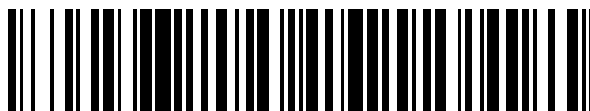


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 156**

51 Int. Cl.:

A01N 25/08 (2006.01)

A01N 25/04 (2006.01)

A01N 43/90 (2006.01)

A01N 25/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.04.2011 PCT/US2011/033837**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.11.2011 WO11139647**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2011 E 11718836 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2017 EP 2563115**

54 Título: **Dispersiones en aceite agrícolas estabilizadas**

30 Prioridad:

26.04.2010 US 327750 P

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

23.02.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WU, DAN;
QIN, KUIDE;
KEENEY, FRANKLIN y
LI, MEI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 656 156 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

Dispersiones en aceite agrícolas estabilizadas

Esta invención se refiere a dispersiones en aceite agroquímicas estabilizadas contra la sedimentación de partículas mediante el uso de una combinación de un modificador reológico de tipo arcilla o sílice y un polímero u oligómero capaz de formar puentes de hidrógeno.

Los productos de formulaciones agrícolas deben ser física y químicamente estables durante un período especificado de tiempo para tener utilidad comercial. Hay muchas causas de inestabilidades en las formulaciones, tales como, la inestabilidad del ingrediente activo, separaciones de fases y factores ambientales (temperatura, humedad, etc.). En el mercado agroquímico de hoy en día, es cada vez más común desarrollar nuevas formulaciones que contengan múltiples ingredientes activos y sus disolventes requeridos, compuestos protectores y/o adyuvantes, etc., a fin de lograr el espectro, la eficacia y la eficiencia de aplicación óptimos, lo que en consecuencia hace que lograr la estabilidad de la formulación sea más y más difícil. Por lo tanto, las tecnologías que pueden aislar, impedir o eliminar de forma eficaz las reacciones o interacciones adversas entre ingredientes incompatibles suelen ser fundamentales para un producto exitoso.

Un ingrediente activo agroquímico, como un herbicida, insecticida o fungicida o un compuesto protector herbicida, rara vez puede ser usado en su forma original de fabricación. Los productos agroquímicos generalmente constan de dos partes, el ingrediente activo y los coformulantes o ingredientes inertes combinados conjuntamente en una formulación. La combinación de estas dos partes en el producto final se realiza con dos objetivos primarios en mente: (1) mantener la estabilidad del producto durante el almacenamiento y (2) brindar una forma fácil y efectiva de usar el producto al diluirlo en un soporte como agua o aceite para su aplicación en forma de pulverización en un área a tratar.

Las formulaciones agroquímicas se diseñan generalmente según las necesidades de los clientes y las propiedades fisicoquímicas del ingrediente activo (o ingredientes activos), por ejemplo, la solubilidad del ingrediente activo en agua y otros disolventes no acuosos. Hay dos categorías principales de formulaciones: formulaciones sólidas y formulaciones líquidas. Los clientes suelen preferir las formulaciones líquidas debido a la facilidad de manipulación en las operaciones de medición, bombeo, dilución y pulverización.

Las dispersiones en aceite (OD, del inglés Oil Dispersions) son un tipo de formulación líquida y se definen como suspensiones estables de ingredientes activos en un fluido inmiscible en agua que puede contener otros ingredientes activos disueltos y que se pretende que se diluya en agua antes de usar. Recientemente, las formulaciones de dispersiones en aceite se han vuelto más importantes en las investigaciones de formulaciones actuales. Además de la preferencia de los clientes por las formulaciones líquidas, las formulaciones de dispersiones en aceite son muy adecuadas para los siguientes casos: (1) ingredientes activos sensibles al agua, por ejemplo, sulfonilureas que pueden ser susceptibles a la degradación por hidrólisis, 2) problemas de compatibilidad con mezclas de ingredientes activos y 3) la necesidad de adyuvancia incorporada.

Los componentes básicos de una formulación de dispersión en aceite agrícola son la fase de aceite o disolvente y la fase sólida dispersada. Estos componentes básicos pueden incluir ingredientes activos, disolventes de origen natural o derivados del petróleo, compuestos protectores, modificadores reológicos, emulsionantes, dispersantes y otros coformulantes que ayudan a lograr los atributos deseados del producto. Los modificadores reológicos brindan estabilidad física a la formulación mediante el incremento de la viscosidad de la fase líquida a fin de prevenir que las partículas insolubles del ingrediente activo se separen de la suspensión y formen una capa en el fondo del contenedor de almacenamiento. Este fenómeno, conocido como sedimentación, puede generar dificultades en la aplicación y uso del producto si la capa sedimentada de partículas forma un bloque duro que es difícil de dispersar y de volver a integrar a la suspensión. Una inestabilidad física relacionada de las formulaciones líquidas es la sinéresis. La sinéresis en una formulación de dispersión en aceite se mide generalmente como la cantidad de líquido exudado debido a la separación de fases.

Hay una variedad de materiales, tanto naturales como artificiales, que han sido utilizados como modificadores reológicos para estabilizar formulaciones de dispersiones en aceite contra la sedimentación, tales como, por ejemplo, arcillas y organoarcillas, sílices hidrófilas e hidrófobas, aceites de ricino hidrogenados, poliamidas, ceras oxidadas, espesantes asociativos, que forman estructuras por sí mismos debido a su solubilidad limitada en disolventes, y dispersantes estéricos (por ejemplo, polímeros de peine como polivinilpirrolidonas o poliácridatos).

Es muy común combinar uno o más modificadores reológicos en una única formulación de dispersión en aceite para obtener las propiedades reológicas deseadas y, al mismo tiempo, minimizar cualquier interacción adversa que pueda ocurrir entre los ingredientes. La elección y cantidades adecuadas de los modificadores reológicos para la dispersión en aceite pueden mejorar la eficacia de espesamiento y rango de aplicación de una formulación en particular. Los factores a considerar en la selección de los modificadores reológicos en el diseño de una formulación estable de dispersión en aceite son el tipo de disolvente, las interacciones con emulsionantes, la robustez en la activación de los espesantes y la sensibilidad a la temperatura del sistema final.

