

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 586**

51 Int. Cl.:

A01N 25/02	(2006.01)
A01N 51/00	(2006.01)
A01N 43/90	(2006.01)
A01N 43/58	(2006.01)
A01N 43/12	(2006.01)
A01N 43/60	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.11.2012 PCT/EP2012/073368**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.05.2013 WO13076200**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.11.2012 E 12788562 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017 EP 2782444**

54 Título: **Formulaciones agrícolas con amidas y acilmorfolinás**

30 Prioridad:

24.11.2011 EP 11190506
28.11.2011 US 201161563970 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.09.2017

73 Titular/es:

AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)
Stationsstraat 77
3811 MH Amersfoort, NL

72 Inventor/es:

WESTBYE, PETER;
HAMMARSTRAND, KARIN y
ANDERSSON, MARTINA

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 632 586 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

Formulaciones agrícolas con amidas y acilmorfolinas

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un sistema disolvente que comprende una amida, una acilmorfolina y, opcionalmente, componentes adicionales, como disolvente para ingredientes activos en agricultura. La invención se refiere también a una formulación que comprende un ingrediente activo en agricultura y un sistema disolvente de este tipo.

Antecedentes de la invención

10 Tradicionalmente, se han proporcionado al usuario final ingredientes activos en agricultura, tales como pesticidas y reguladores del crecimiento vegetal, en distintas formas concentradas para diluir en agua u otro medio adecuado para formar una formulación diluida, lista para usar por el usuario final. Tales formas concentradas incluyen formulaciones sólidas, por ejemplo polvos, y formulaciones líquidas. En muchas aplicaciones se prefieren formulaciones líquidas, ya que se pueden evitar problemas de pulverización de polvos tóxicos y de disolución lenta en el diluyente.

15 Un concentrado en emulsión comprende típicamente un ingrediente activo en agricultura, un disolvente insoluble en agua y un emulsionante, y forma, cuando se añade al agua, espontáneamente o bien después de mezcla activa, por ejemplo agitación, una emulsión de aceite en agua, estando el ingrediente activo en agricultura presente principalmente en las gotitas de la emulsión. Este tipo de formulación concentrada es especialmente adecuada para agentes activos en agricultura que son insolubles en agua o bien tienen baja solubilidad en agua, y allí donde la concentración recomendada en la formulación lista para usar supere la solubilidad del ingrediente activo en agricultura.

20 Es importante que el ingrediente activo en agricultura esté disuelto de forma estable en el concentrado en emulsión. La precipitación del ingrediente activo en agricultura puede dar como resultado una pérdida de eficacia. Si el ingrediente activo en agricultura se concentra en los precipitados, no se puede distribuir uniformemente cuando se rocía sobre un campo.

25 Existe en el sector, por lo tanto, una necesidad de encontrar nuevos y mejorados disolventes o sistemas disolventes para ingredientes activos en agricultura, que se puedan utilizar en formulaciones agrícolas, especialmente en forma de concentrados en emulsión.

Compendio de la invención

30 Es un objeto de la presente invención satisfacer las necesidades de la técnica y proporcionar un disolvente que se pueda utilizar en formulaciones agrícolas.

Es otro objeto de la invención proporcionar un disolvente para agentes activos en agricultura que permita una formulación concentrada de disolvente y agente activo en agricultura, en la cual el ingrediente activo en agricultura tenga una tendencia reducida a formar precipitados.

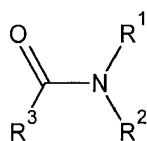
35 Es otro objeto de la invención proporcionar un disolvente para ingredientes activos en agricultura que permita mezclar con un medio acuoso una formulación concentrada de disolvente y agente activo en agricultura, sin que precipite el ingrediente activo, o lo haga solo en escasa medida.

40 Los autores de la presente invención han encontrado ahora, sorprendentemente, que ciertas combinaciones que comprenden amidas y acilmorfolinas son adecuadas como sistemas disolventes para ingredientes activos en agricultura. Estas combinaciones han sido útiles en formulaciones concentradas emulsionables.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a una formulación que comprende

a) un ingrediente activo en agricultura,

b) al menos una amida de fórmula (I):



(I)

45 donde

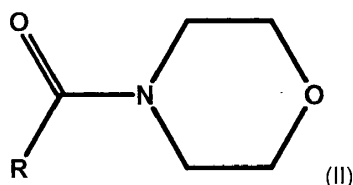
R¹ se selecciona del grupo que consiste en un grupo hidrocarbilo no aromático que tiene de 1 a 16 átomos de carbono y bencilo;

R² se selecciona del grupo que consiste en un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y bencilo; y

5 R³ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 16 átomos de carbono,

siendo así que, cuando R¹ es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o bencilo, entonces R³ es un grupo hidrocarbilo no aromático que tiene de 5 a 16 átomos de carbono, y cuando R¹ es un grupo hidrocarbilo que tiene de 5 a 16 átomos de carbono, entonces R³ es hidrógeno, metilo o etilo,

c) una acilmorfolina de fórmula (II),



10

donde R es H, CH₃ o C₂H₅,

d) opcionalmente un disolvente aprótico polar distinto de la amida de fórmula (I) y una acilmorfolina de fórmula (II), y

e) opcionalmente componentes adicionales.

