatura deseada. La fase A se vierte en la fase B, agitando a 4000-8000 rpm con un homogeneizador de alta cizalladura Silverson L4RT provisto de una pantalla con hoyo cuadrado de alta cizalladura. Se mantienen las condiciones de agitación y temperatura durante 10 minutos.

La mezcla se introduce luego en un homogeneizador Niro Soavi de alta presión de 2 etapas de tipo Panda 2K, que se ajusta a una presión de 500-1000 bar para 1 a 12 pasadas sucesivas.

15 Una vez que se alcanza el tamaño de partícula deseado, se calienta la emulsión a una temperatura de activación de monómero deseada para iniciar la reacción de polimerización dentro de las gotitas de aceite. La temperatura se mantiene entonces constante durante un cierto tiempo para acabar la reacción de polimerización.

Se obtiene así una emulsión estabilizada de aceite en agua, cuyos glóbulos oleosos tienen un diámetro medio de partícula de aproximadamente 200-400 nm.

Ejemplo 1: Emulsión de aceite Trifluralin en agua

	Fase oleosa A	% en peso
20	Trifluralin	30,00
	Acrilato de metilo	5,00
	Monoestearato de diglicerol (Nikkol DGMS, de Nikko Chemical Co.)	2,57
	Sorbitan (estearato (40EO) (Tween 61, de Uniqema)	1,93
25	Amida de N,N-dimetil ácido graso	12,00
	2,2-azobis(2,4-dimetilpentanonitrilo)	0,15
	Fase acuosa B	
	Agua desionizada	37,55
	Cedepal	0,50
30	Biocida Proxel GXL	0,30
	Propilenglicol	10,00

35 La muestra no presentó formación de cristales después de dos meses de almacenamiento a 5°C. Se preparó también para comparación una emulsión convencional de aceite Trifluralin en agua sin el monómero (acrilato de metilo) o iniciador (2,2'-azobis(2,4-dimetilpentanonitrilo). Esta muestra tuvo un tamaño medio de partícula inicial y una distribución muy similar. La muestra se desestabilizó después de almacenarla a 5°C durante dos meses debido a la cristalización de la Trifluralina.

Ejemplo 2: Emulsión de aceite Miclobutanil en agua**Fase oleosa A** % en peso

	Miclobutanil	4,50
	Acrilato de metilo	10,00
5	Brij 72	2,65
	Sorbitan (estearato (40EO) (Tween 61, de Uniqema)	1,85
	A150 ND	10,00
	2,2-azobis(2,4-dimetilpentanonitrilo)	0,09

Fase acuosa B

10	Agua desionizada	60,11
	Cedepal	0,50
	Biocida Proxel GXL	0,30
	Propilenglicol	10,00

15 La muestra no presentó formación de cristales después de dos meses de almacenamiento a 0°C. Se preparó también para comparación una emulsión convencional de aceite Miclobutanil en agua sin el monómero (acrilato de metilo) o iniciador (2,2'-azobis(2,4-dimetilpentanonitrilo). Esta muestra incluía 20% de disolvente A150ND (en comparación con 10% en el ejemplo) y tuvo un tamaño medio de partícula inicial y una distribución muy similar. La muestra se desestabilizó después de almacenarla a 0°C durante dos meses debido a la cristalización del Miclobutanil.

20 **Ejemplo 3:** Emulsión de aceite Miclobutanil-en agua**Fase oleosa A** % en peso

	Miclobutanil	4,50
	Acrilato de metilo	20,00
	Brij 72	2,65
25	Sorbitan (estearato (40EO) (Tween 61, de Uniqema)	1,85
	A150 ND	10,00
	2,2-azobis(2,4-dimetilpentanonitrilo)	0,12

Fase acuosa B

	Agua desionizada	50,08
30	Cedepal	0,50
	Biocida Proxel GXL	0,30
	Propilenglicol	10,00