Aunque hay modificadores reológicos disponibles para usarlos en la estabilización de formulaciones de dispersiones en aceite agroquímicas contra la sedimentación de partículas, hay una necesidad constante de nuevas formas de estabilizar estas formulaciones debido a las limitaciones de las opciones existentes, las incompatibilidades con tensioactivos e ingredientes activos y la diversidad en la química de nuevos ingredientes activos y disolventes que se están descubriendo y desarrollando actualmente. Asimismo, la cantidad cada vez mayor de ingredientes activos incluidos en una única formulación puede presentar desafíos para la formulación. Se pueden superar estas limitaciones encontrando nuevos modificadores o aditivos reológicos que actúen para mejorar el rendimiento de los modificadores reológicos existentes.

Se pueden usar determinados polímeros artificiales y de origen natural en combinación con modificadores reológicos convencionales como sílices hidrófilas e hidrófobas, dióxidos de silicio coloidales, arcillas y organoarcillas, para mejorar la estabilidad de formulaciones de dispersiones en aceite contra la sedimentación, tales como, aquellos descritos en US 5.599.768 y US 6.743.756. En estos ejemplos, los disolventes próticos como los alcoholes, los glicoles y el agua son aditivos o disolventes necesarios que son fundamentales para el efecto espesante del sistema reológico que lleva a la inhibición de la sedimentación de partículas durante el almacenamiento del producto. Sin embargo, los disolventes próticos como el agua o los alcoholes, en ocasiones, pueden ser incompatibles con algunos ingredientes activos y compuestos protectores herbicidas presentes en las formulaciones de dispersiones en aceite. En particular, en presencia de agua, algunos herbicidas de sulfonilurea tienen una tendencia de hidrolizar mediante la ruptura en el puente sulfonilurea como lo describen, por ejemplo, J.-P. Cambon y J. Bastide en "Hydrolysis Kinetics of Thifensulfuron Methyl in Aqueous Buffer Solutions", J. Agric. Food Chem., 44, pág. 333-337 (1996). El compuesto protector herbicida cloquintocet-mexilo también es muy propenso a la formación de hidratos ante la exposición al agua, como se indica, por ejemplo, en WO 02/36566 A1, con la posterior maduración de Ostwald de los cristales de hidrato resultantes. Debido a estas y otras incompatibilidades entre ingredientes activos y coformulantes, hay una necesidad constante de nuevos sistemas reológicos que establezcan las dispersiones en aceite contra la sedimentación de partículas.

La presente invención describe composiciones de dispersiones en aceite agrícola de estabilidad mejorada que contienen ingredientes activos y compuestos protectores que en ocasiones pueden ser propensos a degradación química mediante disolventes próticos u otros ingredientes activos. Se ha detectado que cuando los polímeros u oligómeros capaces de formar puentes de hidrógeno se utilizan en combinación con modificadores reológicos de tipo arcilla o sílice, en ausencia de disolventes próticos, brindan una estabilidad física mejorada a las formulaciones de dispersiones en aceite de productos agroquímicos. La presente invención brinda nuevas composiciones de formulaciones de dispersiones en aceite estables de productos agroquímicos que son adecuadas para controlar vegetación no deseada, insectos y enfermedades de las plantas; la composición inventiva consiste esencialmente en un disolvente orgánico, un ingrediente activo dispersado, un modificador reológico de tipo arcilla o sílice, un polímero u oligómero capaz de formar puentes de hidrógeno y al menos un tensioactivo.

La presente invención se refiere a una formulación de dispersión en aceite estable que consiste esencialmente en:

a) un disolvente orgánico que comprende, con respecto a la composición total, de 200 gramos por litro (g/L) a 999 g/L;

b) un polímero u oligómero capaz de formar puentes de hidrógeno seleccionado de poliéteres, polialcoholes, poliaminas, polifenoles, ácidos poliacrílicos, éteres de polivinilo, cetonas de polivinilo, compuestos heterocíclicos de polivinilo, vinilos de ácido policarboxílico, celulosas modificadas, polisacáridos, poliaminoácidos y copolímeros y oligómeros de ellos, lo que comprende, con respecto a la composición total, de 1 g/L a 200 g/L;

c) al menos un ingrediente activo dispersado seleccionado de insecticidas, herbicidas y fungicidas que comprende, con respecto a la composición total, de 1 g/L a 700 g/L;

d) un modificador reológico de tipo arcilla o sílice que comprende, con respecto a la composición total, de 1 g/L a 200 g/L; y

e) al menos un tensioactivo que comprende, con respecto a la composición total, de 1 g/L a 600 g/L,

en donde la composición no comprende un disolvente prótico y el disolvente orgánico comprende al menos 70 por ciento en peso de un producto químico orgánico aprótico inmiscible en agua y no más de 30 por ciento en peso de un producto químico orgánico aprótico polar.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un método de uso de la formulación de dispersión en aceite estable y opcionalmente su dilución en una mezcla acuosa para pulverización para aplicaciones agrícolas, tal como con un herbicida acuoso dispersado para el control de malezas.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a la composición de dispersión en aceite estable que contiene opcionalmente un ingrediente activo soluble o un compuesto protector herbicida o mezclas de los anteriores.

La presente invención brinda nuevas composiciones de formulaciones de dispersiones en aceite estables de productos agroquímicos que son adecuadas para controlar vegetación no deseada, insectos y enfermedades de las plantas; la composición inventiva consiste esencialmente en un disolvente orgánico, un ingrediente activo dispersado, un modificador reológico de tipo arcilla o sílice, un polímero u oligómero capaz de formar puentes de hidrógeno y al menos un tensioactivo, como se describe más arriba.

Una formulación de dispersión en aceite estable se define como aquella que permanece en suspensión durante un período de hasta dos años en condiciones de almacenamiento normales.

