

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 935**

51 Int. Cl.:

|                   |                             |           |
|-------------------|-----------------------------|-----------|
| <b>A01N 25/02</b> | (2006.01) <i>A01N 47/30</i> | (2006.01) |
| <b>A01N 25/04</b> | (2006.01) <i>A01N 25/30</i> | (2006.01) |
| <b>A01N 25/30</b> | (2006.01) <i>A01N 25/04</i> | (2006.01) |
| <b>A01N 35/10</b> | (2006.01) <i>A01N 25/02</i> | (2006.01) |
| <b>A01N 47/30</b> | (2006.01)                   |           |
| <b>A01N 43/40</b> | (2006.01)                   |           |
| <i>A01N 35/10</i> | (2006.01)                   |           |
| <i>A01N 25/30</i> | (2006.01)                   |           |
| <i>A01N 25/04</i> | (2006.01)                   |           |
| <i>A01N 25/02</i> | (2006.01)                   |           |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.08.2004 PCT/GB2004/003424**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.02.2005 WO05013692**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.08.2004 E 04768010 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2016 EP 1653802**

54 Título: **Concentrado agroquímico que comprende un adyuvante y un hidrótopo**

30 Prioridad:

**06.08.2003 GB 0318448**

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

**17.03.2017**

73 Titular/es:

**SYNGENTA LIMITED (100.0%)  
European Regional Centre, Priestley Road,  
Surrey Research Park  
Guildford, Surrey GU2 7YH, GB**

72 Inventor/es:

**BELL, GORDON ALASTAIR y  
RAMSAY, GUY**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 605 935 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Concentrado agroquímico que comprende un adyuvante y un hidrótopo

5 Esta invención se refiere a un concentrado para formulaciones agroquímicas al agua, a un procedimiento para elaborar estas formulaciones y a un método para usar estas formulaciones.

10 Los concentrados para formulaciones agroquímicas a menudo se venden como composiciones al agua. Un concentrado para formulación está destinado a ser diluido antes de la aplicación, por ejemplo mediante pulverización. Los concentrados para formulación al agua son deseables ya que pueden evitar o reducir la necesidad de disolventes [usados en tipos de formulación tales como concentrados emulsionables, EC], tienen buenas características de manejo, no son inflamables, generalmente tienen poca toxicidad, poca fitotoxicidad, tienen materias primas económica, bajos costes de fabricación y tienen poco olor.

15 Se sabe que las composiciones al agua se pueden elegir de un número de tipos de formulación, incluyendo concentrados solubles (SL), emulsiones (tanto de aceite en agua (EW) como de agua en aceite (EO)), microemulsiones (ME), concentrados en suspensión (SC) y suspensiones de cápsulas (CS). El tipo de formulación elegido en cualquier caso depende del propósito particular previsto y las propiedades físicas, químicas y biológicas de los componentes de la composición.

20 Los concentrados solubles (SL) se pueden preparar al disolver un compuesto, por ejemplo un producto agroquímico, en agua. Estas soluciones pueden contener un agente tensioactivo (por ejemplo para mejorar la dilución en agua o prevenir la cristalización en un depósito de pulverización).

25 Las emulsiones de aceite en agua (EW) se pueden preparar al disolver un compuesto, por ejemplo un producto agroquímico, en un disolvente orgánico (que contiene opcionalmente uno o más agentes humectantes, uno o más agentes emulsionantes o una mezcla de dichos agentes). La preparación de un producto agroquímico EW puede implicar obtener un producto agroquímico bien como un líquido (si no es un líquido a temperatura ambiente, se puede fundir a una temperatura razonable, típicamente por debajo de 70°C) o en solución (al disolverlo en un disolvente apropiado) y a continuación emulsionar el líquido o la solución resultante en agua que contiene uno o más agentes tensioactivos [SFA], bajo alta cizalladura, para producir una emulsión. Disolventes adecuados para el uso en EW incluyen aceites vegetales, hidrocarburos clorados (tales como clorobencenos), disolventes aromáticos (tales como alquilbencenos o alquilnaftalenos) y otros disolventes orgánicos apropiados que tienen una baja solubilidad en agua. Las emulsiones de agua en aceite (EO) se pueden preparar de un modo similar a las EW y si se requiere una carga de aceite muy alta o si la naturaleza de los componentes dictan que entonces pueden ser más adecuadas que una EW; la formulación de EO es bifásica y está diseñada para la inversión de fases al añadir a un depósito de pulverización de agua.

40 Los SFA son productos químicos que son capaces de modificar la propiedades de una interfase (por ejemplo, interfaces líquido/sólido, líquido/aire o líquido/líquido) al disminuir la tensión interfacial y conducir de ese modo a cambios en otras propiedades (por ejemplo dispersión, emulsificación y humedecimiento).

45 Las microemulsiones (ME) se pueden preparar al mezclar agua con una combinación de uno o más disolventes con uno o más SFA, para producir espontáneamente una formulación líquida termodinámicamente estable. Para preparar un producto agroquímico ME, un producto agroquímico está presente inicialmente bien en el agua o bien en la combinación de disolvente/SFA. Disolventes adecuados para el uso en ME incluyen los descritos para el uso en EW. Una ME puede ser un sistema bien de aceite en agua o bien de agua en aceite (cuyo sistema que está presente se puede determinar mediante medidas de la conductividad) y puede ser adecuada para mezclar productos agroquímicos hidrosolubles y liposolubles en la misma formulación. Una ME es adecuada para la dilución en agua, bien permaneciendo como una microemulsión o bien formando una emulsión de aceite en agua convencional.

