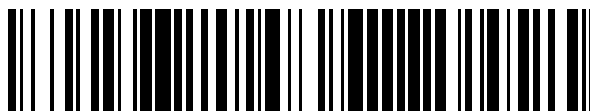


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 683 737**

51 Int. Cl.:

A01N 25/04 (2006.01)
A01N 25/08 (2006.01)
A01N 27/00 (2006.01)
A01N 43/70 (2006.01)
A01N 47/36 (2006.01)
A01N 25/02 (2006.01)
A01N 43/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.01.2010** **PCT/US2010/020344**
87 Fecha y número de publicación internacional: **15.07.2010** **WO10080891**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.01.2010** **E 10729500 (8)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.04.2018** **EP 2385761**

54 Título: **Composición agrícola estabilizada**

30 Prioridad:

09.01.2009 US 143494 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.09.2018

73 Titular/es:

SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (100.0%)
Schwarzwaldallee 215
4058 Basel, CH

72 Inventor/es:

FOWLER, JEFFREY D. y
MILN, COLIN D.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 683 737 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

Composición agrícola estabilizada

La presente invención se refiere a composiciones agroquímicas líquidas, estabilizadas que comprenden un complejo de alfa-ciclodextrina y 1-MCP, a la preparación de composiciones de este tipo y a un método de utilizar este tipo de composiciones para combatir plagas o como reguladores del crecimiento de plantas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Ingredientes activos en agricultura se proporcionan a menudo en forma de concentrados adecuados para la dilución con agua. Se conocen muchas formas de concentrados agrícolas y estos están constituidos por el principio activo y un portador, que puede incluir varios componentes. Los concentrados a base de agua se obtienen disolviendo, emulsionando y/o suspendiendo materiales técnicos agrícolaemente activos en agua. Debido a que la cadena de suministro para los agentes de protección de cultivos es relativamente compleja, estas formulaciones de concentrados se pueden almacenar durante periodos prolongados y, durante el almacenamiento y el transporte, se pueden someter a variaciones de temperatura extremas, cizallamiento elevado y patrones de vibración repetitivos. Tales condiciones de la cadena de suministro pueden aumentar la probabilidad de fallo de la formulación debido, por ejemplo, a problemas de degradación y estabilidad mediados por el agua.

Por consiguiente, el uso eficaz de sistemas acuosos con ciertos agentes agroquímicos y agentes de protección de cultivos se ve restringido debido a la escasa estabilidad química de dichos agentes cuando se exponen al agua durante su almacenamiento. Habitualmente, la hidrólisis es el mecanismo más común de degradación mediada por agua; sin embargo, los concentrados agrícolas con principios activos sensibles al agua también pueden sufrir oxidación, deshalogenación, escisión de enlaces, transposición de Beckmann y otras formas de degradación al exponerlos al agua.

En algunos casos, puede ser deseable combinar diferentes agentes agroquímicos para proporcionar una única formulación que aproveche las propiedades aditivas de cada uno de los agentes agroquímicos separados y opcionalmente un adyuvante o combinación de adyuvantes que proporcionen un rendimiento biológico óptimo. Por ejemplo, se pueden minimizar los costos de transporte y almacenamiento empleando una formulación en la que la concentración del o los agentes agroquímicos activos sea lo más elevada posible y en la que cada adyuvante deseado se "incorpore" a la formulación en lugar de mezclarlo en el tanque de forma separada. Sin embargo, cuanto mayor sea la concentración del o de los agentes agroquímicos activos, mayor será la probabilidad de que la estabilidad de la formulación se altere o que uno o más componentes se separen en fases.

Otro problema surge cuando un usuario de una formulación de concentrado líquido agroquímico diluye la formulación en agua (por ejemplo, en un tanque de pulverización) para formar una composición de pulverización acuosa diluida. Estas composiciones de pulverización agroquímicas son de uso común, pero su rendimiento se puede ver limitado en algunas ocasiones debido a la tendencia de ciertos agentes agroquímicos a degradarse en un tanque de pulverización al exponerlos al agua. Por ejemplo, la descomposición del agente agroquímico puede aumentar cuando aumenta la alcalinidad y la temperatura del agua, y con el periodo de tiempo que la composición de pulverización se deja en el tanque.

Además, puede ser deseable mejorar la eficacia de los agentes agroquímicos controlando la tasa de liberación de agente agroquímico desde la formulación en el sitio de aplicación. Para los agentes agroquímicos que son en gran medida solubles en agua, este es un desafío particular si el agua está presente en la formulación, debido a la tendencia del agente agroquímico de alcanzar un equilibrio termodinámico y disolverse parcialmente dentro de la formulación. En la medida en que el agente agroquímico se disuelva, esto reduce la estabilidad física de la formulación y niega cualquier propiedad de liberación controlada.

Además, las mezclas de tanque de pulverización pueden contener varios agentes químicos y adyuvantes, los cuales pueden interactuar y modificar la eficacia de uno o más de los agentes agroquímicos incluidos en ellas. La incompatibilidad, la baja calidad del agua y la agitación insuficiente del tanque pueden provocar una menor eficacia de los aerosoles, fitotoxicidad y pueden alterar el rendimiento del equipo.

Teniendo en cuenta la diversidad de condiciones y situaciones especiales bajo las cuales se almacenan, se transportan y se utiliza en todo el mundo formulaciones de concentrado líquido agroquímico, sigue existiendo la necesidad de formulaciones concentradas de agentes agroquímicos, incluyendo agentes agroquímicos sensibles al agua, que proporcionan beneficios de estabilidad en al menos algunas de esas condiciones y situaciones. Además, se necesita que estas formulaciones tengan una concentración elevada y que sean estables cuando se diluyan con agua en una amplia gama de condiciones de campo.

SUMARIO DE LA INVENCION

Se proporcionan composiciones agroquímicas líquidas estabilizadas que comprenden concentrados de dispersión fluidos, no acuosos, que comprenden una fase líquida continua sustancialmente miscible en agua, una fase líquida inmiscible en agua dispersada y un sólido coloidal. La fase dispersada comprende al menos un ingrediente

agroquímicamente activo sensible al agua y el sólido coloidal está dispuesto en la interfaz entre la fase dispersada y la fase continua. Las composiciones de la invención se pueden utilizar directamente o con dilución para combatir plagas o como reguladores del crecimiento de las plantas.

De acuerdo con la invención, se ha encontrado que los concentrados dispersables de un primer líquido inmiscible en agua, no acuoso, en un segundo líquido no acuoso, sustancialmente miscible en agua, se pueden preparar utilizando sólidos coloidales para estabilizar la fase dispersada como en una emulsión de tipo Pickering. Un ingrediente agroquímicamente activo sensible al agua puede atraparse, suspenderse o disolverse dentro de la fase dispersada, y otros ingredientes activos pueden opcionalmente disolverse o suspenderse dentro de la fase continua. Las nuevas emulsiones de tipo Pickering de la invención, estabilizadas por partículas coloidales, son estables con gotas relativamente grandes, proporcionando un período útilmente prolongado de protección para agentes agroquímicos sensibles al agua que tienen una utilidad práctica en términos de almacenamiento, transporte y uso, y proporcionando también la capacidad de controlar la tasa de liberación del agente agroquímico en el sitio diana desde la formulación.