El disolvente orgánico de la invención actual incluye uno o más de un producto químico orgánico aprótico inmiscible en agua y, opcionalmente, un producto químico orgánico aprótico polar. El producto químico orgánico aprótico inmiscible en agua comprende al menos 70% en peso de la cantidad total del disolvente orgánico. El producto químico orgánico aprótico polar comprende no más de 30% en peso de la cantidad total del disolvente orgánico.

El producto químico orgánico aprótico inmiscible en agua generalmente tiene menos del 0,5 por ciento en peso de solubilidad en agua y puede incluir, pero no se limita a ello, uno o más destilados de petróleo tales como, hidrocarburos aromáticos derivados de benceno, como tolueno, xilenos y otros bencenos alquilados, y naftaleno, hidrocarburos alifáticos como hexano, octano y ciclohexano, aceites minerales de serie alifática o isoparafínica, y mezclas de hidrocarburos aromáticos y alifáticos; hidrocarburos alifáticos o aromáticos halogenados; aceites vegetales, de semillas o de origen animal, como el aceite de soja, aceite de colza, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de girasol, aceite de coco, aceite de maíz, aceite de semillas de algodón, aceite de linaza, aceite de palma, aceite de cacahuate, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de tung y monoésteres C₁-C₆ derivados de aceites vegetales, de semillas o de origen animal; dialquilamidas C₁-C₆ de ácidos carboxílicos alifáticos saturados e insaturados C₆-C₂₀; ésteres C₁-C₁₂ de ácidos carboxílicos aromáticos y ácidos dicarboxílicos y ésteres C₁-C₁₂ de ácidos carboxílicos alifáticos y cicloalifáticos; poliésteres C₄-C₁₂ de polialcoholes dihidrícos, trihidrícos u otros inferiores como dioleato de propilenglicol, succinato de di-octilo, adipato de di-butilo y ftalato de di-octilo.

El producto químico orgánico aprótico polar, también denominado aquí como el codisolvente, puede incluir, pero no se limita a ello, uno o más éteres como tetrahidrofurano, éteres dialquílicos de alquilenglicol como éter dietílico de etilenglicol, amidas como dimetilacetamida o N-metilpirrolidona, cetonas como metiletilcetona, nitrilos como butironitrilo, sulfóxidos o sulfonas como dimetilsulfóxido o sulfolano y carbonatos de alquileo como carbonato de propileno o butileno. El codisolvente puede contribuir en la activación de los modificadores reológicos de arcilla u organoarcilla al ayudar a dispersar completamente y activar las partículas del modificador reológico para que puedan formar una estructura reológica óptima y brindar el espesamiento adecuado a la composición durante el almacenamiento. El codisolvente también puede ayudar a modificar la polaridad del disolvente orgánico a fin de facilitar la solubilidad de los ingredientes activos o ingredientes coformulantes.

El disolvente orgánico de la presente invención puede comprender, con respecto a la composición total, de 200 g/L a 999 g/L, preferentemente de 300 g/L a 950 g/L.

El polímero u oligómero capaz de formar puentes de hidrógeno de la presente invención se selecciona de uno o más polímeros u oligómeros seleccionados de las clases de poliésteres, polialcoholes, poliaminas, polifenoles, ácidos poliacrílicos, éteres de polivinilo, cetonas de polivinilo, compuestos heterocíclicos de polivinilo, vinilos de ácido carboxílico, celulosas modificadas, polisacáridos, y poliaminoácidos, copolímeros y oligómeros de ellos.

Los poliésteres pueden incluir polioximetileno, poliactal, polietilenglicol, polibutilenglicol, óxido de politetrametileno, éteres alquílicos de polioximetileno, éteres alquílicos de polietilenglicol, éteres alquifenílicos de polioxietileno, ésteres de polietilenglicol de ácidos grasos, aceite de ricino polioxietileno, aceite de ricino polioxietileno endurecido, alquilaminas de polioxietileno, amidas de polioxietileno de ácidos grasos, condensados de alquilfenilformamida de polioxietileno, éteres dialquílicos de polietilenglicol, dilaurato de polietilenglicol, dioleato de polioxietilenglicol, diestearato de polietilenglicol, diacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, dibenzoato de polietilenglicol, éter diglicídico de polietilenglicol, éter divinílico de polietilenglicol, éteres de polietilenglicol-n-alquilsulfopropilo, metacrilato de éter bifenílico de polietilenglicol, bisaminopropil terminado de polietilenglicol, bis(carboximetil) éter de polietilenglicol, bis-etilhexanoato de polietilenglicol, polipropilenglicol, éteres monoalquílicos de polipropilenglicol, éteres dialquílicos de polipropilenglicol, ésteres de polipropilenglicol de ácidos grasos, acrilato de polipropilenglicol, diacrilato de polipropilenglicol, dibenzoato de polietilenglicol, éter diglicídico de polietilenglicol, copolímeros de polietilenglicol-propilenglicol, copolímeros de alquil éter de polietilenglicol-propilenglicol, caucho de poliéter, éteres de corona y polímeros sustituidos con éteres de corona.

Los polialcoholes pueden incluir alcohol polivinílico y copolímeros con otros polímeros como copolímeros de alcohol vinílico-vinilpirrolidona. Las poliaminas pueden incluir polietilenimina, poli(N-acetil-etilenimina), poli(N-formil-etilenimina), polivinilamina y poli(N, N-dimetil-N', N', N'', N''-tetrametilenfosforamida) y copolímeros con otros polímeros. Los polifenoles pueden incluir fenol polivinílico, isoftalato de dietanol polifenol imina y resinas de fenol-formaldehído. Los ácidos poliacrílicos pueden incluir ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, ácido poliitacónico y ésteres de ellos, como poli(acrilato de metilo) y poli(metacrilato de metilo), poli(acrilamida), poli(metacrilato de dimetilaminoetilo), poli(acrilato de hidroxietilo), poli(N-hidroxietilacrilamida), poli(N-isopropilacrilamida), poli(metacrilato de glicidilo), poli(monometacrilato de metoxipolietilenglicol) y poli(dietoxi-n-metilacetonato).

Los éteres de polivinilo pueden incluir polivinil metil éter, polivinil etil éter, polivinil iso-butil éter, polivinil acetal, polivinil butiral, polivinil formal y éter de polietoxi-etoxi etoxi-vinilo. Las cetonas de polivinilo pueden incluir metilcetona de polivinilo y fenilcetona de polivinilo. Los compuestos heterocíclicos de polivinilo pueden incluir polivinil pirrolidona, polivinil piridina, polivinil piperazina, polivinil imidazol, polivinil imidazolina, polivinil carbazol, polivinil adenina y polivinil citosina. Los vinilos de ácido policarboxílico pueden incluir acetato de polivinilo, cinamato de polivinilo y copolímeros de anhídrido maleico-acetato de vinilo. Los polisacáridos pueden incluir almidón, goma guar, amilosa, cicloamilosa, amiropectina, celulosa, ácido algínico, glicógeno, quitina y ácido hialurónico. Los poliaminoácidos incluyen poliglicina, poliserina, polilisina, oxitocina y ácido poliglutámico.

Los polímeros u oligómeros preferidos capaces de formar puentes de hidrógeno incluyen al menos uno de polietilenglicol o polipropilenglicol.

El polímero u oligómero capaz de formar puentes de hidrógeno de la presente invención pueden tener un peso molecular promedio en número de 200 a 2.000.000, preferentemente de 200 a 100.000. El polímero u oligómero capaz de formar puentes de hidrógeno de la presente invención puede comprender, con respecto a la composición total, de 1 g/L a 200 g/L, preferentemente de 1 g/L a 100 g/L.

Los ingredientes activos dispersados son seleccionados de las clases de ingredientes activos agroquímicos de insecticidas, herbicidas y fungicidas. Los ingredientes activos adecuados de estas clases generalmente tienen una solubilidad menor a 10 g/L, preferentemente menor a 1 g/L, en el disolvente orgánico.

Los ingredientes activos dispersados adecuados de la presente invención pueden incluir uno o más herbicidas de, pero no se limitan a ellos, las clases de sulfonamidas, sulfonilureas, ácidos carboxílicos de arilpiridina, ácidos carboxílicos de arilpirimidina, hidroxibenzonitrilos, anilidas, imidazolinonas y carbazonas; también, los ácidos libres, sales de metales alcalinos o sales de aminas de las clases de herbicidas de ácidos benzoicos, ácidos fenoxialcanoicos, ácidos piridincarboxílicos y ácidos piridiloxicarboxílicos.

Los herbicidas que pueden ser adecuados para dispersión en el disolvente orgánico de la presente invención incluyen, pero no se limitan a ellos, triasulfurón, tribenurón, metasulfurón, tifensulfurón, flupirsulfurón, yodosulfurón, rimsulfurón, nicosulfurón, cinosulfurón, bensulfurón, trifloxisulfurón, foramsulfurón, mesosulfurón, sulfosulfurón, y tritosulfurón; además, flumetsulam, metosulam, cloransulam, florasulam, diclosulam, penoxsulam y piroxsulam, diflufenicán, también imazetabenz, imazetapir, imazaquin e imazamox y flucarbazona, propoxicarbazona y amicarbazona y compuestos de las siguientes estructuras genéricas,



como se describe en US7314849 B2, US7300907 B2 y US7642220 B2, en donde Ar es un grupo fenilo polisustituido, R es H o halo y X es halo o alcoxi.

Los herbicidas adicionales que pueden ser adecuados para dispersión en la fase de aceite de la presente invención incluyen los ácidos libres, sales de metales alcalinos o sales de aminas de dicamba, 2,4-D, MCPA, 2,4-DB, aminopiridid, aminociclopiraclor, picloram, clopiralida, fluroxipir y triclopir, y las sales de metales alcalinos de bromoxinilo e ioxinilo. Las aminas pueden incluir alquilaminas primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias, alcanolaminas, alquilalcanolaminas o alcoxialcanolaminas en donde los grupos alquilo y alcanoles están saturados y contienen grupos alquilo C₁-C₄ individualmente. Los metales alcalinos pueden incluir sodio y potasio.

Para una formulación de dispersión en aceite de la presente invención, los herbicidas dispersables pueden comprender, con respecto a la composición total, de 1 g/L a 700 g/L, preferentemente de 1 g/L a 500 g/L. Se sabe comúnmente que esta formulación concentrada puede diluirse de 1 a 2000 veces en el punto de uso según las prácticas agrícolas.

Los modificadores reológicos de tipo arcilla o sílice de la presente invención pueden incluir una o más de arcilla, una organoarcilla, una sílice o una sílice de superficie modificada. Para obtener el nivel deseado de estabilidad contra la sedimentación de partículas en una composición particular, es necesario elegir el modificador reológico y el polímero u oligómero capaz de formar puentes de hidrógeno que brinde el efecto espesante deseado. Esto puede ser determinado fácilmente por una persona experta en la técnica. Los modificadores reológicos de tipo arcilla pueden requerir un activador químico, como carbonato de polipropileno, para ayudar a dispersar completamente y activar las partículas minerales para que puedan formar una estructura reológica óptima y brindar el espesamiento adecuado a la composición durante el almacenamiento. Los modificadores reológicos que se prefieren incluyen las organoarcillas como Bentone, Bentone SD y Benathix Plus (todos de Elementis Specialties, Inc.) y las sílices ahumadas como Aerosil R974, Aerosil 200 y Aerosil 972 (todos de Evonik Industries), y sus productos equivalentes.

El modificador reológico de tipo arcilla o sílice de la presente invención puede comprender, con respecto a la composición total, de 1 g/L a 200 g/L, preferentemente de 1 g/L a 100 g/L.

Usualmente, es deseable incorporar uno o más agentes superficialmente activos, conocidos comúnmente como tensioactivos, en las composiciones de la presente invención. Tales agentes superficialmente activos se emplean ventajosamente tanto en composiciones sólidas como líquidas, especialmente aquellas diseñadas para ser diluidas con el soporte antes de la aplicación. Los agentes superficialmente activos pueden ser de carácter aniónico, catiónico o no iónico, y se pueden emplear como agentes emulsionantes, agentes humectantes, agentes de suspensión o para otros fines. Los tensioactivos utilizados convencionalmente en la técnica de la formulación y que también se pueden utilizar en las presentes formulaciones se describen, *inter alia*, en "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publishing Corp., Ridgewood, Nueva Jersey, 1998, y en "Encyclopedia of Surfactants", Vol. I-III, Chemical Publishing Co., Nueva York, 1980-81. Los agentes superficialmente activos típicos incluyen sales de alquilsulfatos, tales como lauril sulfato de dietanolamónio; sales de alquilarilsulfonato, tales como dodecilmecenosulfonato de calcio; productos de adición de alquilfenol-óxido de alquileo, tales como nonilfenol-C18 etoxilado; productos de adición de alcohol-óxido de alquileo, tales como alcohol tridecílico-C16 etoxilado; jabones, tales como estearato de sodio; sales de alquilnaftaleno-sulfonato, tales como dibutilnaftalenosulfonato de sodio; ésteres dialquílicos de sales de sulfosuccinato, tales como di(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio; ésteres de sorbitol, tales como oleato de sorbitol; aminas cuaternarias, tales como cloruro de lauril trimetilamónio; ésteres de polietilenglicol de ácidos grasos, tales como estearato de polietilenglicol; copolímeros de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno; sales de ésteres de mono- y dialquifosfato; aceites vegetales, tales como aceite de soja, aceite de colza, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de girasol, aceite de coco, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de linaza, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de cártamo, aceite de sésamo y aceite de tung; y ésteres de los aceites vegetales anteriores.

El tensioactivo de la presente invención puede comprender, con respecto a la composición total, de 1 g/L a 600 g/L, preferentemente de 1 g/L a 200 g/L.

En un procedimiento general para preparar la composición de dispersión en aceite de la presente invención, el disolvente orgánico se carga en un recipiente y el modificador reológico de tipo arcilla o sílice se agrega al recipiente con mezcla de alta cizalla para permitir que se moje completamente el modificado reológico. Los ingredientes activos, compuesto protector, dispersantes y emulsionante se pueden agregar luego al recipiente en condiciones de cizallamiento hasta lograr la formación de una dispersión en aceite uniforme. Si se utiliza un modificador reológico de tipo organoarcilla, se puede agregar luego al recipiente un activador químico/codisolvente como carbonato de propileno con mezcla de alta cizalla para ayudar a mojar y solvatar el espesante de organoarcilla. El polímero u oligómero capaz de formar puentes de hidrógeno puede introducirse en la dispersión en aceite en un punto en el que se logra el efecto espesante deseado.

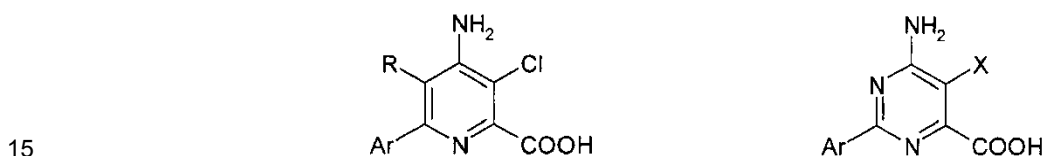
Un ejemplo de una formulación de dispersión en aceite de la presente invención que contiene ingredientes activos sensibles al agua en la que se retrasa la sedimentación de los ingredientes activos dispersados comprende:

- a) un disolvente orgánico que comprende, con respecto a la composición total, de 200 g/L a 950 g/L de Aromatic 150ND, y de 10 g/L a 200 g/L de carbonato de propileno;
- b) un compuesto protector herbicida que comprende, con respecto a la composición total, de 10 g/L a 500 g/L de cloquintocet-mexilo;
- c) un polímero u oligómero capaz de formar puentes de hidrógeno que comprende, con respecto a la composición total, de 1 g/L a 200 g/L de Carbowax PEG 600;
- d) un ingrediente activo dispersado que comprende, con respecto a la composición total, de 1 g/L a 200 g/L de piroxsulam;
- e) un ingrediente activo dispersado que comprende, con respecto a la composición total, de 0,5 g/L a 200 g/L de florasulam;
- f) un ingrediente activo soluble que comprende, con respecto a la composición total, de 10 g/L a 500 g/L de éster metilheptílico de fluroxipir;
- g) un modificador reológico de organoarcilla que comprende, con respecto a la composición total, de 1 g/L a 200 g/L de Benathix Plus;
- h) un tensioactivo que comprende, con respecto a la composición total, de 10 g/L a 400 g/L de Tensiofix N9824 HF; y
- i) opcionalmente, otros ingredientes inertes de formulación.

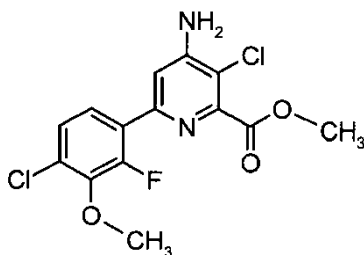
Otro aspecto de la presente invención se refiere a un método de uso de la formulación de dispersión en aceite estable y opcionalmente de dilución en una mezcla acuosa para pulverización para aplicaciones agrícolas como, un herbicida acuoso dispersado para el control de malezas.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a la dispersión en aceite estable que contiene ingredientes activos o compuestos protectores adicionales que pueden dispersarse o disolverse en la fase de aceite (disolvente orgánico). Estos ingredientes activos y compuestos protectores adicionales pueden incluir las clases de ingredientes activos agroquímicos de insecticidas, herbicidas, fungicidas y compuestos protectores herbicidas.

- 5 Los ingredientes activos adicionales adecuados de la presente invención que pueden ser solubles en la fase de aceite incluyen, uno o más, herbicidas, insecticidas o fungicidas, pero no se limitan a ellos, ésteres de carboxilato, fosfato o pesticidas de sulfato. Estos ingredientes activos solubles en aceite pueden incluir herbicidas de ácido benzoico, como ésteres de dicamba, herbicidas de ácido fenoxialcanoico como ésteres 2,4-D, MCPA y 2,4-DB, herbicidas de ácido ariloxifenoxipropiónico como ésteres de clodinafop, cihalofop, fenoxaprop, fluazifop, haloxifop y quizalofop, herbicidas de ácido piridincarboxílico como ésteres de aminopiraldida, picloram y clopiraldida, herbicidas de ácido pirimidincarboxílico como ésteres de aminociclopiraclor, herbicidas de ácido piridiloxialcanoico como ésteres de fluroxipir y triclopir, herbicidas de hidroxibenzonitrilo como ésteres de bromoxinilo e ioxinilo, ésteres de los ácidos carboxílicos de arilpiridina y ácidos carboxílicos de arilpiridina de las siguientes estructuras genéricas como se describe en US7314849 B2, US7300907 B2 y US7642220 B2,



en donde Ar es un grupo fenilo polisustituido, R es H o halo y X es halo o alcoxi, e insecticidas como clorpirifós y metil clorpirifós y fungicidas como dinocap, meptildinocap y kresoxim-metil. Un herbicida especialmente adecuado para la disolución en la fase de aceite es el Compuesto A que tiene la siguiente fórmula.



- 20 Los ingredientes adicionales de la presente invención que pueden ser solubles o dispersados en el disolvente orgánico pueden incluir uno o más compuestos protectores herbicidas. Los compuestos protectores herbicidas adecuados de la presente invención pueden incluir, pero no se limitan a ellos, cloquintocet, benoxacor, ciometrinil, ciprosulfamida, diclorimid, diciclonón, dietolato, fenclorazol-etil, fenclorim, flurazol, fluxofenim, furilazol, isoxadifen-etil, mefenpir-dietil, mefenato, anhídrido naftálico y oxabetrinilo.
- 25 Los ingredientes activos y compuestos protectores herbicidas adicionales de la presente invención pueden comprender individualmente, con respecto a la composición total, de 1 g/L a 700 g/L, preferentemente de 1 g/L a 500 g/L.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un método para preparar la dispersión en aceite de la presente invención, el cual consiste en:

- 30 a) preparar una premezcla del aditivo reológico de tipo arcilla o sílice totalmente mojado o dispersado en el disolvente;
- b) agregar uno o más de los ingredientes activos, protector, dispersantes y emulsionante a la mezcla en a) en condiciones de cizallamiento hasta que se obtenga una dispersión en aceite uniforme;
- 35 c) agregar el activador químico a la mezcla b) mezclando a alta cizalla si se utiliza un modificador reológico de tipo organoarcilla;
- d) agregar el polímero u oligómero capaz de formar puentes de hidrógeno a la mezcla c) mezclando hasta que se obtenga una dispersión bien mezclada.

El método óptimo para preparar dispersiones en aceite de la presente invención puede ser determinado fácilmente por una persona experta en la técnica.

- 40 La cantidad efectiva de la formulación de dispersión en aceite de la presente invención a ser utilizada en una aplicación agrícola típica suele depender, por ejemplo, del tipo de plantas, la etapa de crecimiento de la planta, la severidad de las condiciones ambientales, las malezas, insectos u hongos patógenos a ser controlados y las

condiciones de la aplicación. Por lo general, una planta que necesita protección contra malezas o insectos o el control o eliminación de un patógeno, se pone en contacto con una cantidad de la formulación de dispersión en aceite diluida en un soporte como, agua que brindará una cantidad de 1 a 40.000 ppm, preferentemente de 10 a 20.000 ppm del ingrediente activo. Se sabe comúnmente que esta formulación concentrada puede diluirse de 1 a 2000 veces en el punto de uso según las prácticas agrícolas. El contacto puede producirse de cualquier manera efectiva. Por ejemplo, cualquier parte expuesta de la planta, por ejemplo, las hojas o tallos, puede ser pulverizada con el ingrediente activo en la mezcla con una cantidad adecuada de un diluyente o soporte como el agua.

Las composiciones mencionadas anteriormente de la presente invención pueden aplicarse al follaje de la planta o al suelo o área adyacente a la planta. Asimismo, las composiciones de la presente invención pueden ser mezcladas o aplicadas con cualquier combinación de ingredientes activos agrícolas como herbicidas, insecticidas, bactericidas, nematocidas, acaricidas, biocidas, termitocidas, rodenticidas, molusquicidas, artrópodicidas, fertilizantes, reguladores de crecimiento y feromonas.

La composición de la presente invención puede incluir opcionalmente uno o más ingredientes coformulantes adicionales como agentes antiespumantes, adyuvantes, estabilizadores, disolventes, fragancias, agentes secuestrantes, agentes neutralizantes, amortiguadores, inhibidores de corrosión, tintes, odorizantes y otros ingredientes utilizados comúnmente.

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención.

Ejemplo 1 Preparación de las composiciones de la presente invención

El siguiente procedimiento general describe la preparación de las composiciones de la invención con los ingredientes y las cantidades indicadas en la Tabla 1. El disolvente Aromatic 150 ND (Aromatic 150 sin naftaleno) se cargó en un recipiente y se agregó el espesante Benathix Plus (Elementis Specialties) al recipiente y se aplicó alto cizallamiento al sistema para mojar completamente el aditivo reológico. Luego, se agregaron gradualmente los ingredientes activos, protector, dispersantes, emulsionante y estabilizador a la mezcla en condiciones de cizallamiento hasta lograr la formación de una dispersión uniforme. Después se agregó el activador químico carbonato de propileno y se aplicó alto cizallamiento para mojar completamente y solvatar/activar el espesante de organoarcilla. La mezcla totalmente dispersada resultante luego se trató con el polietileno o polipropilenglicol y se mezcló bien para proporcionar la muestra final.

Tabla 1. Ingredientes utilizados para preparar dispersiones en aceite de la presente invención

Componente	Rol	Cantidad (g/L)
florasulam	ingrediente activo	2,14
fluroxipir-meptil	ingrediente activo	123,2
piroxsulam	ingrediente activo	12,8
cloquintocet-mexilo	compuesto protector herbicida	38,5
Atlox 4912	dispersante	10
Pluronic F108	dispersante	4
Tensiofix N9824 HF	emulsionante	80
aceite de soja epoxidado	estabilizador	10
Benathix Plus	agente de suspensión de organoarcilla	30
Polietilenglicol polipropilenglicol	aditivo de polímero u oligómero	20-50
carbonato de propileno	codisolvente / activador de organoarcilla	30
Aromatic 150 ND	disolvente	equilibrio

Ejemplo 2 Ensayo reológico de las composiciones de la presente invención

Las muestras preparadas como se describe en el Ejemplo 1 que figura arriba fueron evaluadas reológicamente para determinar el efecto del polímero u oligómero capaz de formar puentes de hidrógeno agregado sobre la formación y

estabilidad de la microestructura de gel de organoarcilla que brinda el efecto espesante. Se estableció un reómetro TA AR1000 en una geometría de cono-placa con un cono de 60 mm de diámetro y ángulos de 2 ° y se utilizó para medir las propiedades reológicas de las formulaciones de dispersiones en aceite. Se realizaron dos pasos en el ensayo para cada muestra, un paso de barrido de esfuerzo y un paso de barrido de frecuencia. Todos los datos se recopilaban a 25°C y se resumen en la Tabla 2. Durante el paso de barrido de esfuerzo, la formulación oscila con el esfuerzo creciente y se determinan los módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G''). Ambos módulos son inicialmente independientes del esfuerzo, lo que da un valor de meseta conocido como región viscoelástica lineal (LVER, del inglés Linear Viscoelastic Region). La longitud de la región viscoelástica lineal muestra cuánto puede ser deformada la formulación antes de que comience la descomposición de la microestructura de gel. A partir de la medición del paso de barrido de frecuencia, se puede determinar el grado de dispersión y la asociación entre partículas. El ensayo de barrido de frecuencia da una buena indicación de cómo se comportará el producto durante el almacenamiento y la aplicación. Para un sistema de dispersión en aceite, se prefiere un sistema de red o gel débil, en donde el módulo de almacenamiento (G') es mayor que el módulo elástico (G'') a una frecuencia mayor. Como se muestra en la Tabla 2, para una muestra de control (muestra A) que contiene todos los ingredientes excepto el polímero u oligómero capaz de formar puentes de hidrógeno, se midió una región viscoelástica lineal más pequeña (0,932 Pa) y una estructura de red de gel muy débil (G''>G' a una frecuencia de 10 Hz), lo que indica que esta muestra podría no tener una buena estabilidad en un almacenamiento a largo plazo. Las muestras B — E, que contienen 20-50 g/L de Carbowax PEG 600 (un polietilenglicol) o Polyglycol P4000 (un polipropilenglicol), presentaron regiones viscoelásticas más grandes (1,218 a 3,842 Pa) y un módulo de almacenamiento (G') más grande que su módulo elástico (G'') a una frecuencia mayor que la muestra A como se muestra en la Tabla 2. Por lo tanto, se esperaría que las muestras B — E sean más resistentes a las vibraciones y movimientos pequeños experimentados durante el almacenamiento que la muestra A y, en consecuencia, sería más resistente a la sedimentación de partículas. Las mediciones reológicas tabuladas en la Tabla 2 muestran que hay un efecto beneficioso en la reología de las muestras cuando los polímeros u oligómeros capaces de formar puentes de hidrógeno se utilizaron en combinación con la organoarcilla Benathix Plus para espesar las composiciones e inhibir la sedimentación de partículas en comparación con la muestra A, en donde la organoarcilla se utilizó sola.

Tabla 2. Evaluación reológica de las muestras de dispersiones en aceite que contienen polímeros u oligómeros aditivos en el reómetro TAAR1000

Muestra	Aditivo de polímero u oligómero	Medición reológica	
		Paso de barrido de esfuerzo (región viscoelástica lineal en Pa)	Paso de barrido de frecuencia
A	Ningún polímero agregado — muestra de comparación de control	0,932	G''> G' a 10 Hz
B	20g/L Carbowax PEG 600	3,298	G'>G'' a 10 Hz
C	50g/L Carbowax PEG 600	3,842	G'>G'' a 10 Hz
D	20g/L Polyglycol P4000	1,218	G'>G'' a 10 Hz
E	50g/L Polyglycol P4000	1,472	G'>G'' a 10 Hz

* Carbowax PEG 600 y Polyglycol P4000 son productos de Dow Chemical Company

También se utilizó una técnica de centrifugación de infrarrojo cercano para estimar la estabilidad a largo plazo de las formulaciones de dispersiones en aceite A — E con respecto a la sedimentación de partículas. Se utilizó una centrífuga analítica multimuestra LUMiSizer® para medir simultáneamente la intensidad de la luz transmitida pasada a través de una muestra como una función de tiempo para medir el grado de sedimentación. La centrífuga analítica LumiSizer permite acelerar la separación de las dispersiones en aceite mediante la aplicación de una fuerza centrífuga (aceleración en el movimiento de partículas en comparación con la gravedad normal) a la muestra. El comportamiento de separación de las muestras individuales luego puede ser comparado y analizado en detalle rastreando la variación en la transmisión de infrarrojo cercano mediante cualquier parte de la muestra o rastreando el movimiento de cualquier límite de fase.