35 Las muestras no presentaron formación de cristales después de dos meses de almacenamiento a 0°C. Se preparó también para comparación una emulsión convencional de aceite Miclobutanil en agua sin el monómero (acrilato de metilo) o iniciador (2,2'-azobis(2,4-dimetilpentanonitrilo). Esta muestra incluía 20% de disolvente A150ND y tuvo un tamaño medio de partícula inicial y una distribución muy similar. La muestra se desestabilizó después de almacenarla a 0°C durante dos meses debido a la cristalización del Miclobutanil.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de emulsión de aceite en agua que tiene una fase de aceite y una fase de agua, comprendiendo la fase de aceite:
- 5 un aceite adaptado para formar glóbulos oleosos que tienen un diámetro medio da partícula de menos de 800 nanómetros;
- como mínimo un monómero que es compatible con la fase oleosa e insoluble en agua;
- un iniciador que es compatible con al menos un monómero para promover la polimerización;
- al menos un compuesto agrícolamente activo;
- al menos un agente tensioactivo hidrófilo no iónico;
- 10 al menos un agente tensioactivo iónico, y
- opcionalmente un segundo monómero;
- en la que la fase oleosa utiliza un compuesto agrícolamente activo que está en forma de un aceite, o un compuesto agrícolamente activo disuelto o mezclado en un aceite.
- 15 2. La composición de la reivindicación 1, en la que el agente tensioactivo lipófilo no iónico tiene un Balance Hidrófilo Lipófilo HLB de entre 2 y 5.
3. La composición de la reivindicación 2, en la que el agente tensioactivo lipófilo no iónico se selecciona entre el grupo constituido por monoalquil o polialquiléteres o ésteres de glicerol o poliglicerol opcionalmente etoxilados, monoalquil o polialquiléteres o ésteres de sorbitano opcionalmente etoxilados, monoalquil o polialquiléteres o ésteres de polioxietileno y monoalquil o polialquiléteres o ésteres de azúcares.
- 20 4. La composición de la reivindicación 3, en la que el agente tensioactivo lipófilo no iónico se selecciona entre el grupo constituido por diestearato de sacarosa, diestearato de diglicerilo, triestearato de tetraglicerilo, decaestearato de decaglicerilo, monoestearato de diglicerilo, triestearato de hexaglicerilo, pentaestearato de decaglicerilo, monoestearato de sorbitano, triestearato de sorbitano, monoestearato de dietilenglicol, el éster de glicerol y ácidos palmítico y esteárico, monoestearato polioxietilenado 2EO (que contiene 2 unidades de óxido de etileno), mono y dibehenato de glicerilo y tetrestearato de pentaeritritol.
- 25 5. La composición de la reivindicación 1, en la que el agente tenioactivo hidrófilo no iónico tiene un Balance Hidrófilo Lipófilo HLB de entre 8 y 12.
6. La composición de la reivindicación 5, en la que el agente tensioactivo hidrófilo no iónico se selección entre el grupo constituido por monoalquil o polialquiléteres o ésteres de sorbitano polietoxilado, monoalquil o polialquiléteres o ésteres de polioxietileno, monoalquil o polialquiléteres o ésteres de poliglicerol, copolímeros de bloque de polioxietileno con polioxipropileno o polioxibutileno, y monoalquil o polialquiléteres o ésteres de azúcares opcionalmente etoxilados.
- 30 7. La composición de la reivindicación 6, en la que el agente tensioactivo hidrófilo no iónico se selecciona entre el grupo constituido por monoestearato de sorbitano polioxietilenado 4EO, triestearato de sorbitano polioxietilenado 20 EO, triestearato de sorbitano polioxietilenado 20 EO, monoestearato polioxietilenado 8 EO, monoestearato de hexaglicerilo, monoestearato polioxietilenado 10 EO, diestearato polioxietilenado 12 EO y diestearato de metilglucosa polioxietilenada 20 EO.
- 35 8. La composición de la reivindicación 1, en la que el agente tensioactivo se selecciona entre el grupo constituido por (a) agentes tensioactivos aniónicos neutralizados, (b) agentes tensioactivos anfóteros, (c) derivados alquilsulfónicos y (d) agentes tensioactivos catiónicos.
- 40 9. La composición de la reivindicación 8, en la que el agente tensioactivo iónico se selecciona entre el grupo constituido por.
- sales de metales alcalinos de fosfato de dicetilo y fosfato de miristilo, en particular sales sódicas y potásicas;
- sales de metales alcalinos de sulfato de colesterilo y fosfato de colesterilo, en especial las sales sódicas;
- 45 - lipoaminoácidos y sus sales, tales como acilglutamatos monosódicos y disódicos, tales como la sal disódica del ácido N-estearoil-L-glutámico, las sales sódicas de ácido fosfatídico;

- fosfolípidos, y

- las sales monosódicas y disódicas de ácidos acilglutámicos, en particular ácido N-estearoilglutámico y

- citratos de alquil éter.

- 5 10. La composición de la reivindicación 8, en la que el agente tensioactivo iónico es (a) un fosfolípido, (b) un derivado alquilsulfónico, o (c) un compuesto seleccionado entre el grupo constituido por sales de amonio cuaternario, aminas grasas y sales de los mismos.
11. La composición de la reivindicación 1, en la que el compuesto agrícolamente activo se selecciona entre un grupo constituido por fungicidas, insecticidas, nematocidas, acaricidas, biocidas, termicidas, rodenticidas, artropocidas y herbicidas.
- 10 12. La composición de la reivindicación 1, en la que el monómero se selecciona de manera que el polímero sintetizado sea compatible con la fase oleosa, e insoluble en agua.
13. La composición de la reivindicación 1, en la que el iniciador es soluble en aceite o soluble en agua.
- 15 14. La composición de la reivindicación 1, en la que la composición de emulsión de aceite en agua es de 1 a 60% en peso en total fase oleosa, de 0,2 a 40% en peso monómero, de 0,01 a 1,0 iniciador, de 1 a 45% en peso compuesto agrícolamente activo, de 0,4 a 13% en peso agente tensioactivo lipófilo no iónico, de 0,3 a 10% en peso agente tensioactivo hidrófilo no iónico, de 0,1 a 9% en peso agente tensoactivo iónico, sobre la base de un peso total de la composición de emulsión de aceite en agua.
- 20 15. Un procedimiento para prevenir o controlar vegetación no deseada, hongos, insectos, nematodos, ácaros, roedores, termitas, bacterias y otros microorganismos, que comprende aplicar a un locus en el que se desea el control o la prevención una composición de la reivindicación 11 que ha sido calentada a la temperatura de activación del monómero y luego se mantiene constante la temperatura para finalizar la reacción de polimerización, en el que el mencionado locus no es un ser humano o un animal.