El líquido inmiscible en agua puede elegirse de manera que sea suficientemente hidrofóbico de modo que, cuando el concentrado se diluya en agua para formar una solución de pulverización acuosa, las gotas de líquido inmiscible en agua (aceite) protejan el ingrediente agroquímicamente activo sensible al agua de la exposición a agua durante un período de tiempo que depende principalmente del tamaño de las gotas de líquido emulsionado (aceite). En una realización, el tamaño de las gotitas de la emulsión depende así de la naturaleza del ingrediente agroquímicamente activo y un experto en la técnica determinará fácilmente el tamaño óptimo dentro del alcance de la presente invención.

La presente invención también incluye un método para combatir o controlar plagas o regular el crecimiento de plantas en un lugar tal como suelo o follaje, que comprende tratar dicho lugar con un concentrado de dispersión de acuerdo con la invención o dispersar un concentrado de acuerdo con la presente invención en agua y tratar dicho lugar con la formulación acuosa diluida obtenida.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Por consiguiente, las composiciones de concentrado de dispersión líquida no acuosa de la presente invención comprenden:

- a) una fase líquida no acuosa, sustancialmente miscible con agua, continua, que comprende opcionalmente al menos un ingrediente agroquímicamente activo;
- b) una fase líquida no acuosa, inmiscible en agua, dispersada que comprende un complejo de alfa-ciclodextrina y 1-MCP; y
- c) un sólido coloidal dispuesto en la interfaz entre la fase dispersada y la fase continua.

La expresión "sustancialmente miscible en agua" significa un líquido no acuoso que forma una sola fase cuando está presente en agua a una concentración de hasta al menos 50% en peso.

Los líquidos no acuosos, adecuados para uso en la fase continua a) son aquellos que son sustancialmente miscibles con el agua. Incluyen, por ejemplo, carbonato de propileno tal como JEFFSOL® AG-1555 (Huntsman); un glicol miscible en agua, seleccionado de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, butilenglicol, hexilenglicol y polietilenglicoles que tienen un peso molecular de hasta aproximadamente 800; un glicol acetilado tal como acetato de di(propilenglicol) metil éter o diacetato de propilenglicol; fosfato de trietilo; lactato de etilo; gamma-butirolactona; un alcohol miscible en agua tal como propanol o alcohol tetrahidrofurfurílico; N-metilpirrolidona; dimetil lactamida; y mezclas de los mismos. En una realización, el líquido no acuoso, sustancialmente miscible en agua utilizado en la fase continua a) es un disolvente para al menos un ingrediente agroquímicamente activo. En otra realización, el líquido no acuoso, sustancialmente miscible en agua, utilizado en la fase continua a) es totalmente miscible con agua en todas las proporciones.

En una realización, el líquido no acuoso utilizado en la fase b) líquida (oleosa) inmiscible en agua dispersada debe ser sustancialmente inmiscible con agua y la afinidad del líquido por el ingrediente agroquímicamente activo sensible al agua disuelto o suspendido en la fase dispersada debe ser tal que sustancialmente todo el ingrediente agroquímicamente activo sensible al agua se reparta en la fase dispersada y sustancialmente ninguno se reparta en la fase continua. Los expertos en la técnica serán capaces de determinar fácilmente si un líquido particular no miscible en agua cumple este segundo criterio para el ingrediente agroquímicamente activo sensible al agua en cuestión siguiendo cualquier procedimiento de ensayo estándar para determinar el coeficiente de reparto de un compuesto (en este caso, el ingrediente agroquímicamente activo sensible al agua, soluble en aceite, miscible en aceite o dispersado en aceite) entre la fase continua y la fase líquida discontinua (dispersada). Por consiguiente, en una realización, la fase líquida b) no acuosa inmiscible en agua, dispersada, es inmiscible con la fase continua a).

En otra realización, polímeros insolubles en agua se pueden utilizar para impartir hidrofobicidad a partículas sólidas de determinados ingredientes agroquímicamente activos, hidrofílicos, sensibles al agua que de otro modo no se repartirían sustancialmente en la fase líquida dispersada y/o tendrían un coeficiente de reparto adecuado. Ejemplos de polímeros insolubles en agua adecuados, útiles para este propósito, incluyen copolímeros de una α -olefina y una

N-vinilpirrolidona tales como, por ejemplo, copolímeros de vinilpirrolidona alquilados tales como los Agrimers (p. ej., Agrimer® AL-22, basado en 1-etenilhexadecilo-2-pirrolidinona) (International Specialty Products (ISP) Corporation), o copolímeros de una α -olefina y etilenglicol tales como, por ejemplo, Atlox 4914 de Croda Corp. Por ejemplo, polímeros de este tipo se pueden utilizar para impartir hidrofobicidad a ingredientes agroquímicamente activos tales como un complejo de agente encapsulante molecular de ciclopenteno.

En una realización de la invención, la fase líquida b) inmiscible en agua, dispersada, comprende un líquido no acuoso con suficiente hidrofobicidad de modo que cuando el concentrado se emulsiona tras dilución con agua, las gotitas de dicho líquido inmiscible en agua continúan protegiendo al agente agroquímico sensible al agua de la exposición al agua en la formulación de pulverización acuosa diluida durante un período dentro del intervalo aceptable para diluciones de este tipo que se han de utilizar para aplicaciones de pulverización agrícolas. Por ejemplo, en una realización, una cantidad principal de un agente agroquímico sensible al agua puede protegerse de la exposición al agua durante más de aproximadamente 1 hora en un tanque de pulverización agitado.

En una realización, cuando el concentrado se diluye en agua, algo de agente agroquímico sensible al agua se difunde lentamente fuera de las gotitas de líquido inmiscible en agua. La tasa de liberación de agente agroquímico de las gotitas emulsionadas en el tanque de pulverización puede ajustarse variando el tamaño de las gotitas de emulsión líquidas dispersadas en el concentrado, la concentración del ingrediente activo en la fase dispersada, el pH de la dispersión del tanque de pulverización y la cantidad y naturaleza del sólido coloidal utilizado para estabilizar las gotitas de la emulsión.

En una realización, las gotitas de líquido inmiscibles en agua tienen un diámetro mediano ponderado en volumen, medido por dispersión de luz de difracción, de aproximadamente 200 micras o menos; más adecuadamente de aproximadamente 20 a aproximadamente 150 micras.

Ejemplos de líquidos no acuosos inmiscibles en agua, adecuados para su uso en la fase líquida b) inmiscible en agua, dispersada, incluyen: destilados de petróleo, aceites vegetales, aceites de silicona, aceites vegetales metilados, parafinas refinadas, hidrocarburos isoparafínicos (tales como ISOPAR V, por ejemplo), aceites minerales, alquilamidas, acetatos de alquilo u otros líquidos y disolventes con un log P de 3 o superior, y mezclas de los mismos. En una realización, el líquido no acuoso inmiscible en agua utilizado en la fase dispersada b) tiene un log P de aproximadamente 4 o superior.