Se analizó la sedimentación de partículas en las formulaciones de dispersiones en aceite A — E (Tabla 2) con una fuerza centrífuga a 1,000 rpm durante 100 minutos. Se monitoreó la transmisión de luz infrarroja a través de las muestras como una función de tiempo y se midieron los perfiles de integración de cada muestra. La transmisión de luz integral porcentual después de 1, 30 y 90 minutos de centrifugación de las muestras A — E se muestran en la Tabla 3. La muestra A de dispersión en aceite presentó una separación de partículas significativa luego de la centrifugación durante 90 minutos (cambio significativo en la transmisión indica alto potencial de sedimentación), mientras que las muestras B — E, que se basan en composiciones de la invención actual, no presentaron una separación significativa. Con la adición de Carbowax PEG 600 o Polyglycol P4000 a las muestras B - E, se obtuvo

5 un efecto fuerte entre los modificadores reológicos y los polímeros agregados, lo que indica que estas formulaciones tiene mejor estabilidad a largo plazo que la muestra A. Estos resultados de la centrifugación analítica (Tabla 3) muestran concordancia con los resultados obtenidos en las mediciones reológicas del Ejemplo 1 (Tabla 2); por lo tanto, los resultados combinados muestran que los modificadores reológicos basados en arcillas, cuando se utilizan con los polímeros u oligómeros capaces de formar puentes de hidrógeno de la presente invención, pueden dar como resultado la preparación de formulaciones de dispersiones en aceite con una estabilidad mejorada contra la sedimentación.

Tabla 3. Centrifugación analítica de infrarrojo cercano de las muestras de dispersiones en aceite de la presente invención

Muestra	Aditivo de polímero u oligómero	% transmisión integral de infrarrojo cercano después de la centrifugación a 1000 rpm (24,9 - 26,5 °C)		
		1 min.	30 min.	90 min.
A	Ningún polímero agregado — control	5,43	7,40	7,95
B	20 g/L Carbowax PEG 600	5,66	5,72	5,64
C	50 g/L Carbowax PEG 600	5,32	5,37	5,35
D	20 g/L Polyglycol P4000	5,21	5,31	5,29
E	50 g/L Polyglycol P4000	5,26	5,34	5,29

10

REIVINDICACIONES

1. Una composición de dispersión en aceite estable que consta esencialmente de:

a) un disolvente orgánico que comprende, con respecto a la composición total, de 200 g/L a 999 g/L;

5 b) un polímero u oligómero capaz de formar puentes de hidrógeno seleccionado de poliéteres, polialcoholes, poliaminas, polifenoles, ácidos poliacrílicos, éteres de polivinilo, cetonas de polivinilo, compuestos heterocíclicos de polivinilo, vinilos de ácido policarboxílico, celulosas modificadas, polisacáridos, poliaminoácidos y copolímeros y oligómeros de ellos, que comprende, con respecto a la composición total, de 1 g/L a 200 g/L;

c) un ingrediente activo dispersado seleccionado de insecticidas, herbicidas y fungicidas que comprende, con respecto a la composición total, de 1 g/L a 700 g/L;

10 d) un modificador reológico de tipo arcilla o sílice que comprende, con respecto a la composición total, de 1 g/L a 200 g/L; y

e) al menos un tensioactivo que comprende, con respecto a la composición total, de 1 g/L a 600 g/L,

15 en donde la composición no comprende un disolvente prótico y el disolvente orgánico comprende al menos 70 por ciento en peso de un producto químico orgánico aprótico inmiscible en agua y no más de 30 por ciento en peso de un producto químico orgánico aprótico polar.

2. La composición de la reivindicación 1, en la que el polímero u oligómero capaz de formar puentes de hidrógeno comprende al menos uno de un polietilenglicol o polipropilenglicol.

3. La composición de la reivindicación 1, en la que el ingrediente activo dispersado comprende al menos un herbicida seleccionado de las clases de sulfonamidas, sulfonilureas, ácidos carboxílicos de arilpiridina, ácidos carboxílicos de arilpirimidina, hidroxibenzonitrilos, anilidas, imidazolinonas, carbazonas y derivados de ellos.

4. La composición de la reivindicación 3, en la que el herbicida dispersado es al menos uno de triasulfurón, tribenurón, metasulfurón, tifensulfurón, flupirsulfurón, yodosulfurón, rimsulfurón, nicosulfurón, cinosulfurón, bensulfurón, trifloxisulfurón, foramsulfurón, mesosulfurón, sulfosulfurón, tritosulfurón, flumetsulam, metosulam, cloransulam, florasulam, diclosulam, penoxsulam, piroxsulam, diflufenicán, imazetabenz, imazetapir, imazaquin, imazamox, flucarbazona, propoxycarbazona, amicarbazona y compuestos de las siguientes estructuras genéricas y sus derivados,

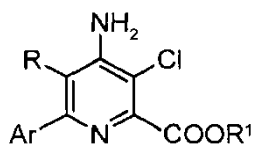


en donde Ar es un grupo fenilo polisustituido, R es H o halo y X es halo o alcoxi.

5. La composición de la reivindicación 1, que comprende además al menos uno de un insecticida, herbicida, fungicida o compuesto protector herbicida adicional dispersado o disuelto en el disolvente orgánico.

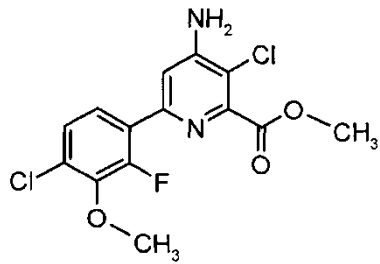
6. La composición de la reivindicación 5, en la que el herbicida adicional es fluroxipir-meptil.

7. La composición de la reivindicación 5, en la que el herbicida adicional es un ácido carboxílico de arilpiridina o éster de la fórmula,



35 en donde Ar es un grupo fenilo polisustituido, R es H o halógeno y R1 es H o alquilo C₁-C₈.

8. La composición de la reivindicación 7, en la que el ácido carboxílico de arilpiridina o éster tiene la fórmula



9. La composición de la reivindicación 5, en la que el compuesto protector herbicida es cloquintocet-mexilo.

10. La composición de la reivindicación 1, que comprende además al menos uno de un agente antiespumante, un adyuvante, un estabilizador, una fragancia, un agente secuestrante, un agente neutralizante, un amortiguador, un inhibidor de corrosión, un tinte, un odorizante y otros ingredientes inertes utilizados comúnmente.

5