15

La formulación puede ser una formulación total o esencialmente anhidra, o bien puede ser una formulación acuosa, tal como una emulsión.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un método para tratar una planta, poniendo en contacto dicha planta con una formulación de la invención.

20

En un tercer aspecto, la presente invención se refiere al uso de un sistema disolvente que comprende una amida de fórmula (I) y una acilmorfolina de fórmula (II) y opcionalmente un disolvente aprótico polar, como disolvente para un agente activo en agricultura.

Se describirán ahora con más detalle estos aspectos y otros.

Descripción detallada de la invención

25

Los ingredientes activos en agricultura contemplados para su uso en la presente invención, también denominados en la técnica agentes activos en agricultura, se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en pesticidas y reguladores del crecimiento vegetal.

Los ingredientes activos en agricultura se seleccionan preferiblemente entre los que tienen baja solubilidad en agua y, lo más preferiblemente, entre los que son insolubles en agua.

30

En la presente memoria, se debe considerar que la expresión "ingrediente activo en agricultura" engloba cualquier compuesto orgánico que es activo en agricultura. Sin embargo, aunque las amidas de fórmula (I), las acilmorfolinas de la fórmula (II) o los codisolventes apróticos polares como se definen en la presente memoria, sean activos en agricultura, no se consideran ingredientes activos en agricultura.

La expresión "compuesto que tiene baja solubilidad en agua", tal como se define en la presente memoria, se refiere a un compuesto que tiene una solubilidad en agua de 5 g/l como máximo, tal como 1 g/l como máximo, por ejemplo 0,7 g/l como máximo.

35

En el contexto de la presente invención, la solubilidad en agua se interpretará medida conforme a la norma ASTM E 1148-87 "Standard Test Method for Measurements of Aqueous Solubility" (método estándar de ensayo para mediciones de solubilidad acuosa).

En la presente memoria, el término "pesticida" se refiere a un compuesto que impedirá, destruirá, repelerá o mitigará cualquier plaga.

40

En la presente memoria, la expresión "regulador del crecimiento vegetal" se refiere a un compuesto que, mediante acción fisiológica, acelerará o retardará la velocidad de crecimiento o la velocidad de maduración de las plantas ornamentales o de cultivo o de sus productos, o alterará de cualquier otro modo su comportamiento.

Los pesticidas y los reguladores del crecimiento vegetal especialmente contemplados para su uso en la presente invención son compuestos orgánicos, preferiblemente compuestos orgánicos sintéticos.

Los pesticidas contemplados para su uso en la presente invención incluyen fungicidas, herbicidas, insecticidas, miticidas, nematocidas, acaricidas y molusquicidas.

- 5 Los ingredientes activos en agricultura preferidos contemplados para su uso en la presente invención incluyen pesticidas y reguladores del crecimiento vegetal de las clases de triazoles, estrobilurinas, compuestos de alquilenbis(ditiocarbamato), bencimidazoles, ácidos fenoxicarboxílicos, ácidos benzoicos, sulfonilureas, triazinas, ácidos piridincarboxílicos, neonicotinidas, amidinas, organofosfatos y piretroides.

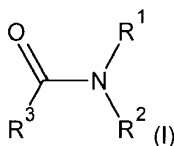
- 10 Los ejemplos de fungicidas adecuados de la (presente) invención incluyen fungicidas de las clases de triazoles (por ejemplo, tebuconazol, tetraconazol, ciproconazol, epoxiconazol, difenconazol, propiconazol, prothioconazol), estrobilurinas (por ejemplo trifloxiestrobina, azoxiestrobina, fluoxaestrobina, piracloestrobina), compuestos de alquilenbis(ditiocarbamato) (por ejemplo, mancozeb) y bencimidazoles (por ejemplo, carbendazim).