Los sólidos, tales como sílices y arcillas, se han enseñado en la bibliografía para uso como modificadores de la viscosidad en formulaciones agroquímicas para inhibir la sedimentación por gravedad o la separación de crema formando una red o gel a lo largo de la fase continua, aumentando con ello la viscosidad de bajo cizallamiento, y ralentizando el movimiento de pequeñas partículas, micelas de tensioactivo o gotitas de emulsión. Los sólidos coloidales de la presente invención estabilizan, por el contrario, las gotitas de la fase líquida dispersada adsorbiéndose a la interfaz líquido-líquido, formando así una barrera alrededor de las gotitas para que las gotitas en contacto o contiguas no puedan fusionarse, independientemente de si las gotitas de emulsión se han acumulado en un sedimento o una capa de crema. Es posible distinguir las dos funciones diferentes - modificación reológica o estabilización de la emulsión, mediante un ensayo funcional tal como se describe más adelante. La efectividad del sólido coloidal en la estabilización de las emulsiones depende del tamaño de partícula, la forma de la partícula, la concentración de las partículas, la humectabilidad de las partículas y las interacciones entre partículas. Los sólidos coloidales deben ser lo suficientemente pequeños para que puedan recubrir las superficies de las gotitas líquidas dispersadas, y las gotas líquidas deben ser lo suficientemente pequeñas para una buena estabilidad de dispersión contra la sedimentación cuando se diluyen para su uso y lo suficientemente pequeñas para proporcionar una distribución uniforme del producto en el sitio diana. El sólido coloidal también debe tener suficiente afinidad para los líquidos que forman tanto las fases dispersadas como continuas, de modo que sean capaces de adsorberse a la interfaz líquido-líquido y estabilizar con ello la emulsión. Esta característica de humectación, forma de partícula e idoneidad para la estabilización de la emulsión de tipo Pickering puede evaluarse fácilmente en formulaciones de viscosidad suficientemente baja (por debajo de 2000 centipoise) para que sean útiles en la mayoría de los productos líquidos, combinando las dos fases líquidas inmiscibles y el sólido coloidal, y proporcionando suficiente agitación mecánica para formar una emulsión. Si la emulsión resultante no exhibe coalescencia sustancial de gotitas a lo largo de un período de 2 o más horas, según se determina por la aparición de una capa líquida que contiene solo el líquido que estaba presente antes en la fase dispersada, entonces el sólido coloidal tiene afinidad suficiente para que la interfaz líquido-líquido estabilice la emulsión de tipo Pickering de la invención frente a la coalescencia.

En una realización, el sólido coloidal también ayuda a evitar la migración del agente agroquímico sensible al agua desde la fase dispersada a la fase continua.

En algunos casos, se puede mejorar la espontaneidad y la estabilidad de la emulsión de fase dispersada frente a la floculación en dilución con agua, añadiendo uno o más emulsionantes a la fase de disolvente no acuoso miscible en agua continua del concentrado de dispersión. Ejemplos de emulsionantes adecuados que sirven de esta manera incluyen: ésteres de fosfato de triestirilfenol etoxilado (tal como Soprophor 3D33 de Rhodia), alcoholes polialcoxilados tales como Rhodasurf BC-610 de Rhodia o monooleato de sorbitán polialcoxilado (4 moles de OE) (Tween 21 de Croda).

En otra realización, las propiedades de estabilidad física, fluidez y manipulación del concentrado de dispersión pueden mejorarse añadiendo uno o más tensioactivos o dispersantes a la fase disolvente no acuosa, miscible en agua, continua, incluyendo polivinilpirrolidona (Agrimer 90 de ISP), polímero de éster etínico del ácido acético con 1-eténil-2-pirrolidona (Agrimer VA SI de ISP) y tensioactivos no iónicos. Tensioactivos no iónicos preferidos son aquellos que son hidrofílicos con un HLB por encima de aproximadamente 12, tales como Atplus MBA 13/30 de Croda, copolímeros de bloque basados en amina tales como Tertronic 1107 de BASF, o butanol polialcoxilado (Toximul 8320 de Stepan).

En una realización, los sólidos coloidales tienen un diámetro de tamaño mediano de partícula ponderado en número, medido mediante microscopía electrónica de barrido, de 0,01 - 2,0 micras, particularmente 0,5 micras o menos, más particularmente 0,1 micras o menos.

Se puede utilizar una amplia diversidad de materiales sólidos como estabilizadores coloidales para las dispersiones de la presente invención que incluyen negro de carbono, óxidos de metales, hidróxidos de metales, carbonatos de metales, sulfatos de metales, polímeros, sílice y arcillas. Estabilizantes coloidales adecuados son insolubles en cualquiera de las fases líquidas presentes en la formulación del concentrado, y también son sustancialmente insolubles en cualquier líquido utilizado para diluir dicha formulación antes de la aplicación al sitio diana. Si un ingrediente agroquímicamente activo tiene una solubilidad adecuada baja en cualquier líquido utilizado para diluir la composición, y tanto en la fase líquida continua como dispersada, está por debajo de aproximadamente 100 ppm a temperatura ambiente, y puede prepararse a un tamaño de partícula adecuado, y tiene propiedades de humectación adecuadas para la interfaz líquido-líquido tal como se describe arriba, entonces también es posible que este ingrediente activo pueda servir como estabilizador coloidal. Ejemplos de materiales inorgánicos en partículas son compuestos oxi de al menos uno de calcio, magnesio, aluminio y silicio (o derivados de este tipo de materiales), tales como sílice, silicato, mármol, arcillas y talco. Materiales inorgánicos en partículas pueden presentarse de forma natural o pueden sintetizarse en reactores. El material inorgánico en partículas puede ser un mineral elegido entre, pero no limitado a caolín, bentonita, alúmina, piedra caliza, bauxita, yeso, carbonato de magnesio, carbonato de calcio (molido o precipitado), perlita, dolomita, diatomita, huntita, magnesita, boehmita, sepiolita, paligorsquita, mica, vermiculita, illita, hidrotalcita, hectorita, halloysita y gibbsita. Arcillas adecuadas adicionales (por ejemplo, aluminosilicatos) incluyen las que comprenden los grupos caolinita, montmorillonita o illita de mineral de arcilla. Otros ejemplos específicos son atapulgita, laponita y sepiolita.

En un aspecto de la invención, el material inorgánico en partículas es arcilla de caolín. A la arcilla de caolín también se la alude como arcilla china o caolín hidratado, y contiene predominantemente caolinita mineral ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), un silicato (o aluminosilicato) de aluminio hidratado.

Superficie modificada significa que la superficie de la partícula inorgánica ha sido modificada con el fin de que tenga grupos reactivos. La superficie de las partículas puede modificarse utilizando una amplia diversidad de productos químicos, con la estructura general X --- Y --- Z, en la que X es un resto químico con una alta afinidad por la superficie de la partícula; Z es un resto químico (reactivo) con una funcionalidad deseada; e Y es un resto químico que une X y Z juntos.