50 Los concentrados en suspensión (SC) pueden comprender suspensiones acuosas o no acuosas de partículas sólidas insolubles finamente divididas. Los productos agroquímicos SC se pueden preparar al moler en molino de bolas o cuentas un producto agroquímico sólido en un medio adecuado, opcionalmente con uno o más agentes dispersantes, para producir una suspensión de partículas finas del producto agroquímico. Uno o más agentes humectantes se pueden incluir en la composición y un agente de suspensión se puede incluir para reducir la velocidad a la que se sedimentan las partículas. Alternativamente, un producto agroquímico se puede moler en seco y añadir a agua, que contiene agentes descritos anteriormente en la presente memoria, para producir el producto final deseado.

60 Las suspensiones de cápsulas (CS) se pueden preparar de un modo similar a la preparación de formulaciones de EW pero con una etapa de polimerización adicional de modo que se obtenga una dispersión acuosa de gotículas de aceite, en la que cada gotícula de aceite está encapsulada por una envuelta polimérica y contiene un producto agroquímico y, opcionalmente, un vehículo o diluyente para el mismo. La envuelta polimérica se puede producir bien mediante una reacción de policondensación interfacial o bien mediante un procedimiento de coacervación. Las

composiciones de producto agroquímico pueden proporcionar una liberación controlada de un producto agroquímico, reducir la exposición del operario a un producto agroquímico o se pueden usar para el tratamiento de semillas.

5 Algunas composiciones pueden contener una mezcla de un producto agroquímico con uno o más de otros productos agroquímicos u otros aditivos. Algunas mezclas pueden comprender productos agroquímicos o aditivos que tienen propiedades físicas, químicas o biológicas significativamente diferentes de modo que no sean aptas para el mismo tipo de formulación convencional. En estas circunstancias, se pueden preparar otros tipos de formulación. Por ejemplo, cuando un producto agroquímico es un sólido insoluble en agua y otro producto agroquímico es un líquido insoluble en agua, no obstante es posible dispersar cada producto agroquímico en la misma fase acuosa continua al dispersar el producto agroquímico sólido como una suspensión (usando una preparación análoga a la de un SC) pero dispersando el producto agroquímico líquido como una emulsión (usando una preparación análoga a la de una EW). La composición resultante es una formulación en suspoemulsión (SE).

15 El término "productos agroquímicos" incluye herbicidas, fungicidas e insecticidas.

20 Generalmente, se usan agentes auxiliares de dispersión para mantener sólidos o líquidos en dispersión y comúnmente se usan adyuvantes para potenciar el biocomportamiento (actividad) de un producto agroquímico. Los adyuvantes pueden variar en complejidad de simples surfactantes a combinaciones de aceites de múltiples componentes. Tales adyuvantes pueden ser sistemas adyuvantes de "mezcla en depósito" que se añaden a depósitos de pulverización agrícola separadamente de una formulación de producto agroquímico pero es más conveniente proporcionar una formulación en la que todos los agentes auxiliares de dispersión y adyuvantes necesarios se incorporen directamente ("incluidos") en un concentrado para formulación, tal como un SC, EW, SE, SL, CS o ME. Esto asegura que el agricultor use el adyuvante correcto y también controla la relación de adyuvante a producto agroquímico. Los adyuvantes al aceite son particularmente útiles para potenciar el biocomportamiento de un producto agroquímico pero también son inherentemente difíciles de incluir en un concentrado acuoso a una concentración deseablemente alta. Según se usa en la presente memoria, el término "adyuvante al agua" significa un adyuvante líquido o una mezcla de adyuvantes líquida que es sustancialmente insoluble en la fase acuosa continua del concentrado agroquímico.

30 Los concentrados para formulación SC, EW, SE, SL, CS o SE ME pueden formular con surfactantes y combinaciones de aceites pero esto a menudo conduce a problemas de incompatibilidad, particularmente debido a que se requiere que los concentrados sean físicamente estables a lo largo de períodos de tiempo prologados y bajo los extremos de temperatura encontrados durante el uso comercial. Problemas de estabilidad pueden incluir floculación, heterofloculación, crecimiento cristalino de un sólido dispersado, formación de crema en un líquido dispersado, formación de crema en un sistema de adyuvante/surfactante, separación de fases y descomposición química.

35 La patente canadiense 1186217 (EP-A-0074329) divulga el uso de un hidrótopo para solubilizar un producto agroquímico líquido en agua, opcionalmente en presencia de una pequeña concentración de un agente auxiliar funcional.

40 Por lo tanto, es deseable proporcionar un concentrado agroquímico físicamente estable, ya sea una formulación de "mezcla en depósito" o de "inclusión" que contiene un adyuvante al aceite potenciador del biocomportamiento con una carga alta. La presente invención cumple esta necesidad a través del uso de hidrótopos.

45 En el contexto de la presente invención, un concentrado agroquímico no contiene necesariamente un compuesto agroquímico; el concentrado agroquímico simplemente puede ser un sistema adyuvante destinado a la "mezcladura en depósito" con otro concentrado agroquímico que no contiene un compuesto agroquímico.

50 Según la presente invención, se proporciona un concentrado agroquímico que tiene una monofase continua que contiene agua caracterizada por que dicha fase continua también comprende un adyuvante al agua y un hidrótopo capaz de solubilizar dicho adyuvante en la fase continua y que es la sal potásica de ácido 5(6)-carboxi-4-hexil-2-ciclohexen-1-octanoico; donde el adyuvante está presente en una concentración de más de o igual a 10% en peso del concentrado agroquímico y se selecciona de alcoholes grasos, ácidos grasos o aminas grasas y ésteres metílicos y etoxilatos de cadena corta de los mismos; y la relación del adyuvante al hidrótopo es de 1:10 a 10:1.

55 En otro aspecto, la presente invención proporciona un concentrado en suspensión agroquímico acuoso que comprende el adyuvante al agua y el hidrótopo capaz de solubilizar dicho adyuvante en la fase acuosa como anteriormente.

60 Un hidrótopo es una sustancia que, a altas concentraciones, potencia la solubilidad de compuestos no polares (aceites) en agua. En la bibliografía, existen algunos análisis incoherentes de las propiedades de los hidrótopos; para el propósito de la presente invención, se considera que los hidrótopos son sustancias que son muy hidrosolubles y anfífilas y que no forman micelas cuando están presentes solas en agua a concentraciones por debajo de 50% en peso. La solubilización de aceites por hidrótopos se caracteriza por las concentraciones relativamente altas de los hidrótopos necesarias y la gran cantidad de aceite solubilizado en comparación con la

que se observa para surfactantes micelares convencionales. Ejemplos de hidrótopos divulgados en la presente memoria incluyen benzoatos aniónicos, benzosulfonatos aniónicos, fosfatos y fosfonatos aniónicos, benzofosfatos aniónicos, alquilarilfosfatos y -fosfonatos, fenoles neutros tales como catecol y resorcinol, glicolsulfatos alifáticos, sales biliares alicíclicas, carboxilatos alifáticos, carboxilatos aromáticos, naftalenosulfonatos, alquilnaftalenosulfonatos, naftalenosulfonatos poliméricos y sus copolímeros, alquilarilsulfonatos y -carboxilatos y sus polímeros y copolímeros, naftaleno- y alquilnaftalenofosfatos y -fosfonatos y sus polímeros y copolímeros, éteres glicólicos y glicerólicos y el aminoácido prolina. En general, un hidrótopo dado solubilizará un grupo específico de aceites o combinaciones de aceites. Experimentos simples en tubos de ensayo permiten que se determine rápidamente y fácilmente un hidrótopo/mezcla de aceites potencial; las mezclas hidrotrópicas forman una monofase que se puede detectar a simple vista.

Como ejemplos de adyuvantes agroquímicos al agua adecuados para el uso en combinación los hidrótopos anteriores se pueden mencionar aceites de semillas, aceites de semillas metilados, triglicéridos de ácidos grasos y aminas grasas, ésteres metílicos de ácidos grasos y aminas grasas, aceites minerales que pueden ser lineales, ramificados o mezclas de lineales y ramificados, aceites aromáticos, alcoholes grasos, ácidos grasos, aminas grasas, alcoholes alifáticos, aminas alifáticas, ésteres alifáticos, ácidos carboxílicos alifáticos, cetonas alifáticas, aldehídos alifáticos, amidas alifáticas, ácidos carboxílicos aromáticos, alcoholes y fenoles aromáticos, cetonas aromáticas, aldehídos aromáticos, aminas o anilinas o anilidas aromáticas, amidas aromáticas, productos naturales tales como terpenos, sesquiterpenos y diterpenos, alquil- o aril- o alquilarilfosfatos y -fosfonatos. También se incluyen variantes halogenadas de los susodichos aceites. De forma similar, también son adecuadas variantes etoxiladas de los alcoholes, las aminas y los ácidos mencionados con la condición de que el grado de etoxilación no sea demasiado alto, por ejemplo que tengan un grado de etoxilación medio por debajo de 4. Brij 92 [BRIJ es una marca comercial], etoxilato de alcohol oleílico con un promedio de 2 moles de etoxilato, es un ejemplo de un alcohol graso etoxilado adecuado, y Ethomeen S12 [ETHOMEEN es una marca comercial] es un ejemplo de una amina grasa etoxilada de cadena corta. También son adecuados aceites silicónicos. También se pueden usar combinaciones de aceites, por ejemplo Turbocharge (Turbocharge es una marca comercial de Syngenta Limited), que es una combinación patentada de aceites y etoxilatos de cadena corta. Otras combinaciones de aceites y etoxilatos de cadena corta disponibles comercialmente incluyen Merge, Dash, BreakThru 464 y Agridex [estas son todas marcas comerciales]. El producto comercial Agral 90 [AGRAL es una marca comercial] es una combinación de nonilfenoles etoxilados.

Otro grupo de adyuvantes oleosos incluye las versiones etoxiladas de cadena larga de ácidos, alcoholes y aminas sintéticos o grasos. Estos adyuvantes son inusuales ya que forman fases hexagonales o cúbicas viscosas a altas concentraciones en agua. Pueden utilizarse hidrótopos para evitar que esto ocurra, permitiendo así que se alcancen grandes cargas en concentrados agroquímicos de la presente invención. Como combinaciones del hidrótopo y los adyuvantes al aceite adecuados para el uso para mejorar el biocomportamiento de productos agroquímicos, se puede mencionar:

(b) La sal potásica de ácido 5(6)-carboxi-4-hexil-2-ciclohexen-1-octanoico (disponible comercialmente bajo el nombre comercial WESTVACCO H240) en combinación con alcoholes grasos, ácidos grasos o aminas grasas y ésteres metílicos y etoxilatos de cadena corta de los mismos, especialmente cuando estos materiales también están combinados con aceites minerales lineales o ramificados.

Como combinaciones preferidas del tipo (b) anterior, se puede mencionar el hidrótopo ácido 5(6)-carboxi-4-hexil-2-ciclohexen-1-octanoico en combinación con alcohol oleílico o el adyuvante disponible comercialmente Turbocharge. Los presentes inventores han encontrado que para productos agroquímicos tales como herbicidas, insecticidas y fungicidas selectivos que no pretenden dañar la planta elegida como objetivo, la combinación inclusiva del adyuvante al agua y el hidrótopo a menudo puede ser menos fitotóxica para las plantas elegidas como objetivo que el sistema adyuvante mezclado en depósito convencional, mientras que aporta una actividad biológica equivalente. El sistema hidrótopo también ofrece ventajas biológicas ya que los concentrados agroquímicos de la presente invención también pueden aportar una actividad biológica equivalente a concentrados para formulación convencionales a pesar de usar cantidades menores de adyuvante al aceite.

Por lo tanto, en otro aspecto de la invención, se proporciona el uso de un concentrado agroquímico de esta invención para proporcionar baja fitotoxicidad.

Se ha de entender que el hidrótopo solubiliza el adyuvante al aceite en el medio acuoso en el que un producto agroquímico está opcionalmente dispersado en el concentrado de la presente invención. El medio acuoso no es necesariamente una solución verdadera en el sentido físico pero parecerá ser una monofase a simple vista y bajo el microscopio y permanecerá como tal a lo largo de períodos de almacenamiento prolongados, y en muchos casos de forma esencialmente indefinida. Una ventaja adicional de los sistemas solubilizadores hidrótopos de la presente invención es, no solo que se puedan incorporar niveles relativamente altos de adyuvante al aceite, sino también que la composición resultante tenga una viscosidad relativamente baja. Estas composiciones se vierten desde un recipiente sin dificultad y sin dejar residuos excesivos en el recipiente. La composición se diluye fácilmente en el depósito de pulverización y cualquier residuo que quede en un recipiente vacío se enjuaga simplemente y

fácilmente. Las composiciones de la invención típicamente son fluidos newtonianos con una viscosidad menor de 1000 cP a temperatura ambiente.

La presente invención no depende críticamente de la naturaleza del producto agroquímico presente en el concentrado para formulación. Los expertos en la técnica conocerán los criterios para que un producto agroquímico dado sea adecuado para el tipo de formulación específico. Como ejemplos de herbicidas adecuados para la formulación como un concentrado se pueden mencionar mesotriona, fomesafeno, tralkoxidim, napropamida, amitraz, propanilo, pirimetanilo, diclorano, tecnazeno, toclofós-metilo, flamprop M, 2,4-D, MCPA, mecoprop, clodinafop, clodinafop-propargilo, cihalofop-butilo, diclofop-metilo, haloxifop, quizalofop-P, ácido indol-3-ilacético, ácido 1-naftilacético, isoxabeno, tebutam, clortal-dimetilo, benomilo, benfuresato, dicamba, diclobenilo, benazolina, triazóxido, fluazurona, teflubenzurona, fenmedifam, acetocloro, alacloro, metolacloro, pretilacloro, tenilclor, aloxidim, butroxidim, cletodim, ciclodim, setoxidim, tepraloxidim, pendimetalina, dinoterb, bifenox, oxifluorfenol, acifluorfenol, fluoroglicofeno-etilo, bromoxinilo, ioxinilo, imazametabenz-metilo, imazapir, imazaquina, imazetapir, imazapic, imazamox, flumioxazina, flumicloraco-pentilo, picloram, amodosulfurona, clorsulfurona, nicosulfurona, rimsulfurona, triasulfurona, trialato, pebulato, prosulfocarb, molinato, atrazina, simazina, cianazina, ametrina, prometrina, terbutilazina, terbutrina, sulcotriona, isoproturona, linurona, fenurona, clorotolurona y metoxurona.

Como ejemplos de fungicidas adecuados para la formulación como un concentrado, se pueden mencionar azoxistrobina, trifloxistrobina, kresoxim-metilo, famoxadona, metominostrobin y picoxistrobina, ciprodanilo, carbendazim, tiabendazol, dimetomorf, vinclozolina, iprodiona, ditiocarbamato, imazalilo, procloraz, fluquinconazol, epoxiconazol, flutriafol, azaconazol, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, difenoconazol, hexaconazol, paclobutrazol, propiconazol, tebuconazol, triadimefona, triticonazol, fenpropimorf, tridemorf, fenpropidina, mancozeb, metiram, clorotalonilo, tiram, ziram, captafol, captán, folpet, fluazinam, flutolanilo, carboxina, metalaxilo, bupirimato, etirimol, dimoxistrobina, fluoxastrobina, orisastrobina, metominostrobin y protioconazol.

Como ejemplos de insecticidas adecuados para la formulación como un concentrado, se pueden mencionar tiametoxam, imidacloprida, acetamiprida, clotianidina, dinotefurano, nitenpiram, fipronilo, abamectina, emamectina, bendiocarb, carbarilo, fenoxicarb, isoprocarb, pirimicarb, propoxur, xililcarb, asulam, clorprofam, endosulfano, heptacloro, tebufenozida, bensultap, dietofencarb, pirimifós-metilo, aldicarb, metomilo, cipermetrina, bioaletrina, deltametrina, cihalotrina, cihalotrina, ciflutrina, fenvalerato, imiprotrina, permetrina, halfenprox y teflutrina.

Las listas precedentes no pretenden ser exhaustivas y otros ejemplos se encontraran por los expertos en la técnica.

El concentrado agroquímico de la presente invención también puede incorporar uno o más surfactantes o agentes dispersantes para ayudar a la dispersión de un producto agroquímico en el medio acuoso (sistema dispersante). El sistema dispersante generalmente no contribuirá a la potenciación del biocomportamiento del producto agroquímico dispersado y está presente principalmente para ayudar a mantener en dispersión el producto agroquímico dispersado. A la inversa, el adyuvante al aceite generalmente no ayudará directamente a mantener en dispersión el producto agroquímico. Muchos dispersantes individuales y mezclas de los mismos adecuados para formar un sistema dispersante para un concentrado son conocidos por los expertos en la técnica y está disponible una gama muy amplia de elecciones. Dispersantes típicos que se pueden usar para formar un sistema dispersante incluyen copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno, copolímeros de aril- y alquilarilsulfonato con formaldehído tales como copolímeros de naftalenosulfonato-formaldehídos, sales de los copolímeros de ácido acrílico con diisobutileno u óxido de etileno o estireno o vinilpirrolidona, sales de copolímeros de sulfato de estireno con óxido de etileno o diisobutileno o vinilpirrolidona u óxido de propileno, dispersantes de tipo triestirilfenol en los que el fenol se ha etoxilado y opcionalmente sulfonado o fosfatado, etoxilatos de alquilfenol, poli(alcohol vinílico) y poli(alcoholes vinílicos) sustituidos o sulfatados, polivinilpirrolidona y sus copolímeros.

El producto agroquímico está presente convencionalmente en el concentrado en una concentración entre 5 y 60% y típicamente de aproximadamente 10 a 35% en peso. El hidrótopo está presente adecuadamente en el concentrado en una concentración de 5 a 50% y típicamente de aproximadamente 15 a 30% en peso. El adyuvante al aceite está presente en una concentración de más de o igual a 10%, convenientemente de 10 a 60% y típicamente de 10 a 40% en peso. El sistema dispersante típicamente está presente en una concentración de dispersante total de 0 a 40% y preferiblemente de 0 a 20% en peso. El sistema dispersante puede comprender una mezcla de dispersantes. Un ejemplo típico de una mezcla de dispersantes incluye un copolímero de óxido de etileno y óxido de propileno, tal como Atlox 4894 o Atlox 4896 [ATLOX es una marca comercial], en una cantidad de 0 a 20%, por ejemplo de 1 a 8% p/p, combinado con un dispersante adicional tal como Atlox 10/5 o Brij 96 en una concentración de 0 a 20%, por ejemplo de 1 a 9% p/p.

La relación de adyuvante al aceite a hidrótopo varía adecuadamente de 1:10 a 10:1, por ejemplo de 1:3 a 3:1.

En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un concentrado agroquímico como el definido anteriormente que contiene una segunda fase dispersada en la monofase continua. En un aspecto, la segunda fase es un sólido [este aspecto incluye formulaciones de SC de la invención]. En otro aspecto, la segunda fase comprende un líquido inmiscible con agua [este aspecto incluye formulaciones de EW de la invención]. Convenientemente, la segunda fase está microencapsulada [este aspecto incluye formulaciones de CS de la

invención]. Alternativamente, la segunda fase puede ser una microemulsión [este aspecto incluye formulaciones de ME de la invención].

5 En un aspecto adicional más, la presente invención proporciona un concentrado agroquímico como el descrito anteriormente que contiene una tercera fase que comprende un líquido inmiscible con agua dispersado en la monofase continua [este aspecto incluye formulaciones de SE de la invención].

10 En otro aspecto más, la presente invención proporciona un concentrado agroquímico que comprende un producto agroquímico disuelto en la fase continua.

15 En otro aspecto, la presente invención proporciona un concentrado agroquímico en el que la segunda fase comprende un producto agroquímico.

20 En otro aspecto más, la presente invención proporciona un concentrado agroquímico como el descrito anteriormente en el que la segunda fase comprende un producto agroquímico o la tercera fase comprende un producto agroquímico o ambas fases comprenden cada una un producto agroquímico, que pueden ser productos agroquímicos iguales o diferentes.

25 En un aspecto adicional, la presente invención proporciona una fase oleosa continua en la que está dispersado un concentrado agroquímico según se describe anteriormente [este aspecto incluye formulaciones de EO de la invención].

30 Los concentrados para formulación de la presente invención se pueden preparar mediante técnicas convencionales. Sin embargo, previamente, las técnicas convencionales no han permitido que un adyuvante al aceite se introdujera fácilmente de forma previa en el procedimiento, principalmente debido a problemas relacionados con la viscosidad. Puesto que el uso de un hidrótopo con el adyuvante al aceite reduce estos problemas de viscosidad, se ha encontrado ahora que es posible preparar la fase continua de la presente invención en primer lugar y a continuación cualquier procesamiento posterior tiene lugar en dicha fase continua. Esto permite la preparación de productos de alta concentración, una producción más rápida, el uso de menos recipientes de producción y conduce a una reducción global de los costes del procedimiento.

35 Por lo tanto, según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la fabricación de un concentrado agroquímico de la presente invención en el que la fase continua se prepara en primer lugar y a continuación cualquier procesamiento posterior tiene lugar en dicha fase continua.

40 Un concentrado en suspensión se puede elaborar usando técnicas convencionales. Típicamente, en la práctica comercial, un herbicida sólido se muele en agua hasta que se alcanza el tamaño de partícula deseado. El tamaño de partícula es típicamente de 0,5 a 15 micras, por ejemplo de 1 a 5 micras de diámetro mediano en volumen. Generalmente, se añade un sistema dispersante antes de moler de modo que esté presente durante el procedimiento de molienda. La etapa en la que se añaden el hidrótopo y el adyuvante al aceite no es crítica. Generalmente, es conveniente añadir el hidrótopo junto con el aceite al sistema acuoso antes, durante o después de la molienda.

45 Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la fabricación de un concentrado en suspensión que comprende moler un producto agroquímico sólido en agua, opcionalmente en presencia de un sistema dispersante, caracterizado por que se incorpora en la composición un hidrótopo y un adyuvante al aceite para el producto agroquímico.

50 La invención se ilustra mediante los siguientes Ejemplos no limitativos en los que todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique otra cosa. Aunque la mayoría de los Ejemplos se refieren a un concentrado en suspensión agroquímico acuoso, se podrían modificar fácilmente para otros tipos de formulación.

La composición de los productos usados en los Ejemplos era como sigue: -

55 Morwet D425 – Un copolímero de condensado de naftalenosulfonato aniónico-formaldehído disponible comercialmente, vendido por Crompton Corporation.

Synperonic 10/5 – Un surfactante disponible comercialmente que comprende un alcohol ramificado de cadena corta con cinco moles de óxido de etileno. Vendido por Uniqema Ltd.

Atlox 4896 – Un condensado de copolímero de óxido de etileno y propileno, vendido por Uniqema Ltd.

Atlox 4913 - Un condensado de copolímero de óxido de etileno con metacrilato de metilo, vendido por Uniqema Ltd.

## ES 2 605 935 T3

Atlox 4894 - Un condensado de copolímero de óxido de etileno y propileno, vendido por Uniqema Ltd.

Brij 96 - Un alcohol graso condensado con un promedio de 10 moles de óxido de etileno. Vendido por Uniqema Ltd.

Eltesol AC 60 – Cumenosulfonato amónico suministrado por Albright and Wilson Ltd.

### Ejemplos

#### 5 Ejemplo 1

10 El herbicida tralkoxidim (10%) que tiene un tamaño de partícula de aproximadamente 50 micras, Morwet D425 (8%), Westvacco H240 (29%), Turbocharge (30%), Synperonic 10/5 (6%) y agua (17%) hasta un peso total de 5 g se añadieron a un vial de vidrio. El Westvacco H240 era el hidrófobo y el Turbocharge era el adyuvante al aceite. Morwet D425 y Synperonic 10/5 formaban juntos el sistema dispersante. La mezcla se removió suavemente y se sometió a cizalladura durante un minuto usando un mezclador Ystral, que reducía el tamaño de partícula del tralkoxidim hasta una media en volumen de 25 micras. Un volumen igual de cuentas de circonia nº 4 se añadió al vial, que a continuación se batió durante 30 minutos en una batidora de laboratorio.

15 La muestra se podía tanto verter como pipetear fácilmente y esto se tomó como una indicación de que la viscosidad era satisfactoria (prueba de viscosidad). La muestra se dispersaba fácilmente en agua sin agitación, con una dilución de 1% y un tiempo de reposo de un minuto (prueba de dilución).

20 La muestra también pasaba una prueba de floculación estándar. En esta prueba, se elaboró una dilución al 1% de la muestra usando agua dura estándar CIPAC C. La muestra se invirtió para asegurar la homogeneidad y se dejó reposar durante una hora. Después de este tiempo, se examinó al microscopio para observar cualquier signo de floculación. Si no había signos de floculación, la muestra cumplía la prueba de floculación.

#### Ejemplos 2 a 5

25 El procedimiento descrito en el ejemplo 1 se repitió para las muestras presentadas en la Tabla 1. Estas muestras contenían todas el herbicida comercial tralkoxidim con el adyuvante de mezcla en depósito comercial Turbocharge. Todas las muestras pasaban las pruebas de viscosidad, dilución y floculación.

Tabla 1 - Composición en % en peso

| Ejemplo Nº | Tralkoxidim | Morwet D425 | Westvacco H240 | Turbocharge | Synperonic 10/5 | Agua |
|------------|-------------|-------------|----------------|-------------|-----------------|------|
| 2          | 12          | 4           | 25             | 38          | 0               | 21   |
| 3          | 16          | 5           | 27             | 25          | 0               | 27   |
| 4          | 15          | 5           | 25             | 25          | 5               | 25   |
| 5          | 16          | 2           | 25             | 22          | 0               | 35   |

#### Ejemplos 6 a 11

30 Las composiciones listadas en la Tabla 2 se prepararon usando el procedimiento del Ejemplo 1. Sin embargo, en cada caso, el dispersante Morwet D425 se ha reemplazado por Atlox 4894. Todas las muestras pasaban las pruebas de viscosidad, dilución y floculación.

Tabla 2 - Composición en % en peso

| Ejemplo Nº | Tralkoxidim | Westvacco H240 | Turbocharge | Synperonic 10/5 | Atlox 4894 | Agua |
|------------|-------------|----------------|-------------|-----------------|------------|------|
| 6          | 10          | 25             | 17          | 9               | 8          | 31   |
| 7          | 10          | 30             | 25          | 8               | 6          | 21   |
| 8          | 10          | 20             | 30          | 3               | 8          | 29   |
| 9          | 13          | 19             | 26          | 3               | 8          | 31   |
| 10         | 10          | 22             | 11          | 5               | 0          | 52   |
| 11         | 20          | 31             | 20          | 7               | 8          | 14   |

## ES 2 605 935 T3

### Ejemplos 12 a 15

Las composiciones listadas en la Tabla 3 se prepararon usando el procedimiento del Ejemplo 1. Los Ejemplos ilustran el uso de diferentes sistema dispersantes. Todas las muestras pasaban las pruebas de viscosidad, dilución y floculación. En la Tabla 3, D1 es Atlox 4896, D2 es Atlox 4913, D3 es Atlox 4894 y D4 es Morwet D425

5

Tabla 3 - Composición en % en peso

| Ejemplo N° | Tralkoxidim | Westvacco H240 | Turbocharge | Synperonic 10/5 | Agua | D1 | D2 | D3 | D4 |
|------------|-------------|----------------|-------------|-----------------|------|----|----|----|----|
| 12         | 20          | 31             | 20          | 7               | 14   | 8  | 0  | 0  | 0  |
| 13         | 20          | 31             | 20          | 7               | 14   | 4  | 4  | 0  | 0  |
| 14         | 20          | 31             | 20          | 7               | 14   | 0  | 0  | 4  | 4  |
| 15         | 20          | 31             | 20          | 7               | 14   | 0  | 0  | 8  | 0  |

### Ejemplos 16 y 17

Las composiciones listadas en la Tabla 4 se prepararon usando el procedimiento del Ejemplo 1. Los Ejemplos ilustran el uso de diferentes sistema dispersantes. Todas las muestras pasaban las pruebas de viscosidad, dilución y floculación. En la Tabla 4, C1 es Synperonic 10/5, C2 es Brij 96.

10

Tabla 4 - Composición en % en peso

| Ejemplo N° | Tralkoxidim | Morwet D425 | Westvacco H240 | Turbocharge | Agua | C1 | C2 |
|------------|-------------|-------------|----------------|-------------|------|----|----|
| 16         | 15          | 5           | 25             | 25          | 25   | 0  | 5  |
| 17         | 15          | 5           | 25             | 25          | 25   | 5  | 0  |

### Ejemplos 18 y 19

15 Las composiciones listadas en la Tabla 5 se prepararon usando el procedimiento del Ejemplo 1 pero usaban el herbicida comercial diurona en lugar de tralkoxidim. Todas las muestras pasaban las pruebas de viscosidad, dilución y floculación.

