

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 567 297**

51 Int. Cl.:

A01N 25/04 (2006.01)
A01N 25/10 (2006.01)
A01N 25/30 (2006.01)
A01N 43/40 (2006.01)
A01N 33/18 (2006.01)
A01N 57/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.02.2009 E 09709120 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016 EP 2252145**

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

30 Prioridad:

04.02.2008 US 63492 P
07.03.2008 US 68529 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.04.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BOUCHER, RAYMOND;
DUMONTET, VALERIE;
GREEN, FREDERICK;
OUSE, DAVID y
TANK, HOLGER

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 567 297 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 estabilizadas de aceite en agua que incluyen ingredientes agrícolamente activos

Referencias a solicitudes relacionadas

- 5 La presente solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente provisional de EEUU de número de serie 61/063.492, presentada el 4 de febrero de 2008, y solicitud de patente provisional de EEUU de número de serie 61/068.529, presentada el 7 de marzo de 2008, ambas se incorporan expresamente como referencia en la presente memoria.

Campo de la invención

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

10 Antecedentes y compendio

- 15 Las emulsiones concentradas de aceite en agua de ingredientes líquidos activos o ingredientes activos disueltos en un disolvente se usan comúnmente en composiciones agrícolas debido a que proporcionan ciertas ventajas sobre otros tipos de formulaciones. Las emulsiones tienen base de agua, contienen poco o no contienen disolvente, permiten mezclas de ingredientes activos que se combinan en una formulación simple y son compatibles con una amplia variedad de materiales de envasado. Sin embargo, también hay varias desventajas de tales emulsiones agrícolas, concretamente que son siempre formulaciones complejas que requieren cantidades altas de agentes tensioactivos para estabilización, generalmente son muy viscosas, tienen tendencia a maduración de Ostwald de los glóbulos de la emulsión y se separan con el tiempo. Por lo tanto, se necesitan mejoras en tales formulaciones de emulsión en el campo agrícola.

- 20 Se han descrito varias composiciones de emulsión de aceite en agua para aplicaciones cosméticas y dermatológicas en las patentes EEUU 5.658.575; EEUU 5.925.364; EEUU 5.753.241; EEUU 5.935.341; EEUU 6.066.328; EEUU 6.120.778; EEUU 6.126.948; EEUU 6.689.371; EEUU 6.419.946; EEUU 6.541.018; EEUU 6.335.022; EEUU 6.274.150; EEUU 6.375.960; EEUU 6.464.990; EEUU 6.413.527; EEUU 6.461.625 y EEUU 6.902.737; todas se incorporan expresamente como referencia en la presente memoria. Sin embargo, aunque se ha encontrado que
25 estos tipos de emulsiones tienen uso ventajoso en productos de cuidado personal, estos tipos de emulsiones no se han usado previamente con compuestos agrícolamente activos, que están presentes típicamente en emulsiones a niveles mucho más altos que ingredientes cosméticos activos.

- 30 Un ejemplo de una composición de emulsión agrícola 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 patente de EEUU 2007/0027034 (solicitud de patente de EEUU de número de serie 11/495.228).

- 35 La presente invención se refiere a composiciones agrícolas que comprenden una emulsión de aceite en agua, la composición de emulsión de aceite en agua que tiene una fase de aceite y fase de agua; la composición de emulsión de aceite en agua que comprende un aceite adaptado para formar glóbulos oleosos que tienen un diámetro de partícula medio de menos de 800 nanómetros, un modificador polimérico que es compatible con la fase de aceite, 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 iónico, y agua.

Descripción detallada

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

un aceite adaptado para formar glóbulos oleosos que tienen un diámetro de partícula medio de menos de 800 nanómetros;

un modificador polimérico que es compatible con la fase de aceite, en el que el modificador polimérico es etil celulosa;

- 45 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 iónico; y
- agua.

La fase de aceite de la emulsión de aceite en agua de la presente invención utiliza o bien un compuesto agrícolamente activo que está en la forma de un aceite, o alternatively, un compuesto agrícolamente activo disuelto o mezclado en un aceite, para formar el glóbulo oleoso. Un aceite es por definición, un líquido que no es miscible con agua. Cualquier aceite que es compatible con el compuesto agrícolamente activo se puede usar en las emulsiones de aceite en agua de la presente invención. El término "compatible" significa que el aceite se disolverá o mezclará uniformemente con el compuesto agrícolamente activo y permite la formación de los glóbulos oleosos de la emulsión de aceite en agua de la presente invención. Ejemplos de aceite incluyen, pero no son limitantes, triglicéridos de ácidos grasos de cadena corta, aceites de silicona, fracciones de petróleo o hidratos de carbono tales como disolventes de naftaleno muy aromáticos, disolventes de naftaleno ligeramente aromáticos, destilados ligeros de petróleo hidrotratados, disolventes de parafina, aceite mineral, alquil bencenos, aceites parafínicos, y similar; 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 vaina de soja, y similares; aceites vegetales alquilados y ésteres de alquilo o ácidos grasos tales como metil oleato y similar.

Un compuesto agrícolamente activo se define en la presente memoria como cualquier compuesto soluble en aceite, compuesto hidrófobo, o compuesto sólido que tiene un punto de fusión por debajo de aproximadamente 95 grados centígrados o menos, que muestra alguna actividad pesticida o biocida. Se entiende que se refiere al compuesto activo per se cuando es en sí mismo un aceite o alternatively, el compuesto activo disuelto en un aceite o modificador polimérico adecuado. Tales compuestos o pesticidas incluyen fungicidas, insecticidas, nematocidas, miticidas, termiticidas, rodenticidas, artrodocidas, herbicidas, biocidas y similar. Ejemplos de tales ingredientes agrícolamente activos se pueden encontrar en The Pesticide Manual, 12^o edición. Ejemplos de pesticidas que se pueden utilizar en la emulsión de aceite en agua de la presente invención incluyen, pero no son limitantes, insecticidas de benzofuranil metilcarbamato tales como benfuracarb, y carbosulfan; insecticidas de oxima carbamato tal como aldicarb; insecticidas fumigantes tales como cloropirina, 1, 3-dicloropropeno y metil bromuro; simuladores de hormona juvenil tal como fenoxicarb; insecticidas de organofosfato tal como diclorvos; insecticidas de organotiofosfato alifático tales como malatión y terbufos; insecticidas de amida organotiofosfato alifático tal como dimetotato; insecticidas de organotiofosfato benzotriazina tales como azinfos etil y azinfos metil; insecticidas de organotiofosfato piridina tales como clorpirifos y clorpirifos metil; insecticidas de organotiofosfato pirimidina tal como diazinon; insecticidas de organotiofosfato fenil tales como paratión y paratión metil; insecticidas de éster piretroide, tales como bifentrina, ciflutrina, betaciflutrina, cihalotrina, gamma cihalotrina, lambda cihalotrina, cipermetrina, alfa cipermetrina, beta cipermetrina, fenvalerato, y permetrina; y similares.

Ejemplos de herbicidas que se pueden usar en la emulsión de aceite en agua de la presente invención incluyen, pero no son limitantes: herbicidas de amida tales como dimetenamida y dimetenamida-P; herbicidas de anilida tal como propanil; herbicidas de dicloroacetanilida tales como acetocloro, alacloro, butacloro, metolacoloro y S-metolacoloro; herbicidas de oxima ciclohexano tal como setoxidim; herbicidas de dinitroanilina tales como benfluralina, etalfluralina, pendimetalina, y trifluralina; herbicidas de nitrilo tal como asbromoxinil octanoato; herbicidas de fenoxiacético tal como 4-CPA, 2, 4-D, 3, 4-DA, MCPA, y MCPA-tioetil; herbicidas de fenoxibutírico tal como 4-CPB, 2, 4-DB, 3, 4-DB, y MCPB; herbicidas de fenoxipropiónico tales como cloprop, 4-CPP, diclorprop, diclorprop-P, 3, 4-DP, fenoprop, mecoprop y mecoprop-P; herbicidas de ariloxi fenoxi propiónico tales como cihalofop, fluazifop, fluazifop-P, haloxifop, haloxifop-R; herbicidas de piridina tales como aminopirialid, clopiralid, fluroxipir, picloram, y triclopir; herbicidas de triazole tal como etil carfentrazone; y similares.

Los herbicidas generalmente también se pueden emplear en combinación con antidotos de herbicida conocidos tales como: benoxacor, cloquintocet, daimuron, diclormid, diclonon, fenclorazole, fenclorazole-etil, fenclorim, flurazole, fluxofenim, furilazole, isoxadifen-etil, mefenpir, mefenpir-dietil, MG191, MON4660, R29148, mefenato, anhídrido naftálico, amidas del ácido N-fenil sulfonil benzoico y oxabetrinil.

Ejemplos de fungicidas que se pueden usar en las emulsiones de aceite en agua de la presente invención incluyen, pero no son limitantes, difenoconazole, dimetomorf, dinocarb, difenylamina, dodemorf, edifenfos, fenarimol, fenbuconazole, fenpropimorf, miclobutanil, ácido oleico (ácidos grasos), propiconazole, tebuconazole y similares.

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

La cantidad de ingrediente agrícolamente activo en la emulsión de agua en aceite variará dependiendo del ingrediente activo real, la aplicación del ingrediente agrícolamente activo y de los niveles de aplicación apropiados que son 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 aproximadamente 1, generalmente de aproximadamente 5, preferentemente de aproximadamente 10, más preferentemente de aproximadamente 15 y lo más preferente de aproximadamente 20 a aproximadamente 45, generalmente a aproximadamente 40, preferentemente a aproximadamente 35 y lo más preferente a aproximadamente 30 por cien en peso en base al peso total de la emulsión de aceite en agua.

El modificador polimérico se puede incluir en la fase de aceite para retardar la cristalización del ingrediente agrícolamente activo. El modificador polimérico permite el uso de ingredientes agrícolamente activos que tienen

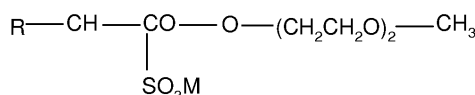
- puntos de fusión por debajo de aproximadamente 95 grados centígrados. Ejemplos de tales ingredientes agrícolas activos que se pueden usar en la composición de la emulsión de aceite en agua de la presente descripción incluyen Fluroxipir meptil, Clorpirifos, Clorpirifos metil, Trifluralin, Cihalofof butil, Etalfluralin, Benfluralin, Miclobutanil, Acequinocil, Alfa-cipermetrín, Amitraz, Bensultap, Beta-ciflutrín, Beta-cipermetrín, Bifenox, Bifentrín, Bioresmetrín, Bromoxinil octanoato, Butralin, Ciflufenamid, Ciflutrín, Cipermetrín, Diclofof-metil, Dicofof, Esfenvalerato, Etalfluralina, Etofeprox, Fenazaquin, Fenoxaprop-P etil, Fenpropatrín, Fenvalerato, Flumiclorac-pentil, Fluoroglicofen etil, Flurazole, Haloxifop-etotil, Indoxacarb, Lambda-cihalotrín, Metamifop, Metoxiclor, Oxifluorfen, Pendimetalin, Permetrín, Propaquizafop, Piributicarb, Quizalofop-P etil, Trifloxistrobin, Bromofos, Fenoxaprop-etil, Fluazolate, Nitrofen, y Profluralin.
- 5 Modificadores poliméricos adecuados para adicionar a la fase de aceite tienen muy baja solubilidad en agua y buena solubilidad en una mezcla del ingrediente activo en un estado fundido con o sin presencia de disolvente adicional. Ejemplos de modificadores poliméricos incluyen etil celulosa, por ejemplo, Ethocel 10 Std FP, Ethocel Std 4, Ethocel Std 7, Ethocel 45, Ethocel 100 FP, y Ethocel 300.
- 15 Los componentes de la emulsión de aceite en agua se combinan usando un proceso descrito a continuación para producir glóbulos oleosos que tienen un recubrimiento de cristal líquido laminar. El recubrimiento de cristal líquido laminar es una capa extremadamente fina mono o oligolaminar. Se entiende que capa oligolaminar se refiere a una capa que comprende de 2 a 5 láminas de lípidos. Este recubrimiento de cristal líquido laminar se puede detectar por microscopía de transmisión electrónica después de criofractura o tinción negativa, difracción de rayos X o microscopía óptica bajo luz polarizada. Los términos y estructura de la fase de cristal líquido laminar están bien
- 20 definidos en "The Colloidal Domain" segunda edición, de D. Fennell Evans y H. Wennerstrom, Wiley-VCH (1999), páginas 295-296 y 306-307. La capa oligolaminar está compuesta por los agentes lipófilo no iónicos, hidrófilo no iónicos, y tensioactivos iónicos, como se indicó previamente. Preferentemente, el agente tensioactivo lipófilo y el agente tensioactivo hidrófilo contienen cada uno al menos una cadena de hidrato de carbono grasa opcionalmente saturada y/o ramificada que tiene más de 12 átomos de carbono, preferentemente de 16 a 22 átomos de carbono.
- 25 Preferentemente, el agente tensioactivo lipófilo tiene un HLB entre aproximadamente 2 y aproximadamente 5. HLB es un término estándar conocido por los expertos en la técnica y se refiere a equilibrio hidrófilo lipófilo que identifica la solubilidad del emulsionante en agua o aceite.
- Lipófilo describe la capacidad de un material para disolverse en un disolvente tipo graso o lípido. El agente tensioactivo lipófilo típicamente se selecciona de mono o polialquil éteres o ésteres de glicerol o poliglicerol
- 30 opcionalmente etoxilados, mono o polialquil éteres o ésteres de sorbitán (opcionalmente etoxilados), mono o polialquil éteres o ésteres de pentaeritritol, mono o polialquil éteres o ésteres de polioxietileno, y mono o polialquil éteres o ésteres de azúcar. Ejemplos de agentes tensioactivos lipófilos incluyen, pero no son limitantes, diestearato de sacarosa, digliceril diestearato, tetragliceril triestearato, decagliceril decaestearato, digliceril monoestearato, hexagliceril triestearato, decagliceril pentaestearato, monoestearato de sorbitán, triestearato de sorbitán, dietilén glicol monoestearato, el éster de glicerol y ácidos palmítico y esteárico, monoestearato 2 EO polioxietilado (que contiene 2 unidades óxido de etileno), gliceril mono y dibehenato y tetraestearato de pentaeritritol.
- 35 Hidrófilo describe la afinidad de un material para asociarse con agua. El agente tensioactivo hidrófilo típicamente tiene un HLB de aproximadamente 8 a aproximadamente 12 y típicamente se seleccionan de mono o polialquil éteres o ésteres de sorbitán polietoxilado, mono o polialquil éteres o ésteres de polioxietileno, mono o polialquil éteres o ésteres de poliglicerol, copolímeros de bloque de polioxietileno con polioxipropileno o polioxibutileno, y mono o polialquil éteres o ésteres de azúcares opcionalmente etoxilados. Ejemplos de agentes tensioactivos hidrófilos incluyen, pero no son limitantes, monoestearato 4 EO de sorbitán polioxietilenado, triestearato 20 EO de sorbitán polioxietilenado, triestearato 20 EO de sorbitán polioxietilenado, monoestearato 8 EO polioxietilenado, hexagliceril monoestearato, monoestearato 10 EO polioxietilenado, diestearato 12 EO polioxietilenado y metilglucosa
- 40 diestearato 20 EO polioxietilenado.
- 45 Además de los agentes tensioactivos lipófilos e hidrófilos, un agente tensioactivo iónico también comprende la capa oligolaminar del recubrimiento de cristal líquido laminar.
- Los agentes tensioactivos iónicos que se pueden usar en la emulsión de aceite en agua de la presente invención
- 50 incluyen (a) agentes tensioactivos aniónicos neutralizados, (b) agentes tensioactivos anfóteros, (c) derivados alquilsulfónicos y (d) agentes tensioactivos catiónicos.
- Los agentes tensioactivos aniónicos neutralizados (a) incluyen, pero no son limitantes, por ejemplo:
- sales de metales alcalinos de dicetil fosfato y dimiristil fosfato, en particular sales de sodio y potasio;
 - sales de metales alcalinos de colesteril sulfato y colesteril fosfato, especialmente las sales de sodio;
 - ácidos lipoamino y sus sales, tales como acilglutamatos de mono y disodio, tales como la sal disódica del ácido N-estearoil-L-glutámico, las sales de sodio del ácido fosfatídico;
 - fosfolípidos; y

- las sales de mono y disodio de ácidos acilglutámicos, en particular ácido N-estearoilglutámico.

Los agentes tensioactivos aniónicos elegidos a partir de alquil éter citratos y sus mezclas que se pueden usar en las emulsiones de aceite en agua de la presente invención se describen en la patente EEUU 6.413.527, que se incorpora en la presente memoria como referencia. Alquil éter citratos incluyen monoésteres o diésteres formados por ácido cítrico y al menos un alcohol graso oxietileno que comprende una cadena alquil saturada o insaturada, lineal o ramificada que tiene de 8 a 22 átomos de carbono y que comprende de 3 a 9 grupos oxietilenos, y sus mezclas. Estos citratos se pueden elegir, por ejemplo, de mono y diésteres de ácido cítrico y de alcohol lauril etoxilado que comprende de 3 a 9 grupos oxietileno. Los alquil éter citratos preferentemente se usan en la forma neutralizada a un pH de aproximadamente 7. Los agentes de neutralización se pueden elegir a partir de bases inorgánicas, tales como hidróxido sódico, hidróxido potásico o amoníaco, y bases inorgánicas, tales como mono, di, y trietanolamina, aminometil-1, 3-propanodiol, N-metilglucamina, aminoácidos básicos, tales como arginina y lisina y sus mezclas.