X puede ser, por ejemplo, un grupo alcoxi-silano tal como tri-etoxisilano o trimetoxisilano, que es particularmente útil cuando las partículas tienen grupos silanol (SiOH) en su superficie. X también puede ser, por ejemplo, un grupo ácido (tal como un grupo ácido carboxílico o ácido acrílico) que es particularmente útil cuando las partículas tienen grupos básicos en su superficie. X también puede ser, por ejemplo, un grupo básico (tal como un grupo amina), un grupo epoxi o un grupo insaturado (tal como un grupo acrílico o vinilo).

Y puede ser cualquier grupo químico que enlaza X y Z conjuntamente, por ejemplo una poliamida, un poliisocianato, un poliéster o una cadena de alquileo; más adecuadamente, es una cadena de alquileo; y aún más adecuadamente es una cadena de alquileo C_{2-6} , tal como etileno o propileno.

Grupos reactivos Z se pueden seleccionar de cualquier grupo, y pueden ser diferentes de Y, que se pueden utilizar para reaccionar con un reticulante.

En una realización de la presente invención, las composiciones contienen opcionalmente inhibidores de la maduración de Ostwald. Inhibidores de la maduración de Ostwald, adecuados para uso en la presente invención, son polímeros solubles solo en la fase oleosa inmiscible en agua dispersada, pero no en la fase disolvente continua miscible en agua. Materiales poliméricos adecuados para uso como los inhibidores de la maduración de Ostwald en la práctica de la invención incluyen polímeros u oligómeros que tienen un peso molecular de al menos 200, en particular un peso molecular de al menos 400. La composición química del material puede seleccionarse basándose en su capacidad para solubilizarse en la fase dispersada. Materiales adecuados pueden ser homopolímeros o co-polímeros, por ejemplo los descritos en "Polymer Handbook" 3ª Edición editado por J. Brandrup y E. H. Immergut.

Ejemplos de homopolímeros adecuados incluyen poliolefinas tales como polialileno, polibutadieno, poliisopreno y poli(butadienos sustituidos) tales como poli(2-t-butil-1,3-butadieno), poli(2-clorobutadieno), poli(2-clorometilbutadieno), polifenilacetileno, polietileno, polietileno clorado, polipropileno, polibuteno, poliisobuteno, óxidos de polibutileno o copolímeros de óxidos de polibutileno con óxido de propileno u óxido de etileno, policiclopentileno, policiclohexileno, poliacrilatos, incluyendo polialquilacrilatos y poliarilacrilatos, polimetacrilatos, incluyendo

polialquilmecrilatos y poliarmecrilatos, ésteres polidisustituidos tales como poli(di-n-butilitaconato) y poli(amilfumarato), poliviniléteres tales como poli(butoxiétileno) y poli(benciloxiétileno), poli(metil isopropenil cetona), poli(cloruro de vinilo), poli(acetato de vinilo), ésteres de poli(carboxilato de vinilo) tales como poli(propionato de vinilo), poli(butirato de vinilo), poli(caprilato de vinilo), poli(laurato de vinilo), poli(estearato de vinilo), poli(benzoato de vinilo), poliestireno, poli-t-butil estireno, poli(estireno sustituido), poli(bifenil-etileno), poli(1,3- ciclohexadieno), políciclopentadieno, polioxipropileno, polioxitetrametileno, policarbonatos tales como poli(oxicarboniloxihexametileno), polisiloxanos, en particular, polidimetilciclosiloxanos y polidimetilsiloxanos sustituidos organo-solubles tales como polidimetilsiloxanos sustituidos con alquilo, alcoxi o éster, polisulfuros líquidos, caucho natural y caucho hidroclorado, etil-, butil- y bencil-celulosas, ésteres de celulosa tales como tributirato de celulosa, tricaprillato de celulosa y triestearato de celulosa y resinas naturales tales como colofonia, copal y goma laca.

Ejemplos de co-polímeros adecuados son co-polímeros de estireno, alquil-estirenos, isopreno, butenos, butadieno, acrilonitrilo, acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos inferiores y ácidos carboxílicos alfa, beta-etilénicamente insaturados y ésteres de los mismos, incluyendo co-polímeros que contienen tres o más especies de monómeros diferentes en los mismos.

Cuando se utilizan, los inhibidores de la maduración de Ostwald se pueden emplear en una cantidad de 0,1 a 20%, en particular de 0,2 a 6% en peso de la fase dispersada. Se pueden emplear mezclas de polímeros.

El tipo y la cantidad de sólido coloidal se seleccionan con el fin de proporcionar una estabilidad física aceptable de la composición. Esto puede ser determinado fácilmente por un experto en la técnica mediante una evaluación rutinaria de una gama de composiciones que tengan diferentes cantidades de este componente. Por ejemplo, la capacidad de los sólidos coloidales para estabilizar la composición se puede verificar preparando una muestra de ensayo con el sólido coloidal y se puede confirmar que la emulsión es estable y no exhibe coalescencia. La coalescencia es evidente por la formación de grandes gotitas de aceite visibles a simple vista, y en última instancia por la formación de una capa de aceite dentro de la formulación. La estabilidad física de la composición es aceptable si no es evidente una coalescencia significativa después del almacenamiento durante al menos 7 a 30 días a lo largo del intervalo de temperaturas de 0 °C a aproximadamente 50 °C.. Composiciones estables dentro del alcance de la presente invención incluyen también aquellas composiciones que se pueden fácilmente resuspender o redispersar con solo una pequeña agitación - en tales casos, la formulación exhibe una formación de crema o sedimentación, tal como se describe por T.F.Tadros (Surfactants in Agrochemicals, Marcel Dekker, Nueva York (1995)).

En algunos casos, el comportamiento del sólido coloidal en la estabilización de la formulación se puede mejorar manipulando el pH del agua que se utiliza para diluir la formulación antes de la aplicación. Por ejemplo, la superficie de partículas de sílice presenta grupos silanol que tienen un pKa de aproximadamente 3,5, de modo que cuando se diluyen en agua, el silanol se desprotonará sustancialmente a un pH sustancialmente superior a 3,5, y las partículas de sílice son entonces susceptibles a la repulsión coulombica. La integridad de la emulsión Pickering de la fase dispersada inmisible en agua puede mejorarse y la duración puede prolongarse para la protección del ingrediente activo sensible al agua, si el pH se reduce a aproximadamente 3,5. Esto se puede lograr mediante la incorporación de un agente acidificante en el agua o en el producto formulado. Alternativamente, algunos sólidos coloidales tienen una funcionalidad base en sus superficies, en cuyo caso su comportamiento puede mejorarse mediante la adición de un componente alcalino. Por lo tanto, una realización de la presente invención incluye la presencia de un componente de carácter ácido o básico para mejorar el efecto de estabilización de, respectivamente, el sólido coloidal de superficie ácida o de superficie básica. Componentes ácidos o básicos adecuados son aquellos que son sustancialmente solubles en cualquier agua utilizada para diluir la formulación de concentrado antes de la aplicación al sitio diana. Por consiguiente, en una realización, dichos componentes difieren del estabilizador coloidal arriba descrito, aunque en algunas situaciones el mismo componente podría proporcionar estabilización coloidal o funcionalidad de ajuste del pH en diferentes formulaciones, dependiendo, por ejemplo, de si la formulación de concentrado particular se tuviera que diluir en agua antes de la aplicación.