- 15 Los ejemplos de herbicidas adecuados de la (presente) invención incluyen ácidos fenoxicarboxílicos (por ejemplo, ácido 2,4-D, MCPA), ácidos benzoicos (por ejemplo, ácido dicamba), sulfonilureas (por ejemplo, metilsulfurón-metilo, rimsulfurón), triazinas (por ejemplo, atrazina y simazina), triazolinonas (por ejemplo, amicarbazona) y ácidos piridincarboxílicos (por ejemplo, triclopir).

Los ejemplos de insecticidas adecuados de la (presente) invención incluyen neonicotinidas (por ejemplo, tiametoxam, clotianidina, tiacloprid, dinotefurán, acetamiprid, nitenpiram, imidacloprid), amidinas (por ejemplo, amitraz), organofosfatos (por ejemplo, clorpirifós) y piretroides (por ejemplo, permetrina, bifentrina, deltametrina).

- 20 Para una descripción detallada de cada uno de los pesticidas y reguladores del crecimiento vegetal mencionados más arriba, se remite a manuales, por ejemplo "The e-Pesticide Manual v4.0" de BCPC Publications Ltd, Alton, Hampshire (ISBN 1 901396 42 8).

Las formulaciones de la presente invención comprenden al menos una amida de fórmula (I):



- 25 donde

R^1 se selecciona del grupo que consiste en un grupo hidrocarbilo no aromático que tiene de 1 a 16 átomos de carbono y bencilo;

R^2 se selecciona del grupo que consiste en un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y bencilo; y

- 30 R^3 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 16 átomos de carbono,

siendo así que, cuando R^1 es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o bencilo, entonces R^3 es un grupo hidrocarbilo no aromático que tiene de 5 a 16 átomos de carbono, y cuando R^1 es un grupo hidrocarbilo que tiene de 5 a 16 átomos de carbono, entonces R^3 es hidrógeno, metilo o etilo.

- 35 En realizaciones de la presente invención, R^1 y R^2 son, independientemente, metilo o etilo, preferiblemente metilo, y R^3 es un grupo hidrocarbilo, preferiblemente un grupo alquilo o alqueno lineal o ramificado que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 7 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen N,N-dimetildecanamida y N,N-dimetiloctanamida.

Tales amidas son conocidas y están comercialmente disponibles o bien se pueden sintetizar haciendo reaccionar el ácido orgánico adecuado y una amina, conforme a métodos bien conocidos en la técnica.

- 40 En realizaciones de la presente invención, en la amida de fórmula (I), R^1 es un grupo hidrocarbilo, preferiblemente un grupo alquilo o alqueno lineal o ramificado, que tiene de 6 a 12, preferiblemente 8 a 11, átomos de carbono, R^2 es metilo, etilo o bencilo, preferiblemente metilo, y R^3 es hidrógeno, metilo o etilo, preferiblemente hidrógeno. Los ejemplos incluyen N-metil-N-(2-propilheptil)-formamida, N-metil-N-(2-propilheptil)-acetamida, N-metil-N-(n-decil)-acetamida, N-metil-N-(n-decil)-formamida, N-metil-N-(alquil C_{9-10} monosustituido con metil)-acetamida y N-metil-N-
- 45 (alquil C_{9-10} monosustituido con metil)-formamida.

Tales amidas son conocidas y están comercialmente disponibles o bien se pueden sintetizar conforme a métodos conocidos, por ejemplo como se describe en el documento WO 2011/080208 A1 de Akzo Nobel Chemicals International B.V.

- Las acilmorfolinas contempladas para su uso en una formulación de la presente invención incluyen 4-formilmorfolina (R = H, también denominada N-formilmorfolina o NFM), 4-acetilmorfolina (R = CH₃, también denominada N-acetilmorfolina o NAM), 4-propionilmorfolina (R = C₂H₅, también denominada N-propionilmorfolina o NPM) y sus mezclas. Preferiblemente, una formulación de la presente invención comprende 4-formilmorfolina y, más preferiblemente, la 4-formilmorfolina representa al menos 50% en peso, lo más preferiblemente al menos 90% en peso, tal como 100% en peso, de las acilmorfolinas de fórmula (II) presentes en la formulación. Sin embargo, para formulaciones que comprendan el pesticida N,N'-bis-[(1-formamido-2,2,2-tricloro)etil]piperazina, se prefiere que la acilmorfolina se seleccione entre 4-acetilmorfolina y 4-propionilmorfolina.
- Las acilmorfolinas como tales son compuestos bien conocidos y están comercialmente disponibles de proveedores químicos habituales.
- Se pueden incluir en formulaciones de la invención disolventes apróticos polares, que son diferentes de las amidas de fórmula (I) y las acilmorfolinas de fórmula (II), y a los que se denomina en la presente memoria "disolventes apróticos polares".
- El disolvente aprótico polar se selecciona preferiblemente de aquellos disolventes apróticos polares que tienen un punto de inflamación de 65°C como mínimo, medido conforme a la norma ASTM D93.
- Preferiblemente, el disolvente aprótico polar se selecciona del grupo que consiste en un sulfóxido, una amida, un carbonato de hidrocarbilo o de hidrocarbilenos, y mezclas de dos o más de los mismos. Los sulfóxidos preferidos incluyen dimetilsulfóxido. Los carbonatos de hidrocarbilo preferidos incluyen carbonatos de dialquilo, tales como los que tienen cadenas alquílicas C₁-C₈. Los carbonatos de hidrocarbilenos preferidos incluyen carbonatos de alquileo, más preferiblemente carbonatos de alquileo C₂-C₄, lo más preferiblemente carbonato de propileno. Más preferiblemente, el codisolvente aprótico polar se selecciona del grupo que consiste en dimetilsulfóxido, carbonato de propileno y una mezcla de los mismos, lo más preferiblemente carbonato de propileno.
- En la formulación de la invención pueden estar presentes componentes adicionales. Los ejemplos de tales componentes adicionales incluyen uno o más adyuvantes, tales como potenciadores de la bioeficacia que aumentan la bioeficacia de agentes activos en agricultura, humectantes, agentes mojantes, modificadores de la reología, tensioactivos, emulsionantes, adhesivos, reductores de la deriva y/u otros componentes adicionales utilizados convencionalmente en composiciones agrícolas.
- No se contempla el agua para su uso como miembro de los antedichos "componentes adicionales". Una formulación de la presente invención puede ser una formulación total o esencialmente anhidra, tal como que comprenda menos de 10% en peso, preferiblemente menos de 1% en peso, de agua, o bien puede ser una formulación acuosa, tal como una emulsión, típicamente un emulsión de aceite en agua, que comprende normalmente al menos 90% en peso, tal como al menos 99% en peso, de agua, basado en el peso total de la formulación de la invención.
- La concentración de tales uno o más ingredientes activos en agricultura en una formulación de la presente invención está típicamente dentro del intervalo de solubilidad del compuesto específico en el sistema disolvente específico.
- Típicamente, la concentración del ingrediente activo en agricultura en una formulación de la presente invención es de aproximadamente 0,1 g/l, tal como de aproximadamente 10 g/l, por ejemplo de aproximadamente 20 g/l, a aproximadamente 950 g/l, tal como a aproximadamente 500 g/l, por ejemplo a aproximadamente 300 g/l, basada en el volumen total de una formulación anhidra de la invención.
- En formulaciones representativas de la presente invención, la concentración del al menos un ingrediente activo en agricultura en tal composición es de 50 a 250 g/l.
- Típicamente, la concentración de la amida de la fórmula (I) en una formulación de la presente invención es de 25 g/l, tal como de 50 g/l, por ejemplo de 100 g/l, a 900 g/l, tal como a 700 g/l, por ejemplo a 500 g/l, basada en el volumen total de una formulación anhidra de la invención.
- Cuando está presente un disolvente aprótico polar, la relación en peso entre acilmorfolina de fórmula (II) y disolvente aprótico polar es típicamente de 5:95, de 30:70, de 50:50, de 70:30 o de 75:25, a 95:5, a 90:10 o a 85:15. Por ejemplo, la relación en peso entre acilmorfolina de fórmula (II) y disolvente aprótico polar puede ser aproximadamente 80:20.
- Una formulación de la presente invención comprende típicamente de aproximadamente 10 g/l, tal como de 50 g/l, por ejemplo 100 g/l, a aproximadamente 600 g/l, tal como aproximadamente 400 g/l, por ejemplo a aproximadamente 250 g/l del total de c) acilmorfolina de la fórmula (II) y, si está presente, d) codisolvente aprótico polar, basado en el volumen total de una formulación anhidra de la invención.
- Si están presentes, la concentración de componentes adicionales en una formulación de la presente invención es típicamente de 10 g/l, tal como de 20 g/l, por ejemplo de 50 g/l, a 250 g/l, tal como a 150 g/l, por ejemplo a 100 g/l, basada en el volumen total de una formulación anhidra de la invención.

Las formulaciones según la invención se preparan típicamente de manera que se mezclan entre sí los componentes en las proporciones deseadas y a las concentraciones deseadas. En general, las formulaciones se preparan a una temperatura entre 10 y 50°C. Como aparatos para la preparación de las formulaciones de la presente invención son adecuados los aparatos adecuados que se emplean para preparar formulaciones agrícolas.

5 La composición de la presente invención puede ser una composición concentrada emulsionable, denominada en lo que sigue, y comúnmente en la técnica, un "concentrado emulsionable" o "CE", que comprende una formulación como se define en la presente memoria, que incluye un agente emulsionante. Por lo tanto, un concentrado emulsionable de este tipo comprende un ingrediente activo en agricultura, una amida de fórmula (I), una acilmorfolina de fórmula (II), opcionalmente un codisolvente aprótico polar y un emulsionante.

10 Típicamente, en un concentrado emulsionable la concentración de ingrediente activo en agricultura es demasiado alta para el uso final, y el concentrado emulsionable está destinado a ser diluido con un medio acuoso para dar una composición de trabajo.

15 Un concentrado emulsionable de la invención comprende preferiblemente agua en una cantidad por debajo de la cantidad a la que se forma una emulsión de aceite en agua. Preferiblemente, el concentrado emulsionable comprende menos de aproximadamente 10% en peso, más preferiblemente menos de aproximadamente 1% en peso, de agua, basado en el peso total del concentrado emulsionable. Lo más preferiblemente, el concentrado emulsionable de la presente invención está esencialmente exento de agua en el sentido de que el concentrado emulsionable no contiene agua más allá de lo inevitable por el equilibrio con la atmósfera circundante.

20 Los emulsionantes contemplados para su uso en la presente invención incluyen tensioactivos conocidos como agentes emulsionantes por los expertos en la técnica, tales como tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos, polímeros y mezclas de dos o más de los mismos, especialmente mezclas que comprenden tensioactivos aniónicos y no iónicos.

25 Los ejemplos de tensioactivos no iónicos contemplados para su uso como agentes emulsionantes en la presente invención incluyen alcoholes alcoxilados, preferiblemente etoxilados y/o propoxilados, que preferiblemente contienen de 8 a 22 átomos de carbono; alquil-(poli)glucósidos, tales como (alquil C₄-C₁₀)-(poli)glucósidos; ésteres de sorbitán o de sorbitol alcoxilados, preferiblemente etoxilados; etoxilatos de aceite de ricino; y alcoxilatos de triestirilfenol.

30 Los alcoholes etoxilados preferidos tienen un grado de etoxilación de 1 a 50, más preferiblemente de 2 a 20, lo más preferiblemente de 3 a 10. Algunos alcoholes alcoxilados contemplados para su uso en la presente invención incluyen los basados en alcoholes ramificados, tales como los alcoholes de Guerbet, por ejemplo 2-propilheptanol y 2-etilhexanol, y alcoholes C₁₀- o C₁₃-oxo-, es decir, una mezcla de alcoholes cuyo componente principal está formado por al menos un alcohol C₁₀ o C₁₃ ramificado, y los alcoholes comercialmente disponibles tales como alcoholes Exxal de Exxon Mobile Chemicals y alcoholes Neodol de Shell Chemicals.

35 Los ejemplos de tensioactivos aniónicos contemplados para su uso como agentes emulsionantes en la presente invención incluyen sulfosuccinatos, sales de ácido alquilbencenosulfónico, tales como dodecibencenosulfonato de calcio o de sodio, alquilsulfonatos, alquilétersulfatos, ésteres de fosfato de alcoholes opcionalmente alcoxilados, preferiblemente etoxilados y/o propoxilados, sales de xileno- y cumenosulfonato, y naftaleno- o alquilnaftalenosulfonatos, que pueden estar fusionados, o sus combinaciones.

Los ejemplos de polímeros para su uso como agentes emulsionantes, solos o en combinación, incluyen copolímeros de bloques de óxido de etileno - óxido de propileno, polímeros en peine con base de ácido acrílico, y goma xantana.

40 En un concentrado emulsionable de la presente invención, la concentración de emulsionante es típicamente de 10 g/l, tal como de 50 g/l, a 200 g/l, tal como a 150 g/l, basada en el volumen total de una formulación anhidra de la invención.

45 La presente invención también se refiere a una emulsión acuosa, típicamente de aceite en agua, que comprende un medio acuoso, al menos un ingrediente activo en agricultura, preferiblemente con baja solubilidad en agua, una amida de fórmula (I), una acilmorfolina según la fórmula (II), un emulsionante y, opcionalmente, un disolvente aprótico polar y/o componentes adicionales.

Por ejemplo, se puede obtener una emulsión de este tipo mezclando un medio acuoso y un concentrado emulsionable como se ha definido más arriba en la presente memoria, o mezclando por separado los componentes.

50 En la presente memoria, se interpretará que el término "emulsión" incluye macroemulsiones, nanoemulsiones, microemulsiones y suspoemulsiones, es decir, emulsiones en las que está suspendido un sólido en partículas.

55 Típicamente, el medio acuoso que es un componente de la emulsión de la presente invención comprende agua como componente principal. Preferiblemente, el agua constituye al menos 50% en peso, tal como al menos 75% en peso, por ejemplo al menos 90% en peso, del medio acuoso. El medio acuoso puede comprender además otros componentes, tales como sales, agentes tamponantes, agentes para control del pH, tales como ácidos o bases, fertilizantes, etc.

Cuando se mezcla el concentrado emulsionable con el medio acuoso, se forma una emulsión, siendo típicamente la emulsión la composición de trabajo que utilizará el usuario final, con la ventaja de que el usuario final no tiene que manipular y almacenar grandes cantidades de composición de trabajo, sino que puede preparar la cantidad necesaria para cada momento.

- 5 Las emulsiones de la presente invención se preparan típicamente mezclando un concentrado emulsionable de la invención con un medio acuoso, en una proporción en volumen entre el concentrado emulsionable y el medio acuoso de aproximadamente 1:25, con preferencia de aproximadamente 1:50, con mayor preferencia de aproximadamente 1:100; a aproximadamente 1:1.000, con preferencia a aproximadamente 1:500, con mayor preferencia a aproximadamente 1:300. En una emulsión representativa de la presente invención, la proporción en volumen de concentrado emulsionable:medio acuoso es aproximadamente 1:200.

Constituye una ventaja de la presente invención que el ingrediente activo en agricultura presenta una tendencia menor o nula a precipitar o cristalizar cuando la formulación está en forma concentrada, es decir, comprende menos de 10% en peso de agua, preferiblemente menos de 1% en peso de agua

- 15 Otra ventaja de la presente invención es que incluso con altas diluciones en la emulsión, es decir, con proporciones reducidas entre las formulaciones y el medio acuoso, la tendencia del ingrediente activo en agricultura a precipitar o cristalizar es pequeña, también a temperaturas significativamente por debajo de la temperatura ambiente, tales como 5°C. Esto resulta ventajoso por múltiples razones. En caso de que el usuario final deba dejar de pulverizar antes de haber consumido un lote completo de emulsión, se podrá utilizar más adelante la emulsión no utilizada, por ejemplo al día siguiente, incluso aunque se conserve a temperaturas reducidas la emulsión no utilizada.

- 20 En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un método para tratar una planta o semilla, donde se pone en contacto la planta o semilla con una formulación de la invención. La cantidad deseada de ingrediente activo en agricultura que debe ponerse en contacto con una planta o semilla por medio de dicho método depende de diversos parámetros, tales como la actividad biológica del agente activo en agricultura, pero en general se ajusta la cantidad para que sea suficiente para que el ingrediente activo en agricultura realice su actividad deseada.

- 25 En la presente memoria, "planta" incluye todas las partes de una planta, incluidas raíces, tallos, hojas, flores y frutos.

En una realización del método de tratamiento, se pone en contacto la planta o semilla con una formulación de la presente invención, usualmente una emulsión de aceite en agua, mediante pulverización.

En otra realización del método de tratamiento, se pone en contacto una planta o semilla, usualmente una semilla, con una formulación de la invención mediante inmersión o remojo de la planta o semilla en la formulación.

30 Experimentos

Experimento 1

- 35 Para conseguir las formulaciones descritas en las tablas 1 a 3, se añadieron ingredientes activos en agricultura (AI) a un matraz graduado, junto con N-formilmorfolina (NFM), carbonato de propileno (PC) y emulsionante, en las cantidades indicadas. Después se añadió N,N-dimetildecánamida o N-decil-N-metilformamida, de manera que el volumen total de la mezcla llegó a 1 litro. El emulsionante fue 2-etilhexanol alcoxilado con 35 moles de óxido de propileno y 32 moles de óxido de etileno por mol de alcohol (2EH+35PO+32EO), y dodecilbencenosulfonato de calcio, en una proporción peso/peso de 5:3.

Se agitó la mezcla con un agitador magnético hasta que el agente activo se disolvió en la formulación. Se dejaron en un frigorífico durante siete días, a 0°C, las formulaciones acabadas.

- 40 Se examinaron a simple vista cada una de las formulaciones para determinar si contenían algún cristal después del almacenamiento. En las tablas 1-3 siguientes se resumen la composición de cada formulación y los resultados.

Tabla 1

Formul.	AI	Emulsionante	NFM g/l	PC g/l	N,N-dimetildecanamida	N-decil-N-metilformamida	Formación de cristales
1*	Fenbuconazol 100 g/l	65 g/l	0	0	Hasta 1 l		Sí
2	Fenbuconazol 100 g/l	65 g/l	100	0	Hasta 1 l		No
3	Fenbuconazol 100 g/l	65 g/l	80	20	Hasta 1 l		No
4	Fenbuconazol 100 g/l	65 g/l	60	40	Hasta 1 l		No
5*	Fenbuconazol 100 g/l	65 g/l	0	0		Hasta 1 l	Sí
6	Fenbuconazol 100 g/l	65 g/l	100	0		Hasta 1 l	No
7	Fenbuconazol 100 g/l	65 g/l	80	20		Hasta 1 l	No
8	Fenbuconazol 100 g/l	65 g/l	60	40		Hasta 1 l	No

* Experimento comparativo

Tabla 2

Formul.	Pesticida	Emulsionante	NFM g/l	PC g/l	N,N-dimetildecanamida	Formación de cristales
9*	Imidacloprid 100 g/l	65 g/l	0	0	Hasta 1 l	Sí
10	Imidacloprid 100 g/l	65 g/l	500	0	Hasta 1 l	No
11	Imidacloprid 100 g/l	65 g/l	400	100	Hasta 1 l	No
12	Imidacloprid 100 g/l	65 g/l	300	200	Hasta 1 l	No
13*	Imidacloprid 100 g/l	65 g/l	0	500	Hasta 1 l	Sí

* Experimento comparativo

5 Tabla 3

Formul.	Pesticida	Emulsionante	NFM	PC	N,N-dimetildecanamida	Formación de cristales
14*	Cihalofopbutilo 350 g/l	65 g/l	0	0	Hasta 1 l	Sí
15	Cihalofopbutilo 350 g/l	65 g/l	80	20	Hasta 1 l	No
16	Cihalofopbutilo 350 g/l	65 g/l	60	40	Hasta 1 l	No

* Experimento comparativo

A partir de los resultados, resulta evidente que la inclusión de acilmorfolina y opcionalmente disolvente aprótico polar en el disolvente de amida reduce la formación de cristales, y que obviar la acilmorfolina no proporciona resultados satisfactorios.

Experimento 2 - Dilución de emulsión

Se formularon formulaciones que contenían 100 g/l de fenbuconazol junto con 65 g/l de mezcla de tensioactivos (47% en peso de copolímero de bloques de polioxipropileno - polioxietileno, 56 PO/60 EO, 20% en peso de dodecibencenosulfonato, 33% en peso de etoxilato de HD-Ocenol (60/65), 23 EO), y se diluyeron de la manera siguiente:

5

- 1) N-formilmorfolina : carbonato de propileno (en proporción en peso 4:1) hasta 1 litro
- 2) N-formilmorfolina : carbonato de propileno (en proporción en peso 4:1) 100 g/l y hasta 1 litro con N,N-dimetildecanamida

10

Se emulsionó en agua (342 ppm de eq. de CaCO₃) cada una de las formulaciones, a temperatura ambiente (~22°C), con una dilución en la proporción en volumen (formulación:agua) de 5 ml:95 ml. Se vertieron las emulsiones en tubos de ensayo de vidrio de 100 ml y se evaluó su estabilidad, midiendo el volumen de formación de nata/aceite/sedimentación visible en los tubos de ensayo al cabo de 2 horas. El aspecto se juzgó por inspección ocular a simple vista, y los resultados se pueden leer en la tabla 4.

Tabla 4

Formulación	Aspecto al cabo de 2 horas
17*	5 ml de aceite
18	Nada de nata/aceite ni sedimentación

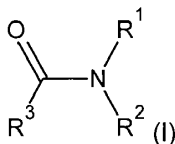
15

* Experimento comparativo

REIVINDICACIONES

1. Una formulación que comprende:

- a) al menos un ingrediente activo en agricultura;
b) al menos una amida de fórmula (I):



5

donde

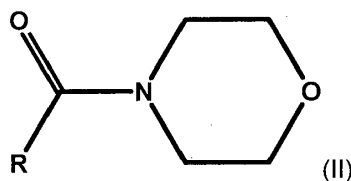
R¹ se selecciona del grupo que consiste en un grupo hidrocarbilo no aromático que tiene de 1 a 16 átomos de carbono y bencilo;

R² se selecciona del grupo que consiste en un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y bencilo; y

10 R³ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 16 átomos de carbono,

siendo así que, cuando R¹ es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o bencilo, entonces R³ es un grupo hidrocarbilo no aromático que tiene de 5 a 16 átomos de carbono, y cuando R¹ es un grupo hidrocarbilo que tiene de 5 a 16 átomos de carbono, entonces R³ es hidrógeno, metilo o etilo;

15 c) al menos una acilmorfolina según la fórmula (II),



donde R es H, CH₃ o C₂H₅.

20 2. Una formulación según la reivindicación 1, donde dicho ingrediente activo en agricultura se selecciona del grupo que consiste en pesticidas y reguladores del crecimiento vegetal, preferiblemente pesticidas seleccionados del grupo que consiste en fungicidas, herbicidas, insecticidas, miticidas, nematocidas, acaricidas, molusquicidas y sus mezclas.

3. Una formulación según la reivindicación 1 o 2, donde dicho ingrediente activo en agricultura se selecciona del grupo que consiste en triazoles, estrobilurinas, compuestos de alquilenbis(ditiocarbamato), bencimidazoles, ácidos fenoxicarboxílicos, ácidos benzoicos, sulfonilureas, triazinas, ácidos piridincarboxílicos, neonicotinidas, amidinas, organofosfatos, piretroides y sus mezclas.

25 4. Una formulación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde R¹ y R², independientemente, son metilo o etilo y R³ es un hidrocarbilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono.

5. Una formulación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde R¹ es un hidrocarbilo que tiene de 8 a 12 átomos de carbono, R² es metilo, etilo o bencilo y R³ es hidrógeno, metilo o etilo.

6. Una formulación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además

30 d) al menos un disolvente aprótico polar distinto de una amida de fórmula (I) y una acilmorfolina de fórmula (II).

7. Una formulación según la reivindicación 6, donde dicho disolvente aprótico polar distinto de una amida de fórmula (I) y una acilmorfolina de fórmula (II) se selecciona del grupo que consiste en un sulfóxido, una amida, un carbonato de hidrocarbilo, un carbonato de hidrocarbilo y sus mezclas, preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en dimetilsulfóxido, carbonato de propileno y una mezcla de los mismos.

35 8. Una formulación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende una acilmorfolina de fórmula (II) que es N-formilmorfolina, y un disolvente aprótico polar distinto de una amida de fórmula (I) y una acilmorfolina de fórmula (II), que es carbonato de propileno.

9. Una formulación según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, donde la relación en peso entre acilmorfolina según la fórmula (II) y disolvente aprótico polar distinto de una acilmorfolina de fórmula (II) es de 70:30 a 90:10, preferiblemente de 75:25 a 85:15.

5 10. Una formulación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además e) al menos un componente adicional seleccionado del grupo que consiste en adyuvantes, tensioactivos, emulsionantes, agentes humectantes, modificadores de la reología y mezclas de dos o más de los mismos.

11. Una formulación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende:

de 10 a 800 g/l de a);

de 50 a 900 g/l de b);

10 de 10 a 600 g/l del total de c) y d); y

de 0 a 250 g/l de e);

basado en el volumen total de una formulación anhidra.

12. Una formulación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende de 10 a 200 g/l de emulsionante, basado en el volumen total de una formulación anhidra.

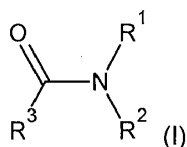
15 13. Una formulación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende 10% en peso como máximo, preferiblemente 1% en peso como máximo, de agua, basado en el peso total de la formulación.

14. Una formulación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, preferiblemente en forma de una emulsión de aceite en agua, que comprende al menos 90% en peso, preferiblemente al menos 99% en peso, de agua, basado en el peso total de la formulación.

20 15. Un método para tratar una planta o semilla, que comprende poner en contacto dicha planta o semilla con una formulación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

16. El uso de un sistema disolvente que comprende:

(i) al menos una amida de fórmula (I):



25 donde

R¹ se selecciona del grupo que consiste en un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 16 átomos de carbono y bencilo;

R² se selecciona del grupo que consiste en un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y bencilo; y

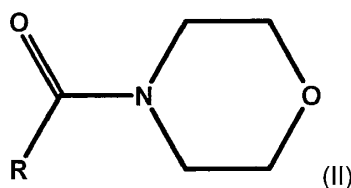
R³ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 16 átomos de carbono,

30 con la condición de que:

cuando R¹ es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o bencilo,

entonces R³ es un grupo hidrocarbilo no aromático que tenga de 5 a 16 átomos de carbono, y que cuando R¹ es un grupo hidrocarbilo que tiene de 5 a 16 átomos de carbono, entonces R³ es hidrógeno, metilo o etilo;

(ii) una acilmorfolina según la fórmula (II),



35

donde R es H, CH₃ o C₂H₅,

(iii) opcionalmente un disolvente aprótico polar distinto de una amida de fórmula (I) y una acilmorfolina de fórmula (II), y

(iv) opcionalmente componentes adicionales;

como disolvente para un ingrediente activo en agricultura.