Tabla 5 - Composición en % en peso

| Ejemplo N° | Diurona | Atlox 4894 | Westvacco H240 | Turbocharge | Synperonic 10/5 | Agua |
|------------|---------|------------|----------------|-------------|-----------------|------|
| 18         | 13      | 8          | 19             | 26          | 3               | 31   |
| 19         | 10      | 8          | 20             | 30          | 3               | 29   |

20

### Ejemplos 20 a 23

Las composiciones listadas en la Tabla 6 se prepararon usando el procedimiento del Ejemplo 1, pero usaban el fungicida comercial picoxistrobina en lugar de tralkoxidim. Todas las muestras pasaban las pruebas de viscosidad, dilución y floculación.

25

Tabla 6 - Composición en % en peso

| Ejemplo N° | Picoxistrobina | Atlox 4894 | Westvacco H240 | Turbocharge | Synperonic 10/5 | Agua |
|------------|----------------|------------|----------------|-------------|-----------------|------|
| 20         | 21             | 6          | 27             | 19          | 4               | 23   |
| 21         | 24             | 5          | 27             | 17          | 3               | 24   |
| 22         | 19             | 8          | 26             | 17          | 3               | 27   |
| 23         | 30             | 8          | 31             | 17          | 3               | 11   |

Ejemplo 24

(ejemplo comparativo, que no forma parte de la invención)

Este ejemplo ilustra la formación de una formulación hidrotrópica que contiene el aceite alcohol oleílico con el hidrotropo cumenosulfonato amónico.

Se añadieron a un vial de vidrio tralkoxidim (10%), Atlox 4894 (8%), Eltesol AC 60 (13%), alcohol oleílico (30%), Synperonic 10/5 (3%) y agua (36%) hasta un peso total de 5 g. La mezcla se removió suavemente y se sometió a cizalladura durante un minuto usando un mezclador Ystral. Un volumen igual de cuentas de circonia nº 4 se añadió al vial que a continuación se batió durante 30 minutos en una batidora de laboratorio.

La muestra resultante pasaba las pruebas de viscosidad, dilución y floculación.

Ejemplo 25

Se prepararon tres formulaciones hidrotrópicas usando el método esbozado en el Ejemplo 1. La Tabla 7 presenta los ingredientes que se usaban.

Tabla 7 - Composición en % en peso

| Composición | Tralkoxidim | Westvacco H240 | Atlox 4894 | Turbocharge | Synperonic 10/5 | Agua |
|-------------|-------------|----------------|------------|-------------|-----------------|------|
| H1          | 20          | 31             | 8          | 20          | 7               | 14   |
| H2          | 13          | 19             | 8          | 26          | 3               | 31   |
| H3          | 10          | 20             | 8          | 30          | 3               | 29   |

Estas muestras pasaban las pruebas de viscosidad, dilución y floculación, y se usaban para pruebas biológicas.

Una muestra de un concentrado en suspensión de tralkoxidim comercial disponible bajo el nombre comercial 'Achieve 25 SC' se usó como un material de referencia. La intensidad del concentrado en suspensión era 25% p/p. El material de referencia se mezcló en depósito con Turbocharge comercial en dos dosis, siendo estas 0,2% y 0,5% v/v del volumen del depósito de pulverización. La relación en peso de Turbocharge a tralkoxidim en las composiciones se da posteriormente en la Tabla 11 con una dosis de aplicación de 50 g/ha. Se cultivaron especies vegetales (malas hierbas contra las que el tralkoxidim es eficaz) y se probaron bajo condiciones de invernadero. *Alopecurus myosuroides* (ALOMI), *Avena fatua* (AVEFA), *Echinochloa crus-galli* (ECHCG) y *Lolium rigidum* (LOLRI) se cultivaron hasta el estadio foliar 2,3 y *Setaria viridis* (SETVI) hasta el estadio 3,3, y se pulverizaron con 100 litros/hectárea de solución de pulverización usando un pulverizador de oruga de laboratorio. La dosis de producto agroquímico era 50 g/ha. El tralkoxidim es un herbicida selectivo para uso sobre trigo y cebada y por lo tanto no es deseable la citotoxicidad contra estas especies. La especie de trigo *Triticum aestivum* (TRZAS) variedad de cultivo 'Barrie' y la variante de cebada *Hordeum vulgare* (HORVU) 'Bonanza' se pulverizaron en dosis de 50, 100, 200 y 400 g/ha. El porcentaje de daño al cultivo se determinó a los 11 y 22 días después de la aplicación, y el combate contra las malas hierbas a los 22 días después de la aplicación.

La Tabla 8 presenta la citotoxicidad de cada formulación puntuada como porcentaje de daño foliar sobre dos especies de cultivo 11 días después del tratamiento. La puntuación representa el valor medio tomado de todas las dosis, con tres repeticiones de cada dosis.

Tabla 8 Daño foliar 11 días después del tratamiento %

| Composición                       | TRZAS 'Barrie' | HORVU 'Bonanza' |
|-----------------------------------|----------------|-----------------|
| H1                                | 5              | 2               |
| H2                                | 3              | 4               |
| H3                                | 10             | 2               |
| Achieve SC' + 0,2% de Turbocharge | 13             | 7               |
| Achieve SC' + 0,5% de Turbocharge | 15             | 12              |

La Tabla 9 presenta el porcentaje de destrucción para cada formulación sobre cinco especies de malas hierbas. Se usó la dosis máxima de tralkoxidim (50 g/ha) y los resultados son la media de tres repeticiones. Con esta dosis de aplicación, la relación de Turbocharge a tralkoxidim para las cinco formulaciones se presenta en la Tabla 10.

5

Tabla 9 - % de destrucción frente a especies de malas hierbas

| Formulación                       | ALOMY | AVEFA | LOLRI | SETVI |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| H1                                | 75,0  | 80,0  | 63,3  | 61,7  |
| H2                                | 88,3  | 85,0  | 43,3  | 46,7  |
| H3                                | 86,7  | 93,3  | 68,3  | 73,3  |
| ALa SC' + 0,2% de Turbocharge     | 86,7  | 86,7  | 68,3  | 65,0  |
| Achieve SC' + 0,5% de Turbocharge | 86,7  | 90,0  | 83,3  | 66,7  |

Tabla 10 – Relación de Turbocharge a Tralkoxidim

| Formulación                       | Relación Turbocharge/Tralkoxidim |
|-----------------------------------|----------------------------------|
| H1                                | 1                                |
| H2                                | 2                                |
| H3                                | 3                                |
| Achieve SC' + 0,2% de Turbocharge | 3,5                              |
| Achieve SC' + 0,5% de Turbocharge | 8,75                             |

- 10 La eficacia biológica de cada formulación como un destructor de malas hierbas es estadísticamente igual. Como las formulaciones hidrotópicas contienen todas menos Turbocharge con relación al tralkoxidim que las formulaciones mezcladas en depósito, por lo tanto eran tan buenas como, o mejores que, las formulaciones mezcladas en depósito, mientras que al mismo tiempo son menos fitotóxicas para especies de cultivo.

Ejemplo 26

- 15 Este ejemplo ilustra la formación de una formulación hidrotópica que contiene el adyuvante oleoso alcohol oleílico con el hidrotropo Westvacco H240. El alcohol oleílico y Westvacco H240 se mezclaron entre sí a temperatura ambiente en la relación 1:1 en peso, conduciendo a una mezcla de agua, alcohol oleílico y la sal potásica de ácido 5(6)-carboxi-4-hexil-2-ciclohexen-1-octanoico [el hidrotropo de Westvacco H240] en la relación 30:50:20 en peso; se formaba espontáneamente un líquido monofásico homogéneo.

20 Ejemplo 27

(ejemplo comparativo, que no forma parte de la invención)

- 25 Este ejemplo ilustra la formación de una formulación hidrotópica que contiene el adyuvante oleoso Ethomeen T25 con el hidrotropo salicilato sódico. Se mezclaron entre sí agua, Ethomeen T25 y salicilato sódico a temperatura ambiente en la relación 25:50:25 en peso; se formaba espontáneamente un líquido monofásico homogéneo. Esta formulación hidrotópica se podía diluir con agua, haciéndose menos viscosa pero reteniendo su naturaleza hidrotópica. En contraste, Ethomeen T25 solo, cuando se diluía con agua, formaba fases de gel viscosas.

Ejemplo 28

- 30 Este ejemplo ilustra la formación de una formulación hidrotópica que contiene el adyuvante oleoso Turbocharge con el hidrotropo Westvacco H240. Se mezclaron entre sí Turbocharge y Westvacco H240 a temperatura ambiente en la relación 1:1 en peso, conduciendo a una mezcla de agua, Turbocharge y la sal potásica de ácido 5(6)-carboxi-4-hexil-2-ciclohexen-1-octanoico [el hidrotropo de Westvacco H240] en la relación 30:50:20 en peso; se formaba espontáneamente un líquido monofásico homogéneo. Esta formulación hidrotópica se podía diluir con agua, reteniendo su naturaleza hidrofóbica hasta que a una dilución alta formaba una emulsión fina.

35

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un concentrado agroquímico que tiene una monofase continua que contiene agua, comprendiendo dicha fase continua un adyuvante al aceite y un hidrótopo capaz de solubilizar dicho adyuvante en la fase continua y que es la sal potásica de ácido 5(6)-carboxi-4-hexil-2-ciclohexen-1-octanoico; donde el adyuvante está presente en una concentración de más de o igual a 10% en peso del concentrado agroquímico y se selecciona de alcoholes grasos, ácidos grasos y aminas grasas y ésteres metílicos y etoxilatos de cadena corta de los mismos; y la relación del adyuvante al hidrótopo es de 1:10 a 10:1.
- 10 2. Un concentrado agroquímico según la reivindicación 1, en el que el adyuvante al aceite es alcohol oleílico.
3. Un concentrado agroquímico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que la fase continua comprende además un aceite mineral lineal o ramificado.
- 15 4. Un concentrado agroquímico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que contiene una segunda fase dispersada en la monofase continua.
5. Un concentrado agroquímico según la reivindicación 4, en el que la segunda fase es un sólido.
- 20 6. Un concentrado agroquímico según la reivindicación 4, en el que la segunda fase comprende un líquido inmiscible con agua.
7. Un concentrado agroquímico según la reivindicación 4, en el que la segunda fase está microencapsulada.
- 25 8. Un concentrado agroquímico según la reivindicación 4, en el que la segunda fase es una microemulsión.
9. Un concentrado agroquímico según la reivindicación 5, que contiene una tercera fase que comprende un líquido inmiscible con agua dispersado en la monofase continua.
- 30 10. Un concentrado agroquímico según la reivindicación 3, que comprende un producto agroquímico disuelto en la fase continua.
11. Un concentrado agroquímico según la reivindicación 5, 6, 7 u 8, en el que la segunda fase comprende un producto agroquímico.
- 35 12. Un concentrado agroquímico según la reivindicación 9, en el que la segunda fase comprende un producto agroquímico o la tercera fase comprende un producto agroquímico o ambas fases comprenden cada una un producto agroquímico, que pueden ser productos agroquímicos iguales o diferentes.
- 40 13. Una fase oleosa continua en la que está dispersado un concentrado agroquímico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.