La expresión "ingrediente agroquímicamente activo" se refiere a composiciones químicas y biológicas, tales como las descritas en esta memoria, que son eficaces para exterminar, prevenir o controlar el crecimiento de plagas indeseables, tales como plantas, insectos, ratones, microorganismos, algas, hongos, bacterias y similares (tales como ingredientes activos plaguicidas). La expresión también puede aplicarse a compuestos que controlan el crecimiento de plantas de una manera deseada (p. ej., reguladores del crecimiento de plantas, inhibidores de etileno) a un compuesto que imita la respuesta de resistencia activada sistémica natural encontrada en especies vegetales (p. ej., activador de plantas) o a un compuesto que reduce la respuesta fitotóxica a un herbicida (p. ej., protector). Si hay más de uno presente, los ingredientes agroquímicamente activos están presentes, independientemente, en una cantidad que es biológicamente eficaz cuando la composición es diluida, en caso necesario, en un volumen adecuado de un portador líquido, p. ej., agua, y es aplicada a su diana pretendida, p. ej., el follaje de una planta o lugar de la misma.

Ingredientes agroquímicamente activos sensibles al agua son aquellos sometidos a una degradación mediada por agua tal como hidrólisis, oxidación, deshalogenación, escisión de enlace, redistribución de Beckmann y otras formas de degradación en la exposición al agua. Estos materiales comparten la característica común de que a veces no es posible diluirlos con agua y obtener formulaciones que muestran estabilidad a largo plazo.

En una realización, el ingrediente agroquímicamente activo sensible al agua es sólido, pero se disuelve en un líquido oleoso presente en la fase líquida b) dispersada, es un sólido y se dispersa dentro de la fase líquida dispersada o es un complejo sólido de un agente agroquímico con un agente complejante molecular y se dispersa dentro de la fase líquida dispersada.

- 5 Tal como se utiliza en esta memoria, el término "degradación" designa la pérdida del ingrediente activo, es decir, el agente agroquímico sensible al agua, como resultado del contacto con agua. La degradación se puede determinar simplemente midiendo la cantidad de principio activo presente antes y después de ponerlo en contacto con el agua.

Un ingrediente activo agrícolamente sensible al agua para que sea atrapado, suspendido o disuelto dentro de la fase dispersada b) de acuerdo con la presente invención es un complejo de α -ciclodextrina y 1-MCP. En general, 1-MCP debe estar protegido del agua para evitar la liberación rápida del ingrediente activo de su jaula molecular.

10 Por ejemplo, en un método de hacer un complejo en el que 1-MCP está encapsulado en un agente de encapsulación molecular, el gas 1-MCP burbujea a través de una solución de α -ciclodextrina en agua, de la cual el complejo primero precipita y luego se aísla por filtración. Complejos preparados mediante el método anterior se aíslan, secan y almacenan en forma sólida, por ejemplo como un polvo que contiene ingrediente activo, para su posterior adición a los concentrados de dispersión de la invención.

Ejemplos de ingredientes activos agroquímicos adecuados para su uso dentro de la fase a) continua de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a: fungicidas tales como azoxistrobina, clorotalonil, ciprodinil, difenoconazol, fludioxonil, mandipropamida, picoxistrobina, propiconazol, piraclostrobina, tebuconazol, tiabendazol y trifloxistrobina; herbicidas tales como acetoclor, alaclor, ametrino, anilofos, atrazina, azafenidin, benfluralina, benfuresato, bensulida, benzofenap, bromobutida, bromofenoxima, bromoxinil, butaclor, butafenacilo, butamifos, butralin, butilato, cafenstrol, carbetamida, cloridazon, clorprofam, clortal-dimetilo, clortiamida, cinidon-etilo, cinmetilina, clomazona, clomeprop, cloransulam-metilo, cianazina, cicloato, desmedifam, desmetrina, diclobenil, diflufenican, dimepiperato, dimetaclor, dimetametrina, dimetenamida, dimetenamida-P, dinitramina, dinoterb, difenamida, ditiopir, EPTC, esprocarb, etalfluralina, etofumesato, etobenzanida, fenoxaprop-etilo, fenoxaprop-P-etilo, fentrazamida, flamprop-metilo, flamprop-M-isopropilo, fluazolato, flucloralina, flufenacet, flumiclorac-pentilo, flumioxazina, fluorocloridona, flupoxam, flurenol, fluridona, flurtamona, flutiacet-metilo, indanofan, isoxaben, isoxaflutol, lenacilo, linurona, mefenacet, mesotriona, metamitron, metazaclor, metabenzitiazurona, metildimiron, metobenzuron, metolaclor, metosulam, metoxurona, metribuzina, molinato, naproanilida, napropamida, neburon, norflurazon, orbencarb, orizalina, oxadiargil, oxadiazon, oxifluorfen, pebulato, pendimetalina, pentanoclor, pethoxamida, pentoxazona, fenmedifam, pinoxaden, piperofos, pretilaclor, prodiamina, profluazol, prometon, prometrina, propaclor, propanilo, propazina, profam, propisoclor, propizamida, prosulfocarb, piraflufen-etilo, pirazogilo, pirazolinato, porazoxofeno, piributicarb, piridato, piriminobac-metilo, quinclozac, sidurona, simazina, simetrina, S-metolaclor, sulcotriona, sulfentrazona, tebutam, tebutiurona, terbacil, terbumeton, terbutilazina, terbutrina, tenilclor, tiazopir, tidiazimin, tiobencarb, tiocarbazil, triallato, trietazina, trifluralina y vernolato; protectores de herbicidas tales como benoxacor, diclormid, fenclozazol-etilo, fenclorim, flurazol, fluxofenim, furilazol, isoxadifen-etilo, mefenpir; metal alcalino, metal alcalinotérreo, catión sulfonio o amonio de mefenpir; mefenpir-dietilo y oxabetrinilo; insecticidas tales como abamectina, clotianidina, benzoato de emamectina, gamma cihalotrina, imidacloprid, lambda cihalotrina, permetrina, resmetrina y tiametoxam.

40 Una realización de la presente invención comprende un procedimiento para preparar concentrados de dispersión no acuosos tal como se describe en esta memoria, típicamente dispersando el i.a. sensible al agua dentro de un líquido inmiscible en agua (aceite/disolvente) adecuado y luego emulsionando mecánicamente dicho líquido inmiscible en agua que comprende el i.a. sensible al agua dentro de un líquido (disolvente) miscible en agua sustancialmente adecuado que contiene un sólido coloidal para formar los concentrados de dispersión no acuosos de la invención.

45 Aspectos adicionales de la invención incluyen un método para prevenir o combatir la infestación de especies vegetales o animales por parte de plagas, y regular el crecimiento de las plantas diluyendo una cantidad de composición concentrada con un portador líquido adecuado, tal como agua o fertilizante líquido, y aplicar a la planta, árbol, animal o lugar según se desee. Las formulaciones de la presente invención también se pueden combinar en un aparato de flujo continuo con agua en un equipo de aplicación por pulverización, con lo que no se requiere un tanque contenedor para el producto diluido.

50 Las composiciones de concentrados de dispersión líquida no acuosas se pueden almacenar convenientemente en un recipiente desde el que se vierte, o se bombea, o en el que se añade un portador líquido antes de la aplicación.

Las ventajas de las composiciones de concentrados de dispersión líquida no acuosas de la presente invención incluyen: estabilidad al almacenamiento durante períodos prolongados, por ejemplo 6 meses o más a la temperatura ambiente; la manipulación simple es posible para los usuarios porque la dilución se realiza con agua u otro portador líquido para la preparación de mezclas de aplicación; degradación reducida de ingredientes activos sensibles al agua; cambio insignificante en el tamaño de las gotitas de la emulsión durante el almacenamiento o en la dilución; las composiciones pueden resuspenderse fácilmente o redispersarse con solo una pequeña cantidad de agitación y / o las emulsiones no son susceptibles de coalescencia cuando se realiza la dilución con soluciones fertilizantes para la preparación de mezclas de aplicación.

La tasa de aplicación de la composición de la invención dependerá de un cierto número de factores que incluyen, por ejemplo, los ingredientes activos elegidos para el uso, la identidad de las plantas cuyo crecimiento debe inhibirse y las formulaciones seleccionadas para su uso y si el compuesto debe aplicarse al follaje o para la absorción de la raíz. Como guía general, sin embargo, es adecuada una tasa de aplicación de 1 a 2000 g de ingrediente activo por hectárea, en particular de 2 a 500 g de ingrediente activo por hectárea. Para 1-MCP y reguladores del crecimiento de las plantas, las tasas de uso son de aproximadamente 0,1 a 50 g por hectárea.

En una realización, las tasas adecuadas para los ingredientes agroquímicamente activos utilizados en las composiciones de la invención son equiparables a las tasas existentes dadas en las etiquetas de productos actuales para productos que contienen agentes activos de este tipo. Por ejemplo, la azoxistrobina de la marca Quadris® puede aplicarse a una tasa de 112 g a 224 g de i.a /hectárea y la premezcla de azoxistrobina de la marca Quilt™ (75g / L)/propiconazol (125g / L) puede aplicarse a una tasa de 0.75- 1.5 L / ha.

En una realización de la presente invención, la composición comprende un ingrediente activo insoluble en agua en forma de un complejo sólido de un agente agroquímico con un agente complejante molecular y esta fase sólida sensible al agua se dispersa dentro de un líquido no miscible en agua (disolvente/aceite) que se dispersa por sí mismo dentro de una fase líquida continua sustancialmente miscible en agua, formando así una emulsión de un sólido en aceite, estabilizándose dicha emulsión de aceite por sí misma con sólidos coloidales tal como se describe arriba.

En una realización de la presente invención, puede estar presente un componente adicional para controlar el pH del agua utilizada para diluir la composición antes de su uso. En particular, si el sólido coloidal tiene grupos de carácter ácido en la superficie, puede estar presente un componente de carácter ácido, o si el sólido coloidal tiene grupos alcalinos en la superficie, puede estar presente un componente alcalino.

Si está presente un material agroquímicamente activo sólido insoluble en agua, el ingrediente activo sólido se puede moler al tamaño de partícula deseado. El sólido puede molerse en un estado seco utilizando un molino de aire u otro equipo adecuado, o puede molerse en el líquido inmiscible en agua (aceite/disolvente) con tensioactivos solubles en disolvente, según sea necesario, para conseguir el tamaño de partícula deseado. El tamaño de partícula puede ser un tamaño de partícula medio de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 20 micras, adecuadamente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 15 micras, más adecuado de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 10 micras.

Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "cantidad agroquímicamente efectiva" significa la cantidad de un compuesto agroquímico activo que controla o modifica adversamente las plagas diana o regula el crecimiento de las plantas (PGR). Por ejemplo, en el caso de los herbicidas, una "cantidad herbicidamente efectiva" es la cantidad de herbicida suficiente para controlar o modificar el crecimiento de la planta. Los efectos de control o modificación incluyen todas las desviaciones del desarrollo natural, por ejemplo, exterminio, retraso, quema de hojas, albinismo, enanismo y similares. El término plantas se refiere a todas las partes físicas de una planta, incluidas las semillas, las plántulas, los árboles jóvenes, las raíces, los tubérculos, los tallos, los pedúnculos, el follaje y los frutos. En el caso de los fungicidas, el término "fungicida" significará un material que mata o inhibe materialmente el crecimiento, la proliferación, división, reproducción o propagación de hongos. Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "cantidad fungicidamente efectiva" o "cantidad efectiva para controlar o reducir hongos" en relación con el compuesto fungicida es aquella cantidad que exterminará o inhibirá materialmente el crecimiento, la proliferación, división, reproducción o propagación de un número significativo de hongos. Tal como se utiliza en esta memoria, los términos "insecticida", "nematicida" o "acaricida" significarán un material que extermina o inhibe materialmente el crecimiento, la proliferación, reproducción o propagación de insectos, nematodos o ácaros, respectivamente. Una "cantidad efectiva" del insecticida, nematicida o acaricida es aquella cantidad que matará o inhibirá materialmente el crecimiento, la proliferación, reproducción o propagación de un número significativo de insectos, nematodos o acaricidas.

En un aspecto, tal como se utiliza en esta memoria, "regulación del crecimiento (de la planta)", "regulador del crecimiento de la planta", PGR, "regular" o "regulación" incluye las siguientes respuestas de la planta; inhibición del alargamiento celular, por ejemplo, reducción de la altura del tallo y distancia internodal, fortalecimiento de la pared del tallo, aumentando así la resistencia al alojamiento; crecimiento compacto en plantas ornamentales para la producción económica de plantas de calidad mejorada; fomento de una mejor fructificación; aumento del número de ovarios con el objetivo de aumentar el rendimiento; fomento de la senescencia de la formación de tejido que permite la abscisión del fruto; defoliación de viveros y arbustos y árboles ornamentales para el negocio de la marga en el otoño; defoliación de los árboles para interrumpir las cadenas de infección parasitarias; aceleración de la maduración con vistas a programar la recolección reduciendo la recolección a una o dos cosechas e interrumpiendo la cadena alimenticia para insectos nocivos.