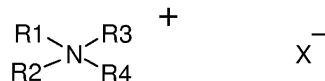
Los agentes tensioactivos anfóteros (b) incluyen, pero no son limitantes, fosfolípidos y especialmente fosfatidil etanolamina de soja pura.

Los derivados alquilsulfónicos (c) incluyen, pero no son limitantes, compuestos de la fórmula:

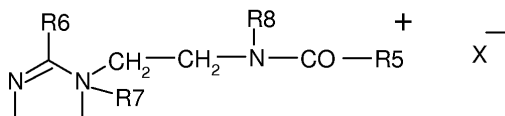


en la que R representa los radicales $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ y $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$, tomados como una mezcla o por separado, y M es un metal alcalino, preferentemente sodio.

Los agentes tensioactivos catiónicos (d) incluyen, pero no son limitantes, agentes tensioactivos según se describe en la patente EEUU 6.464.990, que se incorpora en la presente memoria como referencia. Típicamente se seleccionan a partir del grupo de sales de amonio cuaternario. Las sales de amonio cuaternario incluyen, por ejemplo: las que muestran la siguiente fórmula:



en la que los radicales R1 a R4, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical alifático lineal o ramificado que comprende de 1 a 30 átomos de carbono o un radical aromático, tal como aril o alquilaril. Los radicales alifáticos pueden comprender heteroátomos, tales como oxígeno, nitrógeno, azufre o halógenos. Los radicales alifáticos incluyen alquil, alcoxi, polioxi ($\text{C}_2\text{-C}_6$) alquileo, alquilamido, ($\text{C}_{12}\text{-C}_{22}$) alquil amido ($\text{C}_2\text{-C}_6$) alquil acetato y radicales hidroxialquilo que comprenden aproximadamente de 1 a 30 átomos de carbono; X es un anión seleccionado a partir de halidos, fosfatos, acetatos, lactatos, ($\text{C}_2\text{-C}_6$) alquil sulfatos, y alquil o alquilarilsulfonatos. Se da preferencia, como sales de amonio cuaternario a cloruros tetralquilamonio, tales como cloruros dialquildimetilamonio y alquiltrimetilamonio en los que el radical alquilo comprende aproximadamente de 12 a 22 átomos de carbono, en particular cloruros beheniltrimetil amonio, diestearildimetil amonio, cetiltrimetil amonio y benzildimetilestearil amonio, o alternativamente, cloruro estearamidopropil dimetil (miristil acetato); sales de amonio cuaternario de imidazol, tales como las de la fórmula:



en la que R5 representa un radical alquenilo o alquilo que comprende de 8 a 30 átomos de carbono, por ejemplo derivan 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 alquenilo 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 alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono; y X es un anión seleccionado a partir del grupo de halidos, fosfatos, acetatos, lactatos, alquil sulfatos, o alquil, y alquilarilsulfonatos. R5 y R6 preferentemente denotan una mezcla de radicales alquenilo o alquilo que comprenden de 12 a 21 átomos de carbono, por ejemplo que derivan de ácidos grasos de sebo, R7 preferentemente denota un radical metilo y R8 preferentemente denota hidrógeno. Las sales de amonio cuaternario también se contemplan, tal como dicloruro diamonio propano de sebo.

Las aminas grasas incluyen, pero no son limitantes, los de la fórmula:



en donde R9 es una cadena de hidratos de carbono 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 a partir de H y una cadena de hidratos de carbono opcionalmente saturada y/o ramificada, que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono; preferentemente entre 1 y 4 átomos de carbono;

m es un número entero entre 1 y 10 y preferentemente está entre 1 y 5; y n es 0 o 1.

Ejemplos de aminas grasas incluyen, pero no son limitantes, estearilamina, estearato aminoetil etanolamida, estearato dietil enetriamina, palmitamido propil dimetil amina, palmitamido propil dietil amina, palmitamido etil dietil amina, palmitamido etil dimetil amina. Aminas grasas comercialmente disponibles incluyen, pero no son limitantes, Incromine™ BB de Croda, Amidoamine™ MSP de Nikkol, y series Lexamine™ de Inolex, las series Acetamine de Kao Corp; Berol 380, 390, 453 y 455, y series Ethomeen™ de Akzo Nobel, y Marlazin™ L10, OL2, OL20, T15/2, T50 de Condea Chemie.

Como se describió anteriormente, los agentes tensioactivos forman el recubrimiento de cristal líquido laminar de los glóbulos 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 aproximadamente 20, preferentemente de aproximadamente 35 a aproximadamente 65, preferentemente de aproximadamente 55 por cien en peso de agente tensioactivo no iónico lipófilo, de aproximadamente 15, preferentemente de aproximadamente 25 a aproximadamente 50, preferentemente de aproximadamente 40 por cien en peso de agente tensioactivo no iónico hidrófilo y de aproximadamente 5, preferentemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 45, preferentemente de aproximadamente 35 por cien en peso de agente tensioactivo iónico; en base al peso combinado total de los agentes tensioactivos. El recubrimiento de glóbulos oleosos comprende una cantidad total de agente tensioactivo hidrófilo, agente tensioactivo lipófilo y agente tensioactivo iónico que está entre aproximadamente 2 y aproximadamente 20 por cien en peso, en base al peso total de la emulsión de aceite en agua. Preferentemente la cantidad total es de aproximadamente 2,5, más preferentemente de aproximadamente 3 a 10, más preferentemente de aproximadamente 6 por cien en peso, en base al peso total de la emulsión de aceite en agua.

La relación entre el peso total de los compuestos tensioactivos y el peso total del aceite es típicamente de 1:2,5 a 1:25.

La cantidad de modificador polimérico utilizado en la emulsión de aceite en agua de la presente descripción es típicamente de aproximadamente 0,2, preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 40, preferentemente de aproximadamente 20 por cien en peso en base al peso total de la emulsión de aceite en agua.

La fase acuosa es típicamente agua, por ejemplo, agua desionizada. La fase acuosa también puede contener otros aditivos tales como compuestos que bajan el punto de congelación, por ejemplo alcoholes, p. ej. isopropil alcohol y propilén glicol; agentes tampones de pH, por ejemplo álcali fosfatos tales como fosfato sódico monobásico monohidratado, fosfato sódico dibásico; biocidas, por ejemplo Proxel GXL; y antiespumantes, por ejemplo octametil ciclotetra siloxano (Antifoam A de Dow Corning). Otros aditivos y/o adyuvantes también pueden estar presentes en la fase acuosa siempre que la estabilidad de la emulsión de aceite en agua se mantenga. Otros aditivos también pueden incluir compuestos agrícolamente activos solubles en agua.

La fase de aceite o el recubrimiento de glóbulos oleosos son de 5, preferentemente de 8 y más preferentemente de 10 a 50 por cien, preferentemente a 45 y los más preferente a 40 por cien en peso, en base al peso total de la composición de emulsión de aceite en agua. La proporción aceite/agua es típicamente menos o igual a 1.

También pueden estar presentes otros aditivos y/o adyuvantes en la emulsión de aceite en agua de la presente invención, siempre que se obtenga la estabilidad y actividad de la emulsión de aceite en agua. La emulsión de aceite en agua de la presente invención adicionalmente puede contener agentes tensioactivos adyuvantes para mejorar la deposición, humectación y penetración del ingrediente agrícolamente activo sobre el lugar objetivo, p. ej. cosecha, mala hierba u organismo. Estos agentes tensioactivos adyuvantes opcionalmente se pueden emplear como un componente de la emulsión o bien en la fase de aceite de agua, o bien como un componente de mezcla en tanque; el uso de una cantidad deseada es bien conocido por los expertos en la técnica. Agentes tensioactivos adyuvantes adecuados incluyen, pero no son limitantes, fenoles nonil etoxilados, alcoholes sintéticos o naturales etoxilados, sales de los ésteres o ácidos sulfosuccínicos, organosiliconas etoxiladas, aminas grasas etoxiladas y combinaciones de agentes tensioactivos con aceites vegetales o minerales.

La emulsión de aceite en agua de la presente invención se puede preparar según el proceso descrito en la patente EEUU 5.925.364, cuyas conclusiones se incorporan en la presente memoria como referencia. El ingrediente

agrícolamente activo o una combinación de ingredientes agrícolamente activos primero se funden o disuelven en el modificador polimérico, añadiendo disolvente si se desea, después de él se disuelve el agente(s) tensioactivo no iónico en la mezcla. Después la mezcla se homogeniza por cavitación usando un homogeneizador de alta presión, para proporcionar los glóbulos oleosos de tamaño de partícula pequeño. El tamaño medio de los glóbulos oleosos recubiertos es típicamente menos de 800 nanómetros, preferentemente menos de 500 nanómetros y lo más preferente aproximadamente 200 nanómetros, según se determina usando análisis de tamaño de partícula por difracción láser y microscopía de escáner electrónico.

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

- 1) fundir o disolver un ingrediente(s) agrícolamente activo en el modificador polimérico y opcionalmente un disolvente adecuado;
- 2) mezclar una fase de aceite, que comprende surfactante lipófilo, el modificador polimérico contiene el ingrediente(s) agrícolamente activo disuelto, el surfactante hidrófilo, el surfactante iónico, un compuesto agrícolamente activo y opcionalmente un disolvente adecuado y (B) una fase de agua para obtener una mezcla; y
- 3) homogenizar la mezcla sometiendo la mezcla a cavitación.

En la primera etapa, la mezcla se puede formar por agitación convencional, por ejemplo, usando un homogeneizador de alto cizallamiento que rota a una velocidad de aproximadamente entre 2.000 y 7.000 rpm durante un tiempo aproximadamente entre 5 y 60 minutos y a una temperatura entre aproximadamente 20°C y 95°C.

La homogenización se puede llevar a cabo usando un homogeneizador de alta presión que trabaja a presiones entre aproximadamente 200 y 1.000 bar como saben los expertos en la técnica. El proceso se lleva a cabo en etapas sucesivas, generalmente de 2 a 12 etapas, a una presión seleccionada; la mezcla vuelve a la presión normal entre cada etapa. La homogenización del segundo paso también se puede llevar a cabo bajo la acción de ultrasonido o alternativamente mediante el uso de un homogeneizador equipado con una cabeza tipo rotor-estator.

Otra realización de la presente invención en el uso de la emulsión de aceite en agua en aplicaciones agrícolas para controlar, evitar o eliminar organismos vivos indeseados, p. ej. hongos, malas hierbas, insectos, bacterias u otros microorganismos y otras plagas. Esto incluiría su uso para proteger una planta frente al ataque de un organismo fitopatógeno o el tratamiento de una planta ya infestada por un organismo fitopatógeno, que comprende aplicar la composición de emulsión de aceite en agua, al suelo, una planta, una parte de una planta, hojas, flores, fruto, y/o semillas en una cantidad que inhibe una enfermedad y aceptable fitológicamente. El término "cantidad que inhibe una enfermedad y aceptable fitológicamente" se refiere a una cantidad de un compuesto que mata o inhibe la enfermedad de la planta que se desea controlar, pero no es significativamente tóxica para la planta. La concentración exacta del compuesto activo requerida varía con la enfermedad fúngica a controlar, el tipo de formulaciones empleadas, la especie de planta en particular, condiciones climáticas, y similar, como es conocido en la técnica.

Adicionalmente, las emulsiones de aceite en agua de la presente invención son útiles para el control de insectos u otras plagas, p. ej. roedores. Por lo tanto, la presente invención también se dirige a un método para inhibir un insecto o plaga que comprende la aplicación a una parte del insecto o plaga de una emulsión de aceite en agua que comprende una cantidad inhibitoria del insecto de un componente agrícolamente activo para tal uso. La "parte" de insectos o plaga es un término usado en la presente memoria que se refiere al medio ambiente en el que los insectos o plagas viven o donde están sus huevos, incluyendo el aire que les rodea, el alimento que comen, u objetos con los que contactan. Por ejemplo, insectos que comen o entran en contacto con plantas comestibles u ornamentales se pueden controlar aplicando el compuesto activo a partes de planta tales como la semilla, plantón, o cortando lo que se planta, las hojas, tallos, frutos, grano, o raíces, o el suelo en el que crecen las raíces. Se contempla que los compuestos agrícolamente activos y emulsiones de aceite en agua que los contienen, también pueden ser útiles para proteger textil, papel, grano almacenado, semillas, animales domésticos, edificios o seres humanos mediante la aplicación de un compuesto activo en o cerca de tales objetos. El término "inhibir un insecto o plaga" se refiere a una disminución en el número de insectos vivos o plagas, o una disminución en el número de huevos de insecto viables. La extensión de la reducción lograda por un compuesto depende, por supuesto, del grado de aplicación del compuesto, el compuesto usado en particular, y la especie de insecto o plaga objetivo. Se debería usar al menos una cantidad inactivante. El término "cantidad inactivante de insecto o plaga" se usa para describir la cantidad, que es suficiente para causar una reducción medible en el insecto tratado o población de la plaga, como es conocido en la técnica.

El sitio en el que se aplica el compuesto o composición puede ser cualquier sitio habitado por un insecto, ácaro o plaga, por ejemplo, cultivos vegetales, frutas y nogales, viñedos, plantas ornamentales, animales domésticos, interior o superficies exteriores de edificios, y el suelo alrededor de edificios.

Debido a la capacidad singular de los huevos de insecto de resistir acción tóxica, puede ser deseable aplicaciones repetidas para controlar larvas recién emergidas, como se sabe por otros insecticidas y acaricidas conocidos.

Adicionalmente, la presente invención se refiere al uso de emulsiones de agua en aceite que comprenden compuestos agrícolamente activos que son herbicidas. El término herbicida se usa en la presente memoria para señalar un ingrediente activo que mata, controla o si no modifica adversamente el crecimiento de las plantas. Una cantidad eficaz de herbicida o que controla la vegetación es una cantidad de ingrediente activo que causa un efecto modificante adverso y que incluye desviaciones del desarrollo natural, matando, regulando, desecando, retardando o similar. Los términos plantas y vegetación incluyen semillas emergidas y vegetación establecida.

La actividad herbicida se muestra cuando se aplican directamente al sitio de la planta indeseable en cualquier etapa del crecimiento o antes de la emergencia de la mala hierba. El efecto observado depende de la especie de planta a controlar, el estado de crecimiento de la planta, el tamaño de partícula de los componentes sólidos, las condiciones medioambientales en el momento de uso, los adyuvantes específicos y vehículos empleados, el tipo de suelo, y similar, así como la cantidad de químico aplicado. Estos y otros factores se pueden ajustar según se conoce en la técnica para promover acción selectiva del herbicida. Generalmente, se prefiere aplicar tales herbicidas postemergencia a vegetación indeseable relativamente inmadura para lograr el máximo control de malas hierbas.

Otro aspecto específico de la presente invención es un método de evitar o controlar plagas tales como nematodos, ácaros, artrópodos, roedores, termitas, bacterias u otros microorganismos, que comprende aplicar a un sitio donde se desea el control o prevención una composición de la presente invención que comprende el componente activo apropiado tal como un nematocida, acaricida, artropodocida, rodenticida, termitocida o biocida.

La cantidad real de compuesto agrícolamente activo a aplicar al lugar o enfermedad, insectos y ratones, malas hierbas u otras plagas es conocido en la técnica y se puede determinar rápidamente por los expertos en la técnica en vista de las conclusiones anteriores.

La composición de la presente invención sorprendentemente ofrece emulsiones de aceite en agua agrícolamente estables que tienen baja viscosidad y larga vida útil. Adicionalmente, las emulsiones de aceite en agua agrícolamente estables de la presente invención pueden ofrecer otras mejoras sorprendentes, p. ej. eficacia.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la presente invención. Los ejemplos no pretenden limitar el ámbito de la presente invención y no se deben interpretar así. Las cantidades son partes en peso o porcentajes en peso a menos que se indique otra cosa.

Ejemplos.

Estos ejemplos se proporcionan para ilustrar más la invención y no tienen la intención de interpretarse como limitantes.

Como se describe en la presente memoria, todas las temperaturas se dan en grados centígrados y todos los porcentajes son porcentajes en peso a menos que se indique otra cosa. Los ingredientes activos de todos los ejemplos son supersaturados.

En estos ejemplos, el proceso se lleva a cabo usando el siguiente procedimiento:

El ingrediente agrícolamente activo sólido se funde o disuelve en el modificador polimérico. Después el modificador polimérico se mezcla en la fase A de aceite. La fase A de aceite y la fase B de agua se calientan separadamente a la temperatura deseada. La fase B se vierte sobre la fase A, con agitación a 4.000-8.000 rpm proporcionado por un homogeneizador de alto cizallamiento Silverson L4RT acoplado con un filtro de alto cizallamiento de agujero cuadrado. Se mantienen las condiciones de agitación y temperatura durante 10 minutos.

Después la mezcla se introduce en un homogeneizador de 2 etapas de alta presión Niro Soavi de tipo Panda 2K, que se ajusta a una presión de 1.000 bar para 2 a 12 etapas sucesivas.

De esta manera se obtiene una emulsión de aceite en agua, cuyos glóbulos oleosos tienen un diámetro medio típicamente alrededor de 200 nm.

Ejemplo 1: emulsión de aceite en agua fluoxipir MHE

Fase A de agua	% en peso
Fluoxipir metil heptil éster	27,29
Etocel 10 Std FP	2,73
Diglicerol monoestearato (Nikkol DGMS de Nikko Chemical Co.)	2,70
Sorbitán (40EO) estearato (Tween 61 de Uniqema)	2,03
Aceite (AMD 810)	12,12

Fase B de agua

Agua desionizada	42,30
Biocida Proxel GLX	0,10
Cedepal TD-407	0,73
Glicerina	10,00

Las muestras no mostraron signo de formación de cristal, cremosidad o sedimento después de 10 semanas a 0°C a temperatura ambiente. El tamaño de los glóbulos oleosos en la emulsión de aceite en agua según se determinó por Malvern Zetasizer era 242 nm. La emulsión de aceite en agua era estable bajo condiciones de almacenamiento acelerado de prueba de 10 semanas a congelación/fusión (el ciclo diario de temperatura de -10°C a 40°C) y 54°C sin cambio en el tamaño de los glóbulos oleosos y sin sedimentación o sinéresis.

5

Ejemplo 2: emulsión de aceite en agua fluoxipir MHE

Fase A de agua	% en peso
Fluoxipir metil heptil éster	27,29
Etocel 100FP	2,73
Diglicerol monoestearato (Nikkol DGMS de Nikko Chemical Co.)	2,70
Sorbitán (40EO) estearato (Tween 61 de Uniqema)	2,03
Aceite (AMD 810)	12,12
Fase B de agua	
Agua desionizada	48,30
Biocida Proxel GLX	0,10
Cedepal TD-407	0,73
Propilén glicol	4,00

El tamaño de los glóbulos oleosos en la emulsión de aceite en agua según se determinó por Malvern Zetasizer era 410 nm. Las muestras no mostraron signo de formación de cristal, cremosidad o sedimento después de 10 semanas a 0°C a temperatura ambiente. La emulsión de aceite en agua era estable bajo condiciones de almacenamiento acelerado de prueba de 10 semanas a congelación/fusión (el ciclo diario de temperatura de -10°C a 40°C) y 54°C sin cambio en el tamaño de los glóbulos oleosos y sin sedimentación o sinéresis.

10

Ejemplo 3: emulsión de aceite en agua fluoxipir MHE

Fase A de agua	% en peso
Fluoxipir metil heptil éster	25,9
Etocel Std 7	2,6
Diglicerol monoestearato (Nikkol DGMS de Nikko Chemical Co.)	2,6
Sorbitán (40EO) estearato (Tween 61 de Uniqema)	1,9
Aceite (AMD 810)	11,5
Fase B de agua	
Agua desionizada	54,2
Fosfato de sodio, dibásico	0,3
Fosfato de sodio, monobásico monohidratado	0,2
Biocida Proxel GLX	0,3
Sal disodio de ácido glutámico n-estearoil (Amisoft HS-21P de Ajinomoto)	0,5

Las muestras no mostraron signo de formación de cristal, cremosidad o sedimento después de 10 semanas a 0°C a temperatura ambiente. El tamaño de los glóbulos oleosos en la emulsión de aceite en agua según se determinó por Malvern Zetasizer era 190 nm. La emulsión de aceite en agua era estable bajo condiciones de almacenamiento acelerado de prueba de 2 semanas a temperatura ambiente, y 54°C sin cambio en el tamaño de los glóbulos oleosos y sin sedimentación o sinéresis.

Ejemplo 4: emulsión de aceite en agua trifluralín

Fase A de agua	% en peso
Trifluralín	24,0
Etocel Std 4	2,4
Diglicerol monoestearato (Nikkol DGMS de Nikko Chemical Co.)	2,6
Sorbitán (40EO) estearato (Tween 61 de Uniqema)	1,9
Genigen 4166	9,6
Fase B de agua	
Agua desionizada	51,2
Sal disodio de ácido glutámico n-estearoil (Amisoft HS-21P de Ajinomoto)	0,5
Biocida Proxel GLX	0,3
1, 2-propanediol	7,5

Las muestras no mostraron signo de formación de cristal, cremosidad o sedimento después de dos semanas a temperatura ambiente. El tamaño de los glóbulos oleosos en la emulsión de aceite en agua según se determinó por Malvern Zetasizer era 185 nm. La emulsión de aceite en agua era estable bajo condiciones de almacenamiento acelerado de prueba de 2 semanas a 40°C y 54°C sin cambio en el tamaño de los glóbulos oleosos y sin sedimentación o sinéresis.

Ejemplo 5: emulsión de aceite y agua clorpirifós

Fase A de agua	% en peso
Clorpirifós	10,0
Etocel 4S	1,0
Genigen 4166	2,4
Sorbitán (40EO) estearato (Tween 61 de Uniqema)	1,5
Estearil éter PEG 2	2,0
Fase B de agua	
Agua desionizada	82,6
Sal disodio de ácido glutámico n-estearoil (Amisoft HS-21P de Ajinomoto)	0,5

Las muestras no mostraron signo de formación de cristal, cremosidad o sedimento después de dos semanas a temperatura ambiente. El tamaño de los glóbulos oleosos en la emulsión de aceite en agua según se determinó por Malvern Zetasizer era 190 nm. La emulsión de aceite en agua era estable bajo condiciones de almacenamiento acelerado de prueba de 2 semanas a 40°C y 54°C sin cambio en el tamaño de los glóbulos oleosos y sin sedimentación o sinéresis.

Ejemplo 6: emulsión de aceite y agua clorpirifós

	% en peso
Fase A de agua	
Clorpirifós	20,0
Etocel 4S	2,0
Genigen 4166	4,8
Sorbitán (40EO) estearato (Tween 61 de Uniqema)	1,7
Estearil éter PEG 2	2,3
Fase B de agua	
Agua desionizada	61,1
Sal disodio de ácido glutámico n-estearoil (Amisoft HS-21P de Ajinomoto)	0,6
1, 2-peopilén glicol	7,5

Las muestras no mostraron signo de formación de cristal, cremosidad o sedimento después de dos semanas a temperatura ambiente. El tamaño de los glóbulos oleosos en la emulsión de aceite en agua según se determinó por Malvern Zetasizer era 190 nm. Las condiciones de almacenamiento acelerado de prueba de 2 semanas a 40°C llevaron a un ligero aumento del tamaño de los glóbulos oleosos a 200 nm.

5

REIVINDICACIONES

1. Una composición de emulsión de aceite en agua que tiene una fase de aceite y una fase de agua, la fase de aceite comprende:
 - 5 un modificador polimérico que es compatible con la fase de aceite, en el que el modificador polimérico es etil celulosa;
 - 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 iónico.
- 10 2. La composición de la reivindicación 1, en la que el agente tensioactivo lipófilo no iónico tiene un equilibrio hidrófilo lipófilo entre 2 y 5.
3. La composición de la reivindicación 2, en la que el agente tensioactivo lipófilo no iónico se selecciona del grupo que consiste en mono o polialquil éteres o ésteres de glicerol o poliglicerol, mono o polialquil éteres o ésteres de sorbitán, mono o polialquil éteres o ésteres de pentaeritritol, mono o polialquil éteres o ésteres de polioxietileno, y
15 mono o polialquil éteres o ésteres de azúcar.
4. La composición de la reivindicación 3, en la que el agente tensioactivo lipófilo no iónico se selecciona del grupo que consiste en diestearato de sacarosa, digliceril diestearato, tetragliceril triestearato, decagliceril decaestearato, digliceril monoestearato, hexagliceril triestearato, decagliceril pentaestearato, monoestearato de sorbitán, triestearato de sorbitán, dietilén glicol monoestearato, el éster de glicerol y ácidos palmítico y esteárico,
20 monoestearato 2 EO polioxietilado (que contiene 2 unidades óxido de etileno), gliceril mono y dibehenato y tetraestearato de pentaeritritol.
5. La composición de la reivindicación 1, en la que el agente tensioactivo hidrófilo no iónico tiene un equilibrio hidrófilo lipófilo entre 8 y 12.
6. La composición de la reivindicación 5, en la que el agente tensioactivo hidrófilo no iónico se selecciona del grupo que consiste en mono o polialquil éteres o ésteres de sorbitán polietoxilado, mono o polialquil éteres o ésteres de polioxietileno, mono o polialquil éteres o ésteres de poliglicerol, copolímeros de bloque de polioxietileno con polioxipropileno o polioxibutileno, y mono o polialquil éteres o ésteres de azúcares.
7. La composición de la reivindicación 6, en la que el agente tensioactivo hidrófilo no iónico se selecciona del grupo que consiste en monoestearato 4 EO de sorbitán polioxietilenado, triestearato 20 EO de sorbitán polioxietilenado, triestearato 20 EO de sorbitán polioxietilenado, monoestearato 8 EO polioxietilenado, hexagliceril monoestearato, monoestearato 10 EO polioxietilenado, diestearato 12 EO polioxietilenado y metilglucosa diestearato 20 EO polioxietilenado.
8. La composición de la reivindicación 1, en la que el agente tensioactivo iónico se selecciona del grupo que consiste en (a) agentes tensioactivos aniónicos neutralizados, (b) agentes tensioactivos anfóteros, (c) derivados alquilsulfónicos y (d) agentes tensioactivos catiónicos.
35
9. La composición de la reivindicación 8, en la que el agente tensioactivo iónico se selecciona del grupo que consiste en:
 - sales de metales alcalinos de dicetil fosfato y dimiristil fosfato, en particular sales de sodio y potasio;
 - 40 - sales de metales alcalinos de colesteril sulfato y colesteril fosfato, especialmente las sales de sodio;
 - ácidos lipoamino y sus sales, tales como acilglutamatos de mono y disodio, tales como la sal disódica del ácido N-estearoil-L-glutámico, las sales de sodio del ácido fosfatídico;
 - fosfolípidos;
 - 45 - las sales de mono y disodio de ácidos acilglutámicos, en particular ácido N-estearoilglutámico.
 - alquil éter citratos.
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 a partir del grupo que consiste en sales de amonio cuaternario, aminas ácidas y sus sales.

11. La composición de la reivindicación 1, en la que el compuesto agrícolamente activo se selecciona a partir del grupo que consiste en fungicidas, insecticidas, nematocidas, miticidas, biocidas, termiticidas, rodenticidas, artrocidias y herbicidas.
- 5 12. La composición de la reivindicación 1, en la que la composición de la emulsión de aceite en agua es de 1 a 60 por cien en peso de la fase de aceite total, de 0,2 a 40 por cien en peso de modificador polimérico, de 1 a 45 por cien en peso de compuesto agrícolamente activo, de 0,4 a 13 por cien en peso de agente tensioactivo lipófilo no iónico, de 0,3 a 10 por cien en peso de agente tensioactivo hidrófilo no iónico, de 0,1 a 9 por cien en peso de agente tensioactivo iónico, en base al peso total de la composición de emulsión de aceite en agua.
- 10 13. Un método para prevenir o controlar hongos, insecticidas, nematodos, arácnidos, artrópodos, roedores, termitas, bacterias y otros microorganismos, que comprende aplicar a un sitio donde se desea control o prevención una composición de la reivindicación 11, en el que dicho sitio no es un humano o un animal.
14. Un método para evitar o controlar vegetación indeseada, que comprende aplicar a un sitio donde se desea control o prevención una composición de la reivindicación 11.