

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 585 836**

51 Int. Cl.:

A01N 25/02 (2006.01)

A01N 25/04 (2006.01)

A01N 43/653 (2006.01)

A01N 43/50 (2006.01)

A01N 43/40 (2006.01)

A01N 47/12 (2006.01)

A01N 47/20 (2006.01)

A01N 37/42 (2006.01)

A01N 53/00 (2006.01)

A01N 25/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2011 E 11174573 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.06.2016 EP 2548437**

54 Título: **Método mejorado para producir disoluciones de pesticidas emulsionables**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.10.2016

73 Titular/es:

**ARYSTA LIFESCIENCE BENELUX SPRL (100.0%)
Rue de Renory 26/1
4102 Ougrée, BE**

72 Inventor/es:

PIROTTE, ALAN

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 585 836 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

Método mejorado para producir disoluciones de pesticidas emulsionables

Campo de la invención.

La invención generalmente se refiere al campo de la química agrícola, y más específicamente a la producción de disoluciones de pesticidas emulsionable. En particular, la invención se refiere a un conjunto de partes y a una composición adecuada para la producción de un amplio rango de concentrados de pesticidas emulsionable. La invención además se refiere a los concentrados emulsionables que derivan de ellos, y al uso de las emulsiones que se obtienen de añadir los concentrados emulsionables a agua para el tratamiento de cultivos. En un aspecto final la invención proporciona un método para tratar cultivos agrícolas.

Antecedentes.

Las formulaciones agroquímicas están diseñadas para hacer el producto de uso práctico y para obtener una distribución uniforme de una cantidad pequeña de sustancia activa a lo largo de un área amplia para el tratamiento de un cultivo agrícola. Cuando se desarrolla una formulación, se necesita tener en cuenta una serie de factores: el tipo de aplicación, el cultivo a tratar, la variación regional en práctica agronómica, y por último pero no menos importante las propiedades fisicoquímicas de la sustancia activa, que incluye punto de fusión, solubilidad y estabilidad química.

Las formulaciones químicas son preferentes para el agricultor para preparar disoluciones en espray por muchas razones. Se pueden medir volumétricamente, son fáciles de manipular, forman emulsiones estables o dispersiones espontáneamente y, dado un diseño del contenedor apropiado, normalmente son fáciles de extraer del envase. También son fáciles de manipular en sistemas de manipulación al por mayor y generalmente no causan problemas de aplicación.

Un concentrado emulsionable consiste en un ingrediente activo disuelto en un disolvente orgánico, con suficiente emulsionante añadido para crear una emulsión de aceite en agua después de la adición de agua al concentrado emulsionable. Una emulsión es una mezcla en la que se disuelve un líquido en otro líquido. En una emulsión agroquímica, a menudo el agua es la fase continua (vehículo) mientras que las gotas de aceite que consisten en disolvente más ingrediente activo agroquímico, están disueltas en ella.

El disolvente para usar en un concentrado emulsionable se selecciona según su capacidad de solubilizar un ingrediente activo seleccionado. Este requerimiento a menudo se consigue con disolventes aromáticos y isoparafínicos. Sin embargo, el uso de disolventes con bajo punto de inflamabilidad se hace más restrictivo ya que la normativa gubernamental restringe su transporte y manipulación. Por lo tanto, hay una necesidad de evitar el uso de disolventes inflamables para la solubilización del ingrediente activo, especialmente para ingredientes activos de pesticidas.

Para producir una emulsión concentrada, el emulsionante se debe seleccionar cuidadosamente para obtener una formulación en la que se distribuya óptimamente un ingrediente agroquímicamente activo seleccionado. Para formar emulsiones concentradas estables, se requiere anclaje irreversible de las gotas de aceite y fuerte repulsión estérica entre partículas. Se tiene que prevenir la floculación irreversible, o coalescencia, de las emulsiones por la creación de una barrera de energía que es suficiente para evitar que las gotas se aproximen mucho entre ellas. Se puede dar la estabilización estérica usando tensioactivos.

Los requerimientos demandados señalados anteriormente dan como resultados productos que se desarrollan para un ingrediente activo específico. Esto da como resultado una gran variedad de productos en el almacén en una planta de formulación. Mientras que el desarrollo de productos de una nueva formulación supone un largo periodo de tiempo, se incrementa la demanda de servicio justo a tiempo en respuesta al ataque de enfermedades a las plantas. Los formuladores de agroquímicos están en enfrentamiento directo con el incremento de costes de materia prima y lugares de almacenamiento, y por otro lado con el aumento de complejidad de las formulaciones de agroquímicos.

La patente EP 1.625.791 se refiere a una composición insecticida que incluye un compuesto cloronicotínico como un ingrediente insecticidamente activo, un disolvente orgánico que es un disolvente mezclado que comprende dimetilsulfóxido o bien dimetilacetamida o butirolactona o es un disolvente ternario que comprende el disolvente mezclado y N-metilpirrolidona añadido, y (3) un tensioactivo de aceite de castor o un tensioactivo de copolímero en bloque de óxido de propileno/óxido de etileno.

La patente de EEUU 4.502.861 se refiere al almacenamiento de formulaciones estables de composiciones antipolilla que contienen un ácido 5-fenil carbamoil barbitúrico y un piretroide sintético como ingredientes activos y, como componentes de la formulación, aminas o amidas alifáticas o cicloalifáticas o sus derivados, y, si es apropiado, disolventes orgánicos y agua, tensioactivos, emulsionantes y/o dispersantes, y opcionalmente ácidos carboxílicos alifáticos.

La patente WO 2006/002984 se refiere a composiciones líquidas de pesticida concentrado de la invención que comprende: a) al menos un compuesto C pesticida orgánico que tiene una solubilidad en agua de no más de 1 g/l a 25°C/1.013 mbar, b) al menos un disolvente S orgánico que tiene una solubilidad en agua de al menos 10 g/l a 25°C/1.013 mbar, y que es capaz de disolver el compuesto C pesticida, siempre que la proporción de peso entre agua y disolvente no exceda 1:2, c) al menos un copolímero de bloque P no iónico que comprende al menos una fracción de óxido de polietileno PEO y al menos una fracción de poliéter hidrofóbica que consiste en unidades repetidas seleccionadas de óxidos de alquileo C3-C10 y óxido de estireno, d) opcionalmente uno o más tensioactivos no poliméricos.

La patente de EEUU 2008/182755 se refiere a una composición líquida agroquímica que tiene un estado estable diluido en agua, que comprende de 0,5 a 30% en peso de uno o más compuestos activos agroquímicos hidrófobos, de 1 a 20% en peso de uno o más tensioactivos no iónicos seleccionados del grupo que consiste en un copolímero de bloque polioxi etileno polioxi propileno y similar, de 0 a 10% en peso de uno o más tensioactivo aniónico, de 6 a 60% en peso de gamma-butirolactona, y de 20 a 75% en peso de 1, 3-dimetil-2-imidazolidinona; y disolución diluida en agua obtenida por dilución de la composición líquida agroquímica con una cantidad de agua de 10 a 10.000 veces.

La patente WO 2007/110355 describe un concentrado emulsionable que comprende una mezcla de disolvente que incluye gamma-butirolactona así como un disolvente aromático, y este concentrado también contiene una mezcla de emulsionantes, que incluye un copolímero de óxido de etileno /óxido de propileno.

Permanece una necesidad en la técnica para mejorar el proceso de fabricación de productos agroquímicos y para disoluciones pesticidas emulsionables, en particular para productos con un perfil medioambiental mejorado, que son fáciles de fabricar, almacenar y usar, y son económicamente interesantes de producir.

La presente invención pretende resolver o al menos mejorar algunos de los problemas mencionados anteriormente. En particular, la invención pretende proporcionar disoluciones pesticidas emulsionables que son capaces de reducir costes de almacén mientras que no restringe que el formulador provea a los agricultores de un amplio rango de producto de concentrados emulsionables. Los concentrados emulsionables son capaces de proporcionar buena estabilidad de la emulsión durante un periodo prolongado tanto a temperaturas elevadas como de congelación. Además las formulaciones agroquímicas tienen un impacto medioambiental más bajo y son más seguras en su uso.

Compendio de la invención.

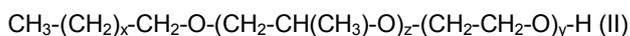
En un primer aspecto, la presente invención proporciona un conjunto de partes para producir una disolución pesticida emulsionable que comprende:

(a) un disolvente orgánico miscible en agua seleccionado de la lista de un éter glicol, un formal glicerol, dimetil sulfóxido, gamma-butirolactona o sus mezclas,

(b) un alcohol alcoxilado, y

(c) un ingrediente activo pesticida,

caracterizado por que, el alcohol alcoxilado es de la fórmula (II),



donde x es de 10 a 13, y es de 10 a 60; y z es de 2 a 45; y el número mínimo de peso molecular medio de alcohol alcoxilado, expresado en unidades de masa atómica, es al menos 1.000.

Un conjunto de partes para producir una disolución pesticida emulsionable que comprende:

(a) un disolvente orgánico miscible en agua seleccionado de la lista de un éter glicol, un formal glicerol, dimetil sulfóxido, gamma-butirolactona o sus mezclas,

(b) un alcohol alcoxilado con una media de 6 a 80 moles de óxido de etileno y de 2 a 60 moles de óxido de propileno por mol de alcohol; y

(c) un ingrediente activo pesticida.

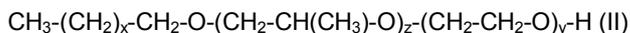
La presente invención además se refiere a una composición para producir disoluciones pesticidas emulsionables obtenidos de dicho conjunto que comprende:

(a) un disolvente orgánico miscible en agua seleccionado de la lista de un éter glicol, un formal glicerol, dimetil sulfóxido, gamma-butirolactona o sus mezclas; y

(b) un alcohol alcoxilado con una media de 6 a 80 moles de óxido de etileno y de 2 a 60 moles de óxido de propileno por mol de alcohol; y

(c) un ingrediente activo pesticida.

caracterizado por que, el alcohol alcoxilado es de la fórmula (II),

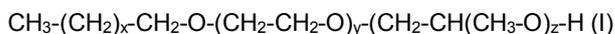


5 donde x es de 10 a 13, y es de 10 a 60; y z es de 2 a 45; y el número mínimo de peso molecular medio de alcohol alcoxilado, expresado en unidades de masa atómica, es al menos 1.000.

Una composición para producir disoluciones pesticidas emulsionables obtenidas de dicho conjunto puede comprender: un disolvente orgánico miscible en agua seleccionado de la lista de un éter glicol, un formal glicerol, dimetil sulfóxido, gamma-butirolactona o sus mezclas; y un alcohol alcoxilado con una media de 6 a 80 moles de óxido de etileno y de 2 a 60 moles de óxido de propileno por mol de alcohol.

10 En una realización preferente de la invención, el disolvente es dipropilén glicol metil éter, dietilén glicol monoetil éter o dipropilén glicol monoetil éter.

El alcohol alcoxilado de la descripción puede ser de la fórmula (I) o (II), donde x está entre 2 y 22, y está entre 6 y 80; y z está entre 2 y 60. Más preferentemente x está entre 2 y 14, y está entre 10 y 60; y z está entre 2 y 45.



15
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_x-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_z-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_y-\text{H} \text{ (II)}$$

20 En una realización preferente de la invención, el conjunto de partes o composición además comprende un ingrediente activo pesticida seleccionado de la lista de abamectina, alfacipermetrina, cipermetrina, permetrina, deltametrina, diflubenzurón, flufenoxurón, etofenprox, malatión, pimetozina, piriproxifen, azoxistrobina, clorotalonil, ciprodinil, dimetomorf, dodina, iprodiona, mancozeb, metconazole, espiroxamina, ácido 2, 4-diclorofenoxiacético, 2-etilhexil éster (2, 4-D EHE), clorprofam (CIPC), cletodim, metribuzina, prosulfocarb, pendimetalina, triclopyr butoxietil éster, trinexapac etil y sus mezclas.

En una realización preferente de la invención, el ingrediente activo pesticida seleccionado es una cipermetrina, un isómero de cipermetrina, o sus mezclas; preferentemente el ingrediente activo pesticida es cipermetrina.

La composición de la descripción puede comprender

25 25-98% dietilén glicol monoetil éter,

1-15% cipermetrina,

0-10% agua, y

0-0,3% agente antiespumante.

30 El sistema emulsionante de la presente invención proporciona un sistema compatible con un amplio intervalo de ingredientes activos. Esto es ventajoso ya que sólo un número limitado de disolventes miscibles en agua y tensioactivos se pueden almacenar en una planta de formulación, sin restricción del intervalo de productos comerciales que se pueden producir a partir del número restringido de materias primas. El término "tensioactivo" describe un compuesto, que puede tener las propiedades de agente emulsionante, dispersante o humectante.

35 En un aspecto más, la invención proporciona un método para producir disoluciones pesticidas emulsionables que comprenden las etapas de:

- proporcionar una disolución que comprende un disolvente orgánico miscible en agua seleccionado de la lista de un éter glicol, un formal glicerol, dimetil sulfóxido, gamma-butirolactona o sus mezclas; y un alcohol alcoxilado, y

- añadir a la disolución un ingrediente activo pesticida miscible con el disolvente seleccionado,

40 - caracterizado por que, el alcohol alcoxilado es de la fórmula (II),



- donde x es de 10 a 13, y es de 10 a 60; y z es de 2 a 45; y el número mínimo de peso molecular medio de alcohol alcoxilado, expresado en unidades de masa atómica, es al menos 1.000.

En una realización preferente del método, el método comprende la etapa:

45 - calentar la pre-emulsión que comprende el ingrediente activo pesticida a una temperatura entre 20°C a 60°C.

En un aspecto final, la invención proporciona un método para tratar un cultivo agrícola, que comprende las etapas de:

- proporcionar un conjunto de partes que comprende:

(a) un disolvente orgánico miscible en agua seleccionado de la lista de un éter glicol, un formal glicerol, dimetil sulfóxido, gamma-butirolactona o sus mezclas,

(b) un alcohol alcoxilado; y

(c) un ingrediente activo pesticida,

- mezclar (a) con (b) y (c) proporcionando así una disolución para producir disoluciones pesticidas emulsionables,

- añadir agua a la disolución emulsionando así el ingrediente activo pesticida y obteniendo una composición pesticida emulsionada que comprende un ingrediente activo en una dosis predeterminada,

- aplicar la composición pesticida emulsionada a un cultivo agrícola que sufre una enfermedad tratable con el ingrediente activo seleccionado y dosis,

caracterizado por que, el alcohol alcoxilado es de la fórmula (II),



donde x es de 10 a 13, y es de 10 a 60; y z es de 2 a 45; y el número mínimo de peso molecular medio de alcohol alcoxilado, expresado en unidades de masa atómica, es al menos 1.000.

En una realización preferente de un método según la invención, el ingrediente activo es cipermetrina o trinexapac etil.

En un método según la invención, se fabrica un agroquímico emulsionable a partir de una pre-emulsión que comprende una combinación de un disolvente y tensioactivo, en el que esta combinación se encontró que era compatible con un gran número de ingredientes activos agroquímicos. Un método según una realización de la invención permite una reducción de las existencias en una planta de formulación sin tener que comprometer el intervalo de productos ofrecido a los agricultores. Los concentrados emulsificados se pueden fabricar bajo demanda.

Descripción detallada de la invención.

A menos que se indique otra cosa, todos los términos usados en la descripción de la invención, incluyendo términos técnicos y científicos, tienen el significado que comúnmente se entiende por un experto normal en la técnica a la que pertenece esta invención. Para mayor guía, las definiciones de términos se incluyen para mejor apreciación de las enseñanzas de la presente invención.

Como se usa en la presente memoria, los siguientes términos tienen los siguientes significados:

“Un”, “una”, y “el” como se usa en la presente memoria se refiere tanto a singular como a plural a menos que el contexto claramente indique otra cosa. A modo de ejemplo, “un compartimento” se refiere a uno o más de un compartimento.

“Aproximadamente” como se usa en la presente memoria referido a un valor medible tal como un parámetro, una cantidad, una duración temporal, y similar, tiene la intención de abarcar variaciones de +/- 20% o menos, preferentemente +/- 10% o menos, más preferentemente +/- 5% o menos, incluso más preferentemente +/- 1% o menos, y aún más preferentemente +/- 0,1% o menos de y a partir del valor especificado, siempre que tales variaciones sean apropiadas para satisfacer la descripción de la invención. Sin embargo, hay que entender que el valor al que se refiere el modificador “aproximadamente” también se describe en sí mismo específicamente.

“Comprenden”, “que comprende”, y “comprende” y “comprendido por” como se usa en la presente memoria son sinónimos de “incluyen”, “que incluye”, “incluye” o “contienen”, “que contiene”, “contiene” y son términos inclusivos o no concluyentes que especifican la presencia del componente que sigue p. ej. y no excluyen o descartan la presencia de componentes adicionales, no citados, características, elementos, miembros, etapas, conocidos en la técnica o descritos en ella.

La expresión “% en peso” (porcentaje en peso), aquí y a lo largo de la descripción a menos que se indique otra cosa, se refiere al peso relativo de los respectivos componentes basado en el peso total de la formulación.

La citación de intervalos numéricos por extremos incluye todos los números y fracciones incluidas en el intervalo, así como los extremos citados.

El término "alquil" se refiere a una cadena lineal o ramificada de un radical de hidrato de carbono monovalente que tiene un número especificado de átomos de carbono. Los grupos alquil pueden estar sin sustituir o sustituidos con sustituyentes que no interfieren con la función especificada de la composición. La longitud de la cadena de carbono puede variar de 6 a 18 átomos de carbono.

- 5 El término "alcoxilo" se refiere a una cadena lineal o ramificada de un radical de hidrato de carbono monovalente que tiene un número especificado de átomos de carbono y un enlace carbono-oxígeno-carbono, puede estar sin sustituir o sustituidos con sustituyentes que no interfieren con la función especificada de la composición.

- 10 El término "no iónico" se refiere a un compuesto activo en superficie, es decir un tensioactivo, con uno o más sustituyentes hidrófilos sin carga que generalmente no se disocia como iones en una disolución, se diferencia entre tensioactivos aniónicos y catiónicos. Los tensioactivos no iónicos son principalmente compuestos orgánicos que tienen ambas fracciones hidrófila e hidrófoba.

Los inventores han encontrado una composición que puede actuar como una pre-emulsión para un gran número de ingredientes activos agroquímicos. La composición comprende un disolvente orgánico miscible en agua y un tensioactivo no iónico.

- 15 El disolvente orgánico se selecciona de la lista de éter glicol, un formal glicerol, dimetil sulfóxido, gamma-butirolactona o una combinación suya.

- 20 Mediante el término "un éter glicol" como se usa en la presente memoria, significa un compuesto formado a partir de una reacción de óxido de alquileo con alcoholes como metanol, etanol, propanol, butanol o fenol. Reacción posterior con óxido de alquileo adicional conduce a los correspondientes éteres de di-, tri- o más alto glicol. La reacción típicamente está catalizada por una base.

Los éteres de glicol se pueden representar por la fórmula estructural $[CH_3-CH_2(OH)-CH_2-O]_{n-R}$, donde $n = 1, 2, \text{ o } 3$; y $R = \text{alquil}$, preferentemente metil, etil, propil o butil.

- 25 Ejemplos de éteres de etilén glicol son éter monometil etilén glicol (2-metoxietanol, $CH_3OCH_2CH_2OH$), éter monoetil etilén glicol (2-etoxietanol, $CH_3CH_2OCH_2CH_2OH$), éter monopropil etilén glicol (2-propoxietanol, $CH_3CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$), éter monoisopropil etilén glicol (2-isopropoxietanol, $(CH_3)_2CHOCH_2CH_2OH$), éter monobutil etilén glicol (2-butoxietanol, $CH_3CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$), éter monofenil etilén glicol (2-fenoxietanol, $C_6H_5OCH_2CH_2OH$), éter monobencil dietilén glicol (2-benciloxietanol, $C_6H_5CH_2OCH_2CH_2OH$), éter monometil dietilén glicol (2-(2-metoxietoxi)etanol, metil carbitol, $CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$), éter monoetil dietilén glicol (2-(2-etoxietoxi)etanol, carbitol cellosolve, $CH_3CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$) y éter mono-n-butil dietilén glicol (2-(2-butoxietoxi)etanol, $CH_3CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$).
- 30

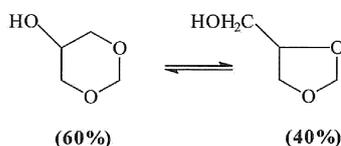
Éter monoetil dietilén glicol está comercialmente disponible bajo el nombre comercial de Carbitol.

- 35 Ejemplos éteres de propilén glicol son éter n-butil glicol, éter n-butil dipropilén glicol, acetato de metil éter dipropilén glicol, éter metil tripopilén glicol, éter metil propilén glicol, acetato de metil éter propilén glicol, éter metil dipropilén glicol, éter n-butil propilén glicol, éter n-butil dipropilén glicol, acetato de metil éter dipropilén glicol y éter metil tripopilén glicol.

En una realización preferente de una composición de la invención, el disolvente es éter metil dipropilén glicol o éter metil dietilén glicol.

- 40 Éter metil dietilén glicol está comercialmente disponible bajo el nombre comercial Dowanol DPM de la empresa Dow, US. Dipropilén glicol es un éter glicol hidrófilo con 100% de solubilidad en agua a una temperatura de 25°C. Tiene una velocidad de evaporación de media a lenta. Por ejemplo, Dowanol DPM tiene una velocidad de evaporación relativa de 0,03 (basado en una velocidad de evaporación arbitraria de butil acetato de 0,1). Se puede representar por la fórmula $CH_3O[CH_2CH(CH_3)O]_2H$ (uno de varios isómeros).

- 45 Mediante el término "un formal glicerol" como se usa en la presente memoria, se quiere decir una composición que consiste en 5-hidroxi-1, 3-dioxano y 4-hidroximetil-1, 3-dioxolano, típicamente en una proporción de 60:40. Se prepara a partir de glicerina y formaldehído. El punto de ebullición de formal glicerol es 191-195°C a 760 mmHg. El formal glicerol proporciona una alternativa respetuosa desde el punto de vista medioambiental a los disolventes aromáticos.



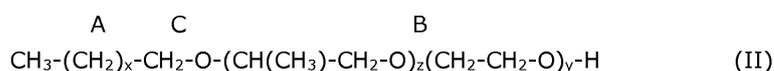
El dimetil sulfóxido (DMSO) es un compuesto organosulfurado con fórmula $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$. Este líquido incoloro es un importante disolvente polar aprótico que es capaz de disolver compuestos tanto polares como no polares. Es miscible en un amplio rango de disolventes orgánicos así como en agua.

Gamma-butirolactona, abreviado GBL, es un líquido aceitoso incoloro higroscópico que es soluble en agua.

5 En otra realización preferente el disolvente es una mezcla 40:60 de dimetilsulfóxido y gammabutirolactona. Mediante el término "una mezcla 40:60 de dimetilsulfóxido y gammabutirolactona" como se usa en la presente memoria, se quiere decir una composición que esencialmente comprende dimetilsulfóxido y gammabutirolactona en una proporción de 40% en peso de dimetilsulfóxido y 60% en peso de gammabutirolactona. Estos disolventes son no inflamables, relativamente baratos, fáciles de verter por su baja viscosidad, y de un perfil toxicológico mejorado.

10 Los inventores han encontrado que una composición que comprende un disolvente orgánico miscible en agua seleccionado de la lista de un éter propilén glicol, un formal glicerol, dimetil sulfóxido, gamma-butirolactona o una mezcla suya; y un alcohol alcoxilado que deriva de unidades de óxido etileno/propileno, es particularmente ventajoso para producir disoluciones pesticidas emulsionables. Esta combinación de disolvente y surfactante no iónico se encontró que era compatible con un gran rango de ingredientes activos pesticidas.

15 El alcohol alcoxilado es un copolímero de tribloque de alcohol graso/óxido de propileno/óxido de etileno de fórmula general (II)



donde A es una fracción de alcohol, B representa unidades de óxido etileno y C representa unidades de óxido propileno, x es de 10 a 13, y y z representan el grado medio de etoxilación y propoxilación, donde

20 y es de 10 a 60, y z es de 2 a 45.

Los compuestos representados por la fórmula (II) se pueden obtener por la reacción de un alcohol con óxido de etileno y óxido de propileno. Las etoxilaciones y propoxilaciones de alcoholes son procesos conocidos por una persona experta en la técnica.

25 Se pueden obtener por condensación de un alcohol que contiene átomos de carbono en una configuración de cadena lineal o ramificada, condensada con 10 a 60 moles de óxido de etileno y con 2 a 45 moles de óxido de propileno.

Preferentemente el número mínimo de peso molecular medio de alcohol alcoxilado, expresado en unidades de masa atómica, es al menos 1.000, más preferentemente al menos 1.500, lo más preferente al menos 2.500.

30 Alcoholes grasos etoxilados/propoxilados adecuados pueden estar comercialmente disponibles bajo la marca comercial Tensiofix UNI01 disponible de Ajimoto Omnichem.

Una composición según una realización de la invención es compatible con un intervalo amplio de ingredientes activos de pesticida. Esto permite reducir el número de formulaciones y materias primas que hay que mantener en almacén para poder fabricar un amplio intervalo de concentrados emulsionables. Esto resulta eficaz en coste.

35 El sistema emulsionante de la presente invención es ventajoso en que es necesario mantener solo unos pocos tipos de disolvente miscible en agua y tensioactivos en el almacén de la planta de producción, permitiendo la fabricación de un gran número de productos comerciales con un número restringido de materias primas.

40 Mediante el término "compatible" como se usa en la presente memoria, significa en la presente memoria que no se dan efectos adversos como resultado de mezclar. Una mezcla incompatible puede causar daño al equipamiento, pérdida de tiempo, daño a plantas deseables e ineficacia química. Mezclas incompatibles se pueden dar por incompatibilidad química o física. La incompatibilidad química se da cuando uno o más de los químicos cambia las propiedades. La incompatibilidad física causa la formación de grumos o geles. Los químicos no se dispersan adecuadamente y precipitan en suspensión. La incompatibilidad también puede tomar la forma de espumas, estratificación en el tanque, cambios de color y burbujas.

45 Mediante el término "ingrediente activo" como se usa en la presente memoria, significa un ingrediente que es químicamente activo y/o biológicamente activo en origen. La actividad se dirige contra una plaga, particularmente una plaga en plantas. En este sentido un "ingrediente activo" puede ser un ingrediente único o una combinación de ingredientes.

50 Ingredientes activos adecuados para usar en la presente invención incluyen insecticidas tales como abamectina, alfacipermetrina, cipermetrina, permetrina, deltametrina, diflubenzurón, flufenoxurón, etofenprox, malatión, pimetrozina, piriproxifen, azoxistrobina, clorotalonil, ciprodinil, dimetomorf, dodina, iprodiona, mancozeb,

metconazole, espiroxamina, ácido 2, 4-diclorofenoxiacético, 2-etilhexil éster (2, 4-D EHE), clorprofam (CIPC), cletodim, metribuzina, prosulfocarb, pendimetalina, triclopyr butoxietil éster, y trinexapac etil.

5 En una realización preferente de la composición, la composición además comprende un ingrediente activo pesticida seleccionado de la lista de abamectina, clorpirifos etil, una cipermetrina, deltametrina, diflubenzurón, fenoxicarb, indoxacarb, malatión, pimetozina, piriproxifen, azoxistrobina, captan, clorotalonil, ciprodinil, dimetomorf, dodina, folpet, fosetil aluminio, iprodiona, mancozeb, metconazole, espiroxamina, ácido 2, 4-diclorofenoxiacético (ácido 2, 4-D), ácido 2, 4-diclorofenoxiacético, 2-etilhexil éster (2, 4-D EHE), clorprofam (CIPC), cletodim, glifosato, ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético (MCPA), metribuzina, prosulfocarb, pendimetalina, triclopyr, ácido giberélico, hidrazida maleica y trinexapac etil.

10 En una realización preferente de la invención, el ingrediente activo es trinexapac etil. Tiene como efecto que la disolución no se congela a una temperatura de 4 a 5°C.

En una realización preferente, la composición que comprende trinexapac etil como ingrediente activo es como sigue:

Trinexapac etil: 250 g/l

Tensiofix: UNI 1: 150 g/l

15 Tensiofix D03: 200 g/l

Surfynol DF58: 2 g/l

Formal glicerol: 550 g/l

El tensioactivo Tensiofix D03 actúa como activador biológico. Este tensioactivo no es necesario para la estabilidad de la emulsión.

20 En una realización preferente de la composición, el ingrediente activo pesticida seleccionado es una cipermetrina. Por el término "una cipermetrina" como se usa en la presente memoria significa, alfacipermetrina, cipermetrina, betacipermetrina, zetacipermetrina; y sus mezclas, sus derivados o isómeros.

25 Cipermetrina es el nombre común ISO aprobado para (RS)- α -ciano-3-fenoxibencil (1RS, 3RS; 1RS, 3SR)-3-(2, 2-diclorovinil)-2, 2-dimetil ciclo propano carboxilado. La cipermetrina es un insecticida piretroide sintético que contiene tres centros quirales, que dan una mezcla racémica de ocho isómeros que comprenden ocho pares diastereoisoméricos.

Alfa cipermetrina es un racemato que consiste esencialmente en dos de los cuatro isómeros cis incluidos en cipermetrina, en particular (S)-alfa-ciano-3-fenoxibencil (1R, 3R)-3-(2, 2-diclorovinil)-2, 2-dimetilciclopropano carboxilado y (R)-alfa-ciano-3-fenoxibencil (1S, 3S)-3-(2, 2-diclorovinil)-2, 2-dimetilciclopropano carboxilado.

30 Beta cipermetrina contiene 4 de los 8 isómeros que constituyen cipermetrina. Los isómeros en betacipermetrina incluyen 2 isómeros cis (1S-cis-R y 1R-cis-S), que son los isómeros incluidos en alfa-cipermetrina y 2 isómeros trans (1S-trans-R y 1R-trans-S). Los isómeros cis tienen una actividad pesticida mayor que los isómeros trans.

El término "zetacipermetrina" como se usa en la presente memoria significa (R, S)- α -ciano-3-fenoxibencil-(1RS)-cis-trans-3-(2, 2-diclorovinil)-2, 2-dimetilciclo propano carboxilado.

35 En una realización más preferente de la invención, el ingrediente activo pesticida seleccionado es cipermetrina.

En una realización más preferente de la invención, el ingrediente activo pesticida es cipermetrina, el tensioactivo es un alcohol alcoxilado de fórmula (II) y el disolvente es dietilén glicol monoetil éter.

En una realización preferente, la composición tiene un pH entre 1 y 13, preferentemente la composición tiene un pH entre 4 a 8, más preferentemente el pH de la composición es alrededor de 6.

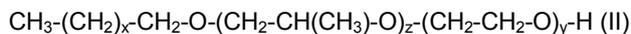
40 El sistema emulsionante de la presente invención proporciona un sistema compatible con un gran intervalo de ingredientes activos. Esto es ventajoso ya que sólo un número limitado de disolventes miscibles en agua y tensioactivos se pueden almacenar en una planta de formulación, sin restricción del intervalo de productos comerciales que se pueden producir a partir del número restringido de materias primas.

45 En un aspecto más, la invención proporciona un método para la preparación de una disolución pesticida emulsionable y de una preparación pesticida emulsionada que deriva de ella.

Un método según una realización de la invención para producir disolución pesticida emulsionable comprende la etapa de:

- proporcionar una disolución que comprende un disolvente orgánico miscible en agua seleccionado de la lista de un éter glicol, un formal glicerol, dimetil sulfóxido y gamma-butirolactona o una de sus mezclas; y un alcohol alcoxilado, y
- añadir a la disolución un ingrediente activo pesticida miscible con el disolvente seleccionado,

5 caracterizado por que, el alcohol alcoxilado es de la fórmula (II),



donde x es de 10 a 13, y es de 10 a 60; y z es de 2 a 45; y el número mínimo de peso molecular medio de alcohol alcoxilado, expresado en unidades de masa atómica, es al menos 1.000.

La selección del disolvente está dirigida a la solubilidad del ingrediente activo en el disolvente.

10 La composición obtenida como se describe anteriormente puede servir como un par disolvente/tensioactivo para un amplio intervalo de ingredientes activos pesticidas. Para obtener una disolución pesticida emulsionable, se añade un ingrediente activo pesticida miscible con el par disolvente/tensioactivo seleccionado a la pre-emulsión. La miscibilidad se puede comprobar con una prueba de evaluación estándar de solubilidad, conocida por un experto en la técnica. La disolución pesticida emulsionable así obtenida se puede almacenar antes de su uso para obtener una
15 disolución pesticida emulsionada.

La mezcla se puede llevar a cabo a temperatura ambiente o preferentemente a una temperatura elevada. En una realización preferente del método, el método comprende la etapa de calentar la disolución que comprende el ingrediente activo pesticida a una temperatura entre 20°C a 60°C, preferentemente entre 30°C a 60°C; más preferentemente alrededor de 40°C. Calentar la mezcla a una temperatura de aproximadamente 40°C facilita la
20 disolución del pesticida.

En una realización preferente del método, el método comprende la etapa de añadir la composición emulsionable a agua obteniendo así una composición pesticida emulsionada, y aplicar la composición pesticida emulsionada a un cultivo agrícola para el tratamiento de una plaga tratable con el ingrediente activo seleccionado.

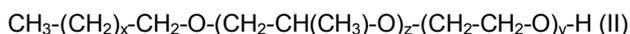
25 Los ingredientes activos pesticidas se pueden usar en la forma de líquidos o polvos. Después de mezclar con el sistema emulsionante de la invención son formulaciones emulsionables que se pueden verter y se dispersan instantáneamente en agua. Las emulsiones que resultan son estables en el tiempo, típicamente del orden de al menos 4 horas. El producto terminado aún no está emulsionado. Cuando se diluye con agua, la composición emulsionable formará la emulsión. La emulsión es estable durante al menos 4 horas.

30 La composición pesticida según la emulsión se prepara mezclando el disolvente miscible con la composición pesticida a una concentración en el intervalo de 10 g/l para la concentración más baja (por ejemplo en caso de cipermetrina) hasta 800 g/l para la concentración más alta (por ejemplo en caso de triclopyr butoxietil éster). En una realización preferente una composición de la invención se usa para el tratamiento de cultivos agrícolas.

En un aspecto final, la invención proporciona un método para tratar un cultivo agrícola, que comprende las etapas de:

- 35
- proporcionar un conjunto de partes que comprende:
 - (a) un disolvente orgánico miscible en agua seleccionado de la lista de un éter glicol, un formal glicerol, dimetil sulfóxido, gamma-butirolactona o sus mezclas,
 - (b) un alcohol alcoxilado; y
 - (c) un ingrediente activo pesticida,
 - 40 - mezclar (a) con (b) y (c) proporcionando así una disolución para producir disoluciones pesticidas emulsionables,
 - añadir agua a la disolución emulsionando así el ingrediente activo pesticida y obtener una composición pesticida emulsionada que comprende un ingrediente activo en un intervalo de dosis predeterminado,
 - 45 - aplicar la composición pesticida emulsionada a un cultivo agrícola que sufre una enfermedad tratable con el ingrediente activo seleccionado y el intervalo de dosis,

caracterizado por que, el alcohol alcoxilado es de la fórmula (II),



donde x es de 10 a 13, y es de 10 a 60; y z es de 2 a 45; y el número mínimo de peso molecular medio de alcohol alcoxilado, expresado en unidades de masa atómica, es al menos 1.000.

Un método para tratar un cultivo agrícola, puede comprender las etapas de:

- proporcionar un conjunto de partes que comprende:
 - (a) un disolvente orgánico miscible en agua seleccionado de la lista de un éter glicol, un formal glicerol, dimetil sulfóxido, gamma-butirolactona o sus mezclas,
 - 5 (b) un alcohol alcoxilado con una media de 6 a 80 moles de óxido de etileno y de 2 a 60 moles de óxido de propileno por mol de alcohol; y
 - (c) un ingrediente activo pesticida,
- mezclar (a) con (b) y (c) proporcionando así una disolución para producir disoluciones pesticidas emulsionables,
- 10 - añadir agua a la disolución emulsionando así el ingrediente activo pesticida y obtener una composición pesticida emulsionada que comprende un ingrediente activo en un intervalo de dosis predeterminado,
- aplicar la composición pesticida emulsionada a un cultivo agrícola que sufre una enfermedad tratable con el ingrediente activo seleccionado y el intervalo de dosis.

La presente invención se describirá ahora en más detalle, con referencia a ejemplos que no son limitantes.

15 **Ejemplos.**

Ejemplo 1.

En el experimento resumido en la tabla 1, se prepararon disoluciones pesticidas emulsionables comenzando con un conjunto de partes que comprende DMSO 40% + GBL 60%, Tensiofix DMSO40 y una selección entre un grupo de ingredientes activos. Primero, el disolvente DMSO40/GBL60 se mezcló con un tensioactivo no iónico, en particular con Tensiofix UNI01. La mezcla obtenida se dividió en varias muestras. A las muestras se añadió un ingrediente activo seleccionado. La disolución pesticida emulsionable así obtenida se inspeccionó para la estabilidad de la emulsión. Se observó si se obtenía una mezcla homogénea y si no precipitaban cantidades visibles de pesticida.

Tabla 1: resumen del experimento del ejemplo 1.

Ingrediente activo (g/l)		Tensioactivo (g/l)		Disolvente		Emulsión 1% v/v CIPAC D agua 20°C
Difenoconazole	250	Tensiofix UNI01	150	Mezcla DMSO40/GBL60	A 1 l	Sin fase oleosa
Imazalil	100	Tensiofix UNI01	150	Mezcla DMSO40/GBL60	A 1 l	Sin fase oleosa
Triclopyr	800	Tensiofix UNI01	100	Mezcla DMSO40/GBL60	A 1 l	Sin fase oleosa
Prosulfocarb	500	Tensiofix UNI01	100	Mezcla DMSO40/GBL60	A 1 l	Sin fase oleosa
CIPC	100	Tensiofix UNI01	150	Mezcla DMSO40/GBL60	A 1 l	Sin fase oleosa
Cipermetrina + PBO	60 + 171	Tensiofix UNI01	150	Mezcla DMSO40/GBL60	A 1 l	Sin fase oleosa
Trinexapac etil	250	Tensiofix UNI01	150	Mezcla DMSO40/GBL60	A 1 l	Sin fase oleosa
Pyriproxifen	100	Tensiofix UNI01	150	Mezcla DMSO40/GBL60	A 1 l	Sin fase oleosa
Permetrina	250	Tensiofix UNI01	150	Mezcla DMSO40/GBL60	A 1 l	Sin fase oleosa

En los Ejemplos 2 a 4 se proporcionan más ejemplos de composiciones emulsionables. Para obtener un concentrado de emulsión, se añade agua a la composición.

Ejemplo 2.

Cipremetrina: 50%

5 Tensiofix UNI01: 14,9%

Surfinol DF58 (antiespumante): 0,1%

Carbitol: 35%

Ejemplo 3.

Cipremetrina: 10%

10 Dowanol DPM: 82%

Tensiofix UNI01: 4%

Agua: 4%

Ejemplo 4.

Spiroxamina: 50%

15 Dowanol DPM: 35%

Tensiofix UNI01: 15%

REIVINDICACIONES

1. Conjunto de partes para producir una disolución pesticida emulsionable que comprende:
 - (a) un disolvente orgánico miscible en agua seleccionado de la lista de un éter glicol, un formal glicerol, dimetil sulfóxido, gamma-butirolactona o sus mezclas,
 - 5 (b) un alcohol alcoxilado; y
 - (c) un ingrediente activo pesticida, caracterizado por que, el alcohol alcoxilado es de la fórmula (II),

$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_x-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_z-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_y-\text{H} \text{ (II)}$$
 donde x es de 10 a 13, y es de 10 a 60; y z es de 2 a 45; y el número mínimo de peso molecular medio de alcohol alcoxilado, expresado en unidades de masa atómica, es al menos 1.000.
- 10 2. Composición para producir una disolución pesticida emulsionable, que se obtiene a partir de un conjunto de partes según la reivindicación 1, que comprende:
 - (a) un disolvente orgánico miscible en agua seleccionado de la lista de un éter glicol, un formal glicerol, dimetil sulfóxido, gamma-butirolactona o sus mezclas,
 - 15 (b) un alcohol alcoxilado; y
 - (c) un ingrediente activo pesticida, caracterizado por que, el alcohol alcoxilado es de la fórmula (II)

$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_x-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_z-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_y-\text{H} \text{ (II)}$$
 en donde

 donde x es de 10 a 13, y es de 10 a 60; y z es de 2 a 45; y el número mínimo de peso molecular medio de alcohol alcoxilado, expresado en unidades de masa atómica, es al menos 1.000.
- 20 3. Conjunto de partes según la reivindicación 1 o composición según la reivindicación 2, en donde el disolvente es dipropilén glicol metil éter, dietilén glicol monoetil éter o dipropilén glicol monoetil éter.
4. Conjunto de partes según las reivindicaciones 1, 3 o composición según la reivindicación 2 o 3, en donde el ingrediente activo pesticida se selecciona de la lista de abamectina, alfacipermetrina, cipermetrina,

 25 permetrina, deltametrina, diflubenzurón, flufenoxurón, etofenprox, malatión, pimetozina, piriproxifen, azoxistrobina, clorotalonil, ciprodinil, dimetomorf, dodina, iprodiona, mancozeb, metconazole, espiroxamina, ácido 2, 4-diclorofenoxiacético, 2-etilhexil éster (2, 4-D EHE), clorprofam (CIPC), cletodim, metribuzina, prosulfocarb, pendimetalina, triclopyr butoxietil éster, trinexapac etil y una de sus mezclas.
5. Conjunto de partes según la reivindicación 1 o según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 4 o composición según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en donde el ingrediente activo pesticida seleccionado es cipermetrina, un isómero de cipermetrina, o sus mezclas.
- 30 6. Conjunto de partes o composición según la reivindicación 5, en donde el ingrediente activo pesticida es cipermetrina.
7. Conjunto de partes según la reivindicación 1 o según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5 o composición según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en donde el ingrediente activo pesticida seleccionado es trinexapac etil.
- 35 8. Composición según la reivindicación 2, que comprende
 - 25-98% dietilén glicol monoetil éter,
 - 1-20% alcohol alcoxilado según se describe en la reivindicación 2,
 - 40 1-60% cipermetrina,
 - 0-10% agua, y
 - 0-0,3% antiespumante.
9. Método para producir disoluciones pesticidas emulsionables que comprende las etapas de:

- proporcionar una disolución que comprende un disolvente orgánico miscible en agua seleccionado de la lista de un éter propilén glicol, un formal glicerol, dimetil sulfóxido, gamma-butirolactona o una de sus mezclas; y un alcohol alcoxilado, y
 - añadir a la disolución un ingrediente activo pesticida miscible con el disolvente seleccionado,
- 5 caracterizado por que, el alcohol alcoxilado es de la fórmula (II),
- $$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_x-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_z-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_y-\text{H} \text{ (II)}$$
- donde x es de 10 a 13, y es de 10 a 60; y z es de 2 a 45; y el número mínimo de peso molecular medio de alcohol alcoxilado, expresado en unidades de masa atómica, es al menos 1.000.
10. Método según la reivindicación 9, que comprende la etapa de:
- 10 - calentar la disolución que comprende el ingrediente activo pesticida a una temperatura entre 20°C a 60°C.
11. Método para tratar un cultivo agrícola, que comprende las etapas de.
- proporcionar un conjunto de partes que comprende:
 - (a) un disolvente orgánico miscible en agua seleccionado de la lista de un éter glicol, un formal glicerol, dimetil sulfóxido, gamma-butirolactona o sus mezclas,
 - 15 (b) un alcohol alcoxilado; y
 - (c) un ingrediente activo pesticida,
 - mezclar (a) con (b) y (c) proporcionando así una disolución para producir disoluciones pesticidas emulsionables,
 - añadir agua a la disolución emulsionando así el ingrediente activo pesticida y obtener una composición pesticida emulsionada que comprende un ingrediente activo en un intervalo de dosis predeterminado,
 - aplicar la composición pesticida emulsionada a un cultivo agrícola que sufre una enfermedad tratable con el ingrediente activo seleccionado y el intervalo de dosis,
- 20 caracterizado por que, el alcohol alcoxilado es de la fórmula (II),
- $$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_x-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_z-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_y-\text{H} \text{ (II)}$$
- 25 donde x es de 10 a 13, y es de 10 a 60; y z es de 2 a 45; y el número mínimo de peso molecular medio de alcohol alcoxilado, expresado en unidades de masa atómica, es al menos 1.000.
12. Método según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en donde el ingrediente activo es cipermetrina o trinexapac etil.