Un PGR bien conocido y un inhibidor de unión a etileno es 1-metilciclopropeno (MCP). 1-MCP evita que la señal del etileno inicie respuestas de estrés en las plantas e inhibe la sensibilidad de las plantas o partes de la planta (p. ej., frutos y flores) al etileno al inhibir su percepción. Por consiguiente, en otro aspecto, "regular el crecimiento de la planta", "regulador del crecimiento de la planta", "PGR", "regular" o "regulación" también incluye el uso de una composición tal como se define de acuerdo con la presente invención para aumentar el rendimiento y/o mejorar el vigor de una planta agrícola. De acuerdo con una realización de la presente invención, las composiciones de la invención se emplean para mejorar la tolerancia frente a factores de estrés tales como hongos, bacterias, virus y/o insectos y factores de estrés

tales como estrés por calentamiento, estrés debido a nutrientes, estrés por enfriamiento, estrés por sequía, estrés por UV y/o estrés debido a sales de una planta agrícola.

La selección de las tasas de aplicación con relación a proporcionar un nivel deseado de actividad plaguicida para una composición de la invención es rutinaria para un experto en la técnica. Las tasas de aplicación dependerán de factores tales como el nivel de presión de la plaga, las condiciones de la planta, el clima y las condiciones de crecimiento, así como de la actividad de los ingredientes agroquímicos activos y cualquier restricción aplicable de la tasa de la etiqueta.

La invención se refiere también a composiciones de emulsiones agroquímicas líquidas que comprenden

a) una fase líquida no acuosa, sustancialmente miscible con agua, continua, que comprende opcionalmente al menos un ingrediente agroquímicamente activo y que comprende, opcionalmente, también al menos un componente de carácter ácido o básico;

b) una fase líquida no acuosa, inmiscible con agua, dispersada, que comprende al menos un ingrediente agroquímicamente activo sustancialmente sensible al agua, que es un sólido, pero que se disuelve en un líquido oleoso presente en la fase dispersada, es un sólido y se dispersa dentro de la fase dispersada o es un complejo sólido de un agente agroquímico con un agente complejante molecular y se dispersa dentro de la fase dispersada; y.

c) al menos un sólido coloidal dispuesto en la interfaz entre la fase dispersada y la fase continua.

Un aspecto adicional de la invención se refiere a una composición acuosa diluida de pulverización para combatir plagas o regular el crecimiento de las plantas en un lugar, que comprende:

a) una fase acuosa continua que comprende un portador líquido adecuado, tal como agua o un fertilizante líquido, en una cantidad suficiente para obtener la concentración final deseada de cada uno de los ingredientes activos en la composición de pulverización;

b) una fase líquida inmiscible con agua, dispersada, que comprende al menos un ingrediente agroquímicamente activo sustancialmente sensible al agua, que es un sólido, pero que se disuelve en un líquido oleoso presente en la fase dispersada, es un sólido y se dispersa dentro de la fase dispersada o es un complejo sólido de un agente agroquímico con un agente complejante molecular y se dispersa dentro de la fase dispersada;

c) al menos un sólido coloidal dispuesto en la interfaz entre la fase dispersada y/o la fase continua; y

d) opcionalmente, al menos un ingrediente agroquímicamente activo dispersado, disuelto o emulsionado en la fase acuosa; y

e) opcionalmente, al menos un componente de carácter ácido o básico disuelto en la fase acuosa para reducir o aumentar el pH, respectivamente.

En otra realización, la invención se refiere a una composición de RCV y/o pesticida diluida para aplicaciones de volumen ultrabajo (ULV, por sus siglas en inglés), que comprende:

a) una fase acuosa continua que comprende un disolvente portador que tiene un punto de inflamación por encima de 55°C en una cantidad suficiente para obtener la concentración final deseada de cada uno de los ingredientes activos en la composición de ULV;

b) una fase líquida inmiscible con agua, dispersada, que comprende al menos un ingrediente agroquímicamente activo sustancialmente sensible al agua, que es un sólido, pero que se disuelve en un líquido oleoso presente en la fase dispersada, es un sólido y se dispersa dentro de la fase dispersada o es un complejo sólido de un agente agroquímico con un agente complejante molecular y se dispersa dentro de la fase dispersada;

c) al menos un sólido coloidal dispuesto en la interfaz entre la fase dispersada y la fase continua.

La invención se refiere también a un método para combatir o prevenir plagas en cultivos de plantas útiles o regular el crecimiento de dichos cultivos, comprendiendo dicho método:

1) tratar el área deseada, tal como plantas, las partes de la planta o el lugar de la misma con una composición concentrada que comprende:

a) una fase líquida no acuosa, sustancialmente miscible con agua, continua, que comprende opcionalmente al menos un ingrediente agroquímicamente activo y que comprende, opcionalmente, también al menos un componente de carácter ácido o básico;

b) una fase líquida inmiscible con agua, dispersada, que comprende al menos un ingrediente agroquímicamente activo sensible al agua, que es un sólido, pero que se disuelve en un líquido oleoso presente en la fase dispersada, es un sólido y se dispersa dentro de la fase dispersada o es un complejo sólido de un agente agroquímico con un agente complejante molecular y se dispersa dentro de la fase dispersada; y

c) al menos un sólido coloidal dispuesto en la interfaz entre la fase dispersada y la fase continua; o

2) diluir la composición del concentrado, si es necesario, en un portador adecuado, tal como agua, fertilizante líquido o un disolvente portador que tenga un punto de inflamación superior a 55°C, en una cantidad suficiente para obtener la concentración final deseada de cada uno de los ingredientes activos (i.a.); y luego tratar el área deseada, tal como las plantas, las partes de la planta o el lugar de la misma con la composición diluida en spray o ULV.

El término plantas se refiere a todas las partes físicas de una planta, incluidas las semillas, las plántulas, los árboles jóvenes, las raíces, los tubérculos, los tallos, los pedúnculos, el follaje y los frutos. El término lugar se refiere a donde la planta está creciendo o se espera que crezca.

La composición de acuerdo con la invención es adecuada para todos los métodos de aplicación utilizados convencionalmente en agricultura, p. ej., aplicación de antes del brote, aplicación después del brote y aderezo de semillas. Las composiciones de acuerdo con la invención son adecuadas para aplicaciones en áreas de cultivo antes o después del brote.

Las composiciones de acuerdo con la invención son adecuadas especialmente para combatir y/o prevenir plagas en cultivos de plantas útiles o para regular el crecimiento de dichas plantas. Los cultivos preferidos de plantas útiles incluyen canola, cereales tales como cebada, avena, centeno y trigo, algodón, maíz, soya, remolacha azucarera, frutos, bayas, frutos secos, hortalizas, flores, árboles, arbustos y césped. Los componentes utilizados en la composición de la invención se pueden aplicar de diversa manera, conocida por los expertos en la técnica, en diversas concentraciones. La tasa con la que se aplican las composiciones dependerá del tipo particular de plaga que se ha de controlar, el grado de control requerido y el tiempo y método de aplicación.

Se debe entender que los cultivos también incluyen aquellos cultivos que han sido modificados para que sean tolerantes a herbicidas o clases de herbicidas (p. ej., inhibidores de ALS, GS, EPSPS, PPO, ACCasa y HPPD) mediante métodos convencionales de cultivo selectivo o mediante ingeniería genética. Un ejemplo de un cultivo que se ha modificado para que sea tolerante a imidazolinonas, p. ej., imazamox, mediante métodos convencionales de cultivo selectivo es la colza de verano (canola) Clearfield®. Ejemplos de cultivos que se han vuelto tolerantes a los herbicidas mediante métodos de ingeniería genética incluyen, p. ej., variedades de maíz resistentes al glifosato y al glufosinato disponibles comercialmente con los nombres comerciales RoundupReady® y LibertyLink®.

Se debe entender que los cultivos también son aquellos que se han modificado para que sean resistentes a insectos nocivos mediante métodos de ingeniería genética, por ejemplo, el maíz Bt (resistente al barrenador de maíz europeo), algodón Bt (resistente al gorgojo del algodón) y también patatas Bt (resistentes al escarabajo de Colorado). Ejemplos de maíz Bt son los híbridos de maíz Bt 176 de NK® (Syngenta Seeds). La toxina Bt es una proteína que se forma naturalmente por bacterias del suelo de *Bacillus thuringiensis*. Ejemplos de toxinas, o plantas transgénicas capaces de sintetizar dichas toxinas, se describen en los documentos EP-A-451 878, EP-A-374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 03/052073 y EP-A-427 529. Ejemplos de plantas transgénicas que comprenden uno o más genes que codifican una resistencia a insecticidas y expresan una o más toxinas son KnockOut® (maíz), Yield Gard® (maíz), NuCOTIN33B® (algodón), Bollgard® (algodón), NewLeaf® (patatas), NatureGard® y Protexcta®. Los cultivos de plantas o sus materiales de semillas pueden ser tanto resistentes a los herbicidas como, al mismo tiempo, resistentes a la alimentación de insectos (eventos transgénicos "apilados"). Por ejemplo, las semillas pueden tener la capacidad de expresar una proteína Cry3 insecticida y a la vez ser tolerantes a glifosato.

Se debe entender que los cultivos también incluyen los que se obtienen por métodos convencionales de cultivo selectivo o ingeniería genética y contienen los llamados rasgos de producción (p. ej., estabilidad al almacenamiento mejorada, mayor valor nutricional y sabor mejorado)..

Otras plantas útiles incluyen pasto, por ejemplo, en campos de golf, praderas, parques y arcones, o que se cultivan comercialmente para obtener césped, y plantas ornamentales tales como flores o arbustos.

Las áreas de cultivo son áreas de tierra en las que ya están creciendo las plantas cultivadas o en las que se han plantado las semillas de dichas plantas cultivadas, y también son áreas de tierra en las que se pretende que crezcan las plantas cultivadas.

Otros ingredientes activos tales como herbicida, regulador del crecimiento de la planta, algicida, fungicida, bactericida, viricida, insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida pueden estar presentes en las formulaciones en emulsión de la presente invención o pueden añadirse como un participante en la mezcla de tanque con las formulaciones en emulsión.

Las composiciones de la invención pueden comprender además otros aditivos inertes. Dichos aditivos incluyen espesantes, potenciadores de flujo, agentes humectantes, agentes antiespumantes, biocidas, lubricantes, cargas, agentes de control de deriva, potenciadores de la deposición, adyuvantes, retardadores de la evaporación, agentes protectores contra la congelación, agentes de olor que atraen insectos, agentes protectores de UV, fragancias y similares. El espesante puede ser un compuesto que sea soluble o capaz de expandirse en agua, tal como, por ejemplo, polisacáridos de xantanos (p. ej., heteropolisacáridos aniónicos tales como RHODOPOL® 23 (goma de xantano) (Rhodia, Cranbury, NJ)), alginatos, guar o celulosas; macromoléculas sintéticas, tales como

- polietilenglicoles, polivinilpirrolidonas, poli(alcoholes vinílicos), polímeros basados en celulosa modificada, policarboxilatos, bentonitas, montmorillonitas, hectonitas o atapulgitas. El agente protector frente a la congelación puede ser, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, glicerol, dietilenglicol, sacarosa, sales hidrosolubles tales como cloruro de sodio, sorbitol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, urea o mezclas de estos. Agentes antiespumantes representativos son polidialquilsiloxanos, en particular polidimetilsiloxanos, ésteres fluoroalifáticos o ácidos perfluoroalquilsiloxanos/perfluoroalquilsiloxanos o las sales de estos y mezclas de estos. Los preferidos son polidimetilsiloxanos, tales como Dow Corning® Antifoam A o Antifoam B. Biocidas representativos incluyen 1,2-benzisotiazolin-3-ona, disponible como PROXEL® GXL (Arch Chemicals).
- Las composiciones de la invención se pueden mezclar con fertilizantes y seguir conservando su estabilidad. Por ejemplo, cuando las composiciones de la invención se mezclan con fertilizantes, no exhibe floculación irreversible alguna después de aproximadamente una hora y no muestran tendencia a la coalescencia. Los fertilizantes pueden comprender, por ejemplo, azufre, nitrógeno, fósforo y/o potasio.
- Las composiciones de la invención se pueden emplear en métodos agrícolas convencionales. Por ejemplo, las composiciones de la invención se pueden mezclar con agua y/o fertilizantes y se pueden aplicar antes del brote y/o después del brote a un lugar deseado por cualquier medio, tal como tanques de pulverización de avión, equipo de pulverización de inyección directa, tanques de pulverización de mochila, bebederos para ganado, equipos agrícolas utilizados en la pulverización de suelo (p. ej., pulverizadores de pluma, pulverizadores de mano) y similares. El lugar deseado puede ser el suelo, plantas y similares.
- Los concentrados en dispersión de la presente invención típicamente se preparan dispersando el i.a. sensible al agua dentro de un líquido inmiscible en agua adecuado y luego el líquido que comprende el i.a. sensible al agua se emulsiona dentro de un líquido adecuado sustancialmente miscible en agua para formar el concentrado utilizando un líquido sólido coloidal como agente emulsionante.
- En una realización, el concentrado de dispersión se prepara añadiendo primero el agente agroquímico sensible al agua al líquido inmiscible en agua (aceite/disolvente) junto con un polímero opcional insoluble en agua como adyuvante de dispersión y agitando hasta que el i.a. esté completamente dispersado/suspendido en él. En segundo lugar, se añade un sólido coloidal al líquido continuo, sustancialmente miscible en agua (disolvente) y la mezcla resultante se agita bajo alto cizallamiento utilizando un mezclador adecuado hasta que el sólido coloidal se disperse completamente/sea homogéneo. Seguidamente, la mezcla de líquido inmiscible en agua - i.a. se dispersa dentro de la fase líquida miscible en agua sustancialmente en condiciones de alto cizallamiento utilizando un mezclador adecuado hasta que el tamaño de partícula de la gotita de aceite dispersado tenga entre aproximadamente 20 y aproximadamente 100 micras de diámetro. Al menos un emulsