(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 653 551**

(51) Int. CI.:

A01N 25/02 (2006.01)
A01N 25/30 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.10.2014 PCT/EP2014/072385**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **30.04.2015 WO15059064**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.10.2014 E 14786201 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.10.2017 EP 3060039**

(54) Título: **Formas líquidas altamente concentradas de éteres de polisacáridos**

(30) Prioridad:

22.10.2013 US 201361894103 P
28.11.2013 EP 13194847

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.02.2018

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

WESTBYE, PETER y
YUAN-HUFFMAN, QINGWEN WENDY

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

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

Formas líquidas altamente concentradas de éteres de polisacáridos

Campo de la invención

La presente invención se refiere a una composición líquida que comprende una alta concentración de un éter de polisacárido soluble en agua no iónico, un poliol que tiene 3-4 grupos hidroxilo, agua, y al menos una sal de un anión inorgánico polivalente. La invención también se refiere a formulaciones agrícolas que se pueden obtener añadiendo al agua un ingrediente activo agrícola y tal composición líquida, y a métodos para tratar una planta con tal formulación agrícola.

Antecedentes de la invención

Los éteres de polisacáridos se conocen como aditivos en formulaciones agrícolas. Se han sugerido varios éteres de celulosa para usar en formulaciones agrícolas, por ejemplo como agentes adherentes y adyuvantes de sedimentación, y se ha propuesto la goma guar como agente reductor de la deriva.

La Patente US 6.534.563 se refiere al uso de polímeros como agentes adherentes en formulaciones agrícolas acuosas, y enseña el uso de etil hidroxietil celulosa con un Mw de ~ 10^5 g/mol.

La Patente WO 2012/080196 se refiere al uso de éteres de polisacárido modificados hidrófobamente, tales como metil etil hidroxietil celulosa modificada hidrófobamente, como adyuvantes de sedimentación en formulaciones agrícolas.

La Patente WO 99/012869 se refiere al uso de la goma guar como un agente reductor de la deriva en una formulación agrícola acuosa.

WO02/48254 se refiere a suspensiones acuosas de éteres de celulosa que contienen sales electrolíticas para ayudar a su estabilidad.

La Patente US 4,566.993 se refiere a formulaciones de detergentes líquidos que contienen éteres de celulosa, a los que se añade glicerol para evitar la separación de fases y el agrupamiento del éter de celulosa en condiciones frías.

La concentración de los éteres de polisacáridos en las formulaciones agrícolas es generalmente muy baja, del orden de 0,005-0,5% en peso, y para obtener el efecto deseado de los éteres de polisacáridos, es importante que el éter de polisacárido se distribuya uniformemente en la formulación agrícola. Además, como la formulación agrícola generalmente se pulveriza sobre los cultivos, es importante que esté libre de grumos y grandes partículas no disueltas para evitar la obstrucción de las boquillas de pulverización.

La forma más común de los éteres de polisacáridos, tal como los éteres de celulosa, es como un polvo. Sin embargo, disolver tal polvo en agua es inconveniente tanto por el tiempo necesario, ya que tiene que disolverse poco a poco, como por los problemas que pueden aparecer. El problema más grave es la formación de los llamados "ojos de pez", es decir, partículas de éter de polisacáridos aglomerados que se han hinchado en la corona pero no en el núcleo. Tales ojos de pez son muy difíciles de disolver en un corto período de tiempo, ya que el transporte masivo de agua en estas partículas es muy lento.

Sería conveniente tener una forma de éteres de polisacáridos que sea de concentración relativamente alta, pero fácil de diluir sin dar lugar a los problemas relacionados con la formación del ojo de pez.

La Patente US2002/0121224 se refiere a una suspensión de éteres de celulosa no iónicos solubles en agua con baja viscosidad. Sin embargo, la estabilidad a largo plazo de tales suspensiones puede ser limitada, y las cantidades relativamente altas de sal no son muy atractivas en algunas aplicaciones.

Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad en la técnica de proporcionar una composición de éter de polisacárido altamente concentrada que se pueda diluir fácilmente en agua, y que tenga una vida útil larga, y en donde el éter de polisacárido de dicha composición, cuando se añada a una formulación agrícola, proporcione las propiedades deseadas para la formulación agrícola.

Sumario de la invención

Un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición líquida que contenga éter de polisacárido que satisfaga al menos parcialmente las necesidades en la técnica.

Otro objetivo de la invención es proporcionar una formulación agrícola que muestre, *entre otras cosas*, propiedades anti-deriva deseadas, propiedades de sedimentación y/o propiedades de resistencia a la lluvia.

Ahora se ha encontrado, sorprendentemente, que estos objetivos pueden alcanzarse mediante una composición líquida que comprende una alta concentración de un éter de polisacárido soluble en agua no iónico, un poliol que

tiene 3-4 grupos hidroxilo, agua y al menos una sal de un anión inorgánico multivalente.

La composición de la invención, que puede contener de 2 a 30% en peso, basado en el peso total de la composición, de un éter de polisacárido soluble en agua, no iónico, es un líquido poco viscoso a temperatura ambiente y puede diluirse fácil y rápidamente en agua a bajas concentraciones, tal como de 0,005 a 0,5% en peso del éter de polisacárido, sin la necesidad de agitación vigorosa, y sin ninguna formación significativa de ojos de pez.

La composición de la invención muestra además estabilidad a largo plazo (vida útil) y resistencia a los ciclos de congelación-descongelación sin formar aglomerados de manera irreversible.

La formulación agrícola formada añadiendo al agua la composición de la invención, y al menos un agente activo agrícola, proporciona las propiedades deseadas del éter de polisacárido.

La invención se describirá ahora con más detalle.

Descripción detallada de la Invención

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

a) de 2 a 30, preferiblemente de 2 a 25, más preferiblemente de 5 a 20, lo más preferiblemente de 8 a 16% en peso, basado en el peso total de la composición líquida, de un éter de polisacárido soluble en agua no iónico;

b) de 55 a 90, preferiblemente de 60 a 85, más preferiblemente de 65 a 80% en peso, basado en el peso total de la composición líquida, de un poliol que tiene de 3 a 4 grupos hidroxilo;

c) de 5 a 25, preferiblemente de 6 a 20, más preferiblemente de 7 a 15% en peso, basado en el peso total de la composición líquida, de agua; y

d) de 0,1 a 5, preferiblemente de 0,3 a 4, más preferiblemente de 0,5 a 3% en peso, basado en el peso total de la composición líquida, de al menos una sal de un anión inorgánico multivalente.

El éter de polisacárido soluble en agua no iónico adecuado para usar en la presente invención puede ser lineal o ramificado, y es preferiblemente un éter de celulosa o un éter de goma guar.

Los éteres de celulosa adecuados para usar en la presente invención pueden tener un punto de turbidez (temperatura de floculación) de 25°C a 100°C medido en una disolución acuosa al 1% en peso, pero también se pueden usar los éteres de polisacáridos que tienen un punto de turbidez superior a 100°C. Preferiblemente, el éter de celulosa tiene un punto de turbidez de 30°C a 80°C. La viscosidad (aquí en lo sucesivo la "viscosidad del 1%") es normalmente de entre 5 y 15.000 mPa*s medida a una concentración del 1% en peso en agua a pH=7 con un viscosímetro Brookfield, tipo LV, a 12 rpm a 20°C (se utiliza el husillo Nº 2 para medir viscosidades de hasta 3.500 mPa*s, y se utiliza el husillo Nº 3 para medir viscosidades superiores a 3.500 mPa*s). Pueden ser ventajosos los éteres de celulosa que tienen una viscosidad de 7.000 mPa*s o superior, tales como 8.000 mPa*s o más.

El $DS_{alquilo}$ del éter de celulosa puede ser 0 o de 0,1 a 2,5, preferiblemente de 0,2 a 2,0, más preferiblemente de 0,3 a 1,3, en donde el alquilo tiene de 1-4 átomos de carbono. El $DS_{alquilo}$, cuando se refiere a los grupos alquilo más bajos que tienen de 1-4 átomos de carbono, se adapta a la hidrofobicidad de estos grupos alquilo, lo que significa que DS es normalmente más bajo para los grupos propilo y butilo hidrófobos que para metilo y etilo. Un DS_{metilo} adecuado es de 0,3-2,5, preferiblemente de 0,5-2,0, y lo más preferiblemente de 0,7-1,9. Un DS_{etilo} adecuado es de 0,1-1,5, preferiblemente de 0,3-1,2, y lo más preferiblemente de 0,5-1,0.

La $MS_{hidroxialquilo}$ del éter de celulosa puede ser 0 o de 0,2 a 4,0, lo adecuado de 1,0-3,0, y preferiblemente de 1,5-2,8, en donde el hidroxialquilo es hidroxietilo, hidroxipropilo y/o hidroxibutilo. La $MS_{hidroxietilo}$ también está normalmente dentro de este intervalo general. La $MS_{hidroxipropilo}$ normalmente está dentro de un intervalo de 0,1-2,0, lo adecuado de 0,2-1,7, y preferiblemente de 0,3-1,5. Si los grupos hidroxibutilo están presentes, la $MS_{hidroxibutilo}$ es normalmente <0,5.

La $MS_{hidrófoba}$ del éter de celulosa puede ser 0 o de 0,001 a 0,02, en donde el grupo hidrófobo es un grupo hidrocarbilo que tiene de 10 a 18 átomos de carbono. Cuando el éter de polisacárido se modifica hidrofóbicamente, el producto normalmente tiene una $MS_{hidrófoba}$ de 0,001 o más, preferiblemente de 0,003 o más, y lo más preferiblemente de 0,005 o más. La $MS_{hidrófoba}$ es preferiblemente de 0,020 o menos, más preferiblemente de 0,015 o menos, y lo más preferiblemente de 0,010 o menos. Los grupos hidrófobos se derivan adecuadamente de un éter de glicidilo o un éter de cloroglicerilo de un alcohol de C10 a C18 átomos de carbono, preferiblemente de C12 a C16 átomos de carbono, y lo más preferiblemente de un alcohol de C12 a C14 átomos de carbono que es preferiblemente etoxilado; de un haluro de alquilo de C10 a C18 átomos de carbono, preferiblemente de C12 a C16 átomos de carbono, y lo más preferiblemente de C12 a C14 átomos de carbono; o de un epóxido de alfa-olefina de C12 a C20 átomos de carbono, preferiblemente de C14 a C18 átomos de carbono, y lo más preferiblemente de C14 a C16 átomos de carbono.

Los términos $DS_{alquilo}$, $MS_{hidrófoba}$, y $MS_{hidroxialquilo}$ se usan en su connotación regular, y dan una cuenta general del

número promedio de los diferentes sustituyentes por unidad de anhidroglucosa. DS, el grado de sustitución, es el número promedio de posiciones de hidroxilo en la unidad de anhidroglucosa que han reaccionado y, por definición, puede variar entre 0 y un máximo de 3. MS, la sustitución molar, se define como la cantidad de moles de reactivo presente por mol de unidad de anhidroglucosa. Este número podría ser por definición superior a 3. Por ejemplo, una vez que un grupo hidroxilo de la unidad de anhidroglucosa ha reaccionado con una molécula de reactivo, por ejemplo con una molécula de óxido de alquileno, el grupo hidroxilo recién formado puede reaccionar además con una molécula de óxido de alquileno adicional. El proceso podría repetirse varias veces, formando cadenas de polioxialquileno.

En el éter de celulosa, al menos uno de los $DS_{alquilo}$ y $MS_{hidroxialquilo}$ no es 0.

Ejemplos adecuados son éteres de alquil celulosa solubles en agua, tales como hidroxietil celulosa (HEC), etil hidroxietil celulosa (EHEC), hidroxibutil metil celulosa (HBMC), hidroxipropil metil celulosa (HPMC), metil etil hidroxietil celulosa (MEHEC) y etil hidroxietil celulosa modificada hidrófobamente (HMEHEC).

Son especialmente adecuadas la etil hidroxietil celulosa (EHEC) y la metil etil hidroxietil celulosa (MEHEC) que tienen una viscosidad del 1% de al menos 7.000, preferiblemente al menos 8.000, más preferiblemente de al menos 10.000 mPa*s.

Cuando el éter de polisacárido es un éter de goma guar, es preferiblemente una goma guar hidroxipropílica.

Los sustituyentes y el grado de sustitución se eligen para que los éteres de polisacáridos de la invención sean solubles en agua.

En la presente memoria, un producto se definirá como soluble en agua, si después de agregar 1 g de producto por litro de agua (0,1% en peso) con agitación a 25°C, ajustando el pH a un valor de 6-7, usando NaOH o HCl adecuadamente, y agitando después adicionalmente durante 16 horas a dicha temperatura, se disuelve en el agua al menos 20, preferiblemente al menos 40, más preferiblemente al menos 60, incluso más preferiblemente al menos 80, y lo más preferiblemente al menos 90% en peso del producto añadido.

El grado de sustitución de los grupos hidroxialquilo y alquilo, $MS_{hidroxialquilo}$, $MS_{hidrófoba}$ y $DS_{alquilo}$, se pueden determinar por cromatografía de gases después de la degradación del éter de celulosa con HBr en ácido acético glacial, según el procedimiento establecido en Stead, J.B., & Hindley, H., (1969) "A modified method for the analysis oxyethylene/oxypropylene copolymers by chemical fission and gas chromatography" Journal of Chromatography, 42, 470-475.

El poliol que tiene 3-4 grupos hidroxilo adecuado para usar en la presente invención es un compuesto no iónico, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en pentaeritritol, glicerol, trimetilolpropano, di-trimetilolpropano, eritritol, treitol, aductos de óxido de alquileno de C_{2-4} átomos de carbono de los mismos, y mezclas de los mismos. Los aductos de óxido de alquileno de C_{2-4} átomos de carbono se obtienen preferiblemente haciendo reaccionar el poliol de partida con 1, 2, 3, 4 ó 5, a 50, 30, 25, 20 o 10 moles de óxido de alquileno por mol de poliol de partida. El óxido de alquileno es preferiblemente óxido de etileno. Preferiblemente, el poliol que tiene 3-4 grupos hidroxilo comprende, o es, glicerol o un aducto de óxido de etileno de glicerol.

La sal de un anión inorgánico multivalente, es decir, una sal con un anión inorgánico que tiene dos o más cargas negativas, para usar en la presente invención se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en sulfatos, fosfatos y mezclas de los mismos. Sales de sulfato adecuadas incluyen sulfato de sodio y sulfato de potasio. Sales de fosfato adecuadas incluyen sales ortofosfato y polifosfato, tales como ortofosfato de diamonio, difosfato de amonio, ortofosfato de disodio, pirofosfato de sodio, ortofosfato de dipotasio, pirofosfato de potasio, hidrogeno ortofosfato de sodio e hidrógeno ortofosfato de potasio. La sal es necesaria en la composición para suprimir el hinchamiento del éter de polisacárido.

Las sales de aniones inorgánicos multivalentes se proporcionan normalmente en el agua, como agua salada. La concentración de la sal de anión inorgánico multivalente en el agua salada está por debajo de la concentración de saturación a 20°C y a presión atmosférica, normalmente del 4 al 20% en peso, basado en el peso total del agua salada.

En la composición líquida de la invención, la relación en peso de poliol que tiene 3-4 grupos hidroxilo a agua salada es preferiblemente de 75:25 a 95:5, más preferiblemente de 80:20 a 90:10. Es importante tener un equilibrio apropiado entre el poliol y el agua salada. Demasiado poliol da como resultado una composición altamente viscosa que no se diluye fácilmente en agua. Demasiada agua salada da como resultado un empeoramiento de las propiedades de congelación-descongelación.

Por otro lado, se necesita una cantidad total elevada de poliol para facilitar una alta concentración de éter de polisacárido, y se necesita una cierta cantidad de agua para reducir la viscosidad.

La composición líquida de la presente invención puede contener componentes adicionales además de los mencionados anteriormente, tales como agentes de ajuste del pH, ácidos carboxílicos poliméricos y conservantes.

El pH deseado de la composición de la invención es preferiblemente neutro, tal como de 6 a 8. Los agentes de ajuste de pH adecuados incluyen ácidos, y bases. El agente de ajuste del pH se agrega en cantidades suficientes para producir el pH deseado. El ácido cítrico, por ejemplo, podría incluirse adecuadamente en la composición de la invención a una concentración de 0,001 a 1% en peso, preferiblemente de 0,01 a 0,5% en peso, basado en el peso total de la composición.

Los ácidos carboxílicos poliméricos, o las sales total o parcialmente neutralizadas de los mismos, se pueden incluir de forma adecuada en la composición de la invención con el fin de mejorar adicionalmente las propiedades de dilución. Los ácidos carboxílicos poliméricos adecuados son solubles en agua e incluyen ácido poli(meta)acrílico y copolímeros de ácido (meta)acrílico con uno o más monómeros insaturados etilénicamente. Los ácidos carboxílicos poliméricos se proporcionan preferiblemente como las sales completas o neutralizadas, tales como la sal de sodio. Los ácidos carboxílicos poliméricos se pueden incluir de manera adecuada en la composición de la invención a una concentración de 1 a 10, preferiblemente de 2 a 8, más preferiblemente de 4 a 6% en peso, basado en el peso total de la composición. El peso molecular promedio en peso de los ácidos carboxílicos poliméricos está preferiblemente en el intervalo de 500 a 50.000 Da, tal como de 1000 a 10.000 Da.

Los conservantes se pueden incluir de manera adecuada en la composición de la invención para evitar el crecimiento microbiano en el mismo.

La composición de la invención es líquida en el sentido de que está en estado líquido a 20°C y una presión de una atmósfera.

La composición líquida de la invención se prepara normalmente dispersando el éter de polisacárido en forma de polvo en una mezcla que comprende el poliol que tiene 3-4 grupos hidroxilo, agua, sal del anión inorgánico multivalente y opcionalmente componentes adicionales. Adecuadamente, la sal del anión inorgánico multivalente se mezcla con agua, seguido de la adición del poliol que tiene 3-4 grupos hidroxilo. Posteriormente, el éter de polisacárido se mezcla con el sistema agua/sal/poliol.

En otro aspecto, la presente invención se refiere al uso de una mezcla que comprende un poliol que tiene 3-4 grupos hidroxilo, agua, y al menos una sal de un anión inorgánico multivalente, y opcionalmente un ácido carboxílico polimérico o una sal del mismo, como un agente de dispersión para un éter de polisacárido soluble en agua no iónico, en donde la relación en peso de poliol a la suma de agua y sal o sales del anión multivalente en la mezcla es de 75:25 a 95:5, preferiblemente de 80:20 a 90:10, y la concentración de la sal del anión multivalente en agua es de 4 a 20% en peso basado en el peso total de la sal y el agua, así como una composición líquida que comprende de 2 a 30, preferiblemente de 2 a 25, más preferiblemente de 5 a 20, lo más preferiblemente de 8 a 16% en peso, basado en el peso total de la composición líquida, de un éter de polisacárido no iónico, soluble en agua y de 70 a 99, preferiblemente de 75 a 98, más preferiblemente de 80 a 95, y lo más preferiblemente de 84 a 92% en peso, basado en el peso total de la composición líquida, de tal mezcla, en donde el polisacárido no iónico soluble en agua, el poliol que tiene 3-4 grupos hidroxilo, la sal de un anión inorgánico multivalente, y el ácido carboxílico polimérico o sal del mismo son como se definen en la presente memoria.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un método para preparar una formulación agrícola, que comprende añadir al agua al menos un agente activo agrícola, y la composición líquida de la invención en cantidades para obtener una concentración del éter de polisacárido de 0,005, preferiblemente de 0,01, más preferiblemente de 0,02, aún más preferiblemente de 0,03, y lo más preferiblemente de 0,04 a 0,5, preferiblemente a 0,4, más preferiblemente a 0,3, aún más preferiblemente a 0,2, y lo más preferiblemente a 0,1% en peso, basado en el peso total de la formulación agrícola. Alternativamente, el agua podría añadirse a al menos un agente activo agrícola y a la composición líquida de la invención. La formulación agrícola también contendrá el poliol que tiene 3-4 grupos carboxilo y las sales de iones multivalentes, ya que se añadieron con el éter de polisacárido.

En una realización, la composición líquida de la presente invención, en su estado concentrado, con una concentración de éter de polisacárido de 2 a 30% en peso, comprende además al menos un agente activo agrícola. En tal composición, la relación de éter de polisacárido soluble en agua a agente activo agrícola se selecciona para que cuando la composición se agrege al agua a una concentración de uso final adecuada del éter de polisacárido, se alcance la concentración de uso final deseada del agente activo agrícola. Por lo tanto, en el método anterior, y cuando está presente un agente activo agrícola en la composición líquida concentrada, la etapa de añadir al agua al menos un agente activo agrícola es opcional.

En la formulación agrícola, la concentración del agente activo agrícola es la concentración de uso final deseada a la que se aplicará a las plantas. Los expertos en la técnica comprenderán que esta concentración deseada dependerá del tipo de agente activo agrícola utilizado, de la planta que se va a tratar, de los adyuvantes potenciadores de la eficacia en la formulación, de las condiciones meteorológicas, etc. Sin embargo, la concentración del agente activo agrícola está normalmente en el intervalo de 0,005, 0,01, 0,02, 0,03 ó 0,04, a 2, 1, 0,5, 0,4 ó 0,1% en peso, basado en el peso total de la formulación agrícola.

Los agentes activos agrícolas adecuados para usar en la presente invención incluyen compuestos orgánicos que se clasifican como pesticidas o reguladores del crecimiento de las plantas.

Como se emplea en la presente memoria, el término "pesticida" se refiere a un compuesto orgánico que evitará, destruirá, repelerá o mitigará cualquier plaga. Los pesticidas contemplados para usar en la presente invención incluyen fungicidas, herbicidas, insecticidas, miticidas, nematicidas, acaricidas, y molusquicidas.

Como se emplea en la presente memoria, el término "regulador del crecimiento vegetal" se refiere a un compuesto orgánico, que a través de la acción fisiológica acelerará o retardará la velocidad de crecimiento o la velocidad de maduración o alterará de otra manera el comportamiento de plantas ornamentales o de cultivo o productos de las mismas. Los reguladores del crecimiento vegetal contemplados para usar en la presente invención incluyen ácidos abscísicos, auxinas, citoquininas y giberelinas.

Los plaguicidas preferidos contemplados para usar en la presente invención incluyen pesticidas y reguladores del crecimiento de plantas de las clases triazoles, estrobilurinas, compuestos de alquilenobis (ditiocarbamato), benzimidazoles, ácidos fenoxicarboxílicos, ácidos benzoicos, sulfonilureas, triazinas, ácidos piridincarboxílicos, neonicotinoides, amidinas, organofosfatos, y piretroides, y sales y ésteres de los compuestos ácidos.

Ejemplos de fungicidas contemplados para usar en la presente invención incluyen fungicidas de las clases triazoles (por ejemplo, tebuconazol, tetraconazol, ciproconazol, epoxiconazol, difenconazol, propiconazol, protioconazol), estrobilurinas (por ejemplo, trifloxistrobina, azoxistrobina, fluoxastrobina, piraclostrobina), compuestos de alquilenobis (ditiocarbamato) (por ejemplo, mancozeb) y benzimidazoles (por ejemplo, carbendacima).

Ejemplos de herbicidas contemplados para usar en 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).

Ejemplos de insecticidas contemplados para usar en la presente invención incluyen neonicotinoides (por ejemplo, tiametoxam, clotianidina, tiacloprid, dinotefuran, acetamiprid, nitenpiram, imidacloprid), amidinas (por ejemplo, amitraz), organofosfatos (por ejemplo, clorpirifós) y piretroides (por ejemplo, permetrina, bifentrina, deltametrina).

Para una descripción detallada de cada uno de los pesticidas y reguladores de crecimiento de plantas mencionados anteriormente, se hace referencia a manuales, p. ej. "The e-Pesticide Manual v4.0" de BCPC Publications Ltd, Alton, Hampshire. (ISBN 1 901396 42 8).

Además del agua, el éter de polisacárido no iónico soluble en agua, el poliol que tiene 3-4 grupos carboxilo, la sal del anión inorgánico multivalente, y el agente activo agrícola, las formulaciones agrícolas de la presente invención pueden contener componentes adicionales. Ejemplos no limitantes de tales componentes adicionales incluyen, por ejemplo, aceites, co-disolventes, y otros adyuvantes, tales como tensioactivos, que se usan convencionalmente para aumentar la bioeficacia de los ingredientes activos agrícolas.

El agente activo agrícola puede, dependiendo entre otros de su solubilidad en agua y la concentración deseada, añadirse al agua como un polvo, granulado o líquido, disolverse en un disolvente, o dispersarse/emulsionarse en una fase continua, como se conoce en la técnica.

En la formulación agrícola de la presente invención, el agente activo agrícola puede estar presente en forma de partículas dispersas, en gotas de emulsión y/o disuelto en la fase acuosa.

En otro aspecto más, la presente invención se refiere a un método para tratar una planta, que comprende la etapa de poner en contacto la planta con la formulación agrícola de la invención, preferiblemente mediante pulverización de la formulación agrícola sobre la planta.

Experimentos

Ejemplo 1

Se prepararon las formulaciones de muestra como se describen en la Tabla 1 de a continuación mezclando primero sulfato de amonio (AMS), junto con tripolifosfato de sodio (STPP) y ácido cítrico (CA) en agua, seguido de la adición de glicerol. A continuación, se añadieron metil etil hidroxietil celulosa (MEHEC) y ácido poliacrílico (PAA). Todos los pasos de mezclado se realizaron a temperatura ambiente bajo presión atmosférica usando un mezclador mecánico superior.

El MEHEC utilizado en este ejemplo fue una metil etil hidroxietil celulosa que tiene una $MS_{hidroxietilo}$ de 1,1, DS_{etilo} de 0,3, DS_{metilo} de 0,7 y una viscosidad de 1% de 12,000 mPa*s (de AkzoNobel), y se proporcionó como un polvo.

El ácido poliacrílico utilizado en este ejemplo tenía un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 5.000 Da (de AkzoNobel), tal como se proporcionó como un polvo.

La apariencia inicial de las muestras se evaluó mediante inspección ocular directamente después de la preparación de la muestra. A continuación, las muestras se sometieron a un tratamiento de congelación-descongelación colocando las muestras en un congelador a -20°C durante la noche, descongelando las muestras a +25°C durante

aproximadamente 6 horas, y repitiendo este ciclo de congelación-descongelación dos veces más. Después de este tratamiento, las muestras se agitaron suavemente a mano y su apariencia se evaluó de nuevo.

Los resultados de este experimento se citan en la Tabla 1 de a continuación.

Tabla 1: Composición de las muestras y evaluación de su apariencia física

Muestra	Peso total de la muestra (g)	AMS (% en peso)	STPP (% en peso)	CA (% en peso)	MEHEC (% en peso)	PAA (% en peso)	Agua (% en peso)	Glicerol (% en peso)	Apariencia inicial	Apariencia después del tratamiento de congelación-descongelación
A	30,0012	5,89	4,89	0,33	12,00	0	76,88	0,00	Líquido grumoso	No estable – grumosa, separación de fases irreversible
B	11,3655	5,29	4,39	0,30	12,01	0	69,06	8,94	Líquido Vertible	No estable - separación de fases irreversible
C	11,3652	4,70	3,91	0,27	12,01	0	61,42	17,69	Líquido Vertible	No estable - separación de fases irreversible
D	11,3432	2,95	2,45	0,17	12,02	0	38,53	43,88	Líquido Vertible	No estable - separación de fases irreversible
E	30,0063	2,68	2,22	0,15	10,00	0	34,96	49,99	Líquido Vertible	No estable - separación de fases irreversible
F	30,0010	2,01	1,67	0,11	20,01	0	26,20	50,01	Demasiado viscoso, sin fluir	No estable - separación de fases irreversible
G	30,0173	0	0	0	12,51	0	28,77	58,72	Gelificado/sólido, no es un líquido	N/A
H	30,0532	0	0	0	20,14	0	0	79,86	Gelificado/sólido, no es un líquido	N/A
I	30,0336	0	0	0	14,99	0	17,57	67,44	Gelificado/sólido, no es un líquido	N/A
J	30,2261	0	0	0	9,94	0	40,14	49,92	Gelificado/sólido, no es un líquido	N/A
K	30,0053	1,17	0,97	0,07	15,01	0	15,29	67,49	Líquido Vertible	Estable
L	30,0138	1,18	0,98	0,07	12,00	0	15,42	70,36	Líquido Vertible	Estable
M	30,0369	0,59	0,49	0,03	17,48	0	7,72	73,68	Líquido Vertible	Estable
N	30,0179	0,59	0,49	0,03	12,49	0,00	7,68	78,72	Líquido Vertible	Estable
O	100,0724	0,59	0,49	0,03	12,00	0	7,70	79,19	Líquido Vertible	Estable
P	98,1454	0,55	0,45	0,03	12,29	6,15	7,14	73,39	Líquido Vertible	Estable
R	100,0656	1,18	0,98	0,07	12,02	0	15,37	70,38	Líquido Vertible	Estable
S	100,1016	1,10	0,91	0,06	12,00	6,04	14,33	65,56	Líquido Vertible	Estable
T	100,0100	3,40	3,40	0,25	10	10	72,95	0	Líquido grumoso	No estable – grumosa, separación de fases irreversible

A partir de los resultados en la Tabla 1, es evidente que las muestras según la invención eran líquidos vertibles y estables frente al tratamiento de congelación-descongelación.

Ejemplo 2

Las propiedades de disolución de las muestras O a T del Ejemplo 1 anterior se analizaron según lo siguiente.

A un vaso de precipitados de 500 ml, se añadieron 300 ml de agua. Se añadió aproximadamente 1 g de la muestra al agua bajo agitación magnética suave a temperatura ambiente. El progreso de la disolución se controló visualmente y se registró el tiempo que tardó en desaparecer todo rastro de sólido, y se cita en la tabla 2 de a continuación.

Tabla 2: Tasas de disolución

Muestra	Tiempo para la disolución completa
O	1 – 1,5 horas
P	10 minutos
R	2 – 2,5 horas
S	10 minutos
T	> 6 horas

Como resulta evidente a partir de los resultados, las muestras según la invención fueron más fáciles de diluir en agua, y la adición de ácido poliacrílico mejoró adicionalmente las propiedades de disolución.

REIVINDICACIONES

1. Una composición líquida que comprende

a) de 2 a 30% en peso, basado en el peso total de la composición líquida, de un éter de polisacárido soluble en agua no iónico;

b) de 55 a 90% en peso, basado en el peso total de la composición líquida, de un poliol que tiene de 3 a 4 grupos hidroxilo;

c) de 5 a 25% en peso, basado en el peso total de la composición líquida, de agua; y

d) de 0,1 a 5% en peso, basado en el peso total de la composición líquida, de al menos una sal de anión inorgánico multivalente.

2. Una composición según la reivindicación 1 que comprende del 5 al 20% en peso, basado en el peso total de la composición líquida, de un éter de polisacárido soluble en agua no iónico.

3. Una composición según la reivindicación 1 que comprende del 8 al 16% en peso, basado en el peso total de la composición líquida, de un éter de polisacárido soluble en agua no iónico.

4. Una composición según la reivindicación 1 a 3, en donde dicho éter de polisacárido es éter de celulosa o éter de goma guar.

5. Una composición según la reivindicación 1 a 4, en donde dicho éter de polisacárido es un éter de celulosa seleccionado del grupo que consiste en hidroxietil celulosa, etil hidroxietil celulosa, hidroxibutil metil celulosa, hidroxipropil metil celulosa, metil etil hidroxietil celulosa, y etil hidroxietil celulosa modificada hidrófobamente.

6. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende un éter de celulosa que tiene una viscosidad de al menos 7.000 mPa*s, medida a una concentración del 1% en peso en agua a pH 7 con un viscosímetro Brookfield, tipo LV, a 12 rpm a 20°C, husillo N.°3.

7. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho éter de polisacárido tiene un $DS_{alquilo}$ de 0 o de 0,1 a 2,5 en donde el alquilo tiene 1-4 átomos de carbono.

8. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende un éter de celulosa que tiene una $MS_{hidroxialquilo}$ de 0 o de 0,2 a 4,0, y el hidroxialquilo es hidroxietilo, hidroxipropilo o hidroxibutilo.

9. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende un éter de celulosa que tiene una $MS_{hidrófoba}$ de 0 o de 0,001 a 0,02, en donde el grupo hidrófobo es un grupo hidrocarbilo que tiene de 10 a 18 átomos de carbono.

10. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dichas sales de aniones inorgánicos multivalentes comprenden sales de sulfatos, fosfatos y mezclas de los mismos.

11. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho poliol que tiene de 3 a 4 grupos hidroxilo se selecciona del grupo que consiste en pentaeritritol, glicerol, trimetilolpropano, di-trimetilolpropano, eritritol, treitol y aductos de óxido de alquileno de C_{2-4} átomos de carbono de los mismos, y mezclas de los mismos.

12. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la relación en peso de b) a c+d) es de 75:25 a 95:5.

13. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en agentes de ajuste del pH, ácidos carboxílicos poliméricos y conservantes.

14. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además al menos un agente activo agrícola.

15. Un método para preparar una formulación agrícola acuosa, que comprende añadir al agua al menos un ingrediente activo agrícola y una cantidad suficiente de la composición como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, para obtener una composición acuosa que comprende el ingrediente activo agrícola y de 0,005 a 0,5% en peso, basado en el peso total de la formulación agrícola, del éter de polisacárido lineal no iónico.

16. Una formulación agrícola acuosa obtenida por el método de la reivindicación 15.

17. Un método para tratar una planta que comprende poner en contacto dicha planta con una formulación agrícola según cualquiera de las reivindicaciones 15 y 16, preferiblemente pulverizando la formulación agrícola sobre dicha planta.

18. El uso de una mezcla que comprende un poliol que tiene 3-4 grupos hidroxilo, agua, y al menos una sal de un anión multivalente, como un agente de dispersión para un éter de polisacárido soluble en agua no iónico, en donde la relación en peso del poliol a la suma de agua y la sal de un anión inorgánico multivalente en la mezcla es de 75:25 a 95:5, preferiblemente de 80:20 a 90:10, y la concentración de la sal del anión inorgánico multivalente es de 4 a 20 % en peso basado en el peso total de la sal del anión inorgánico multivalente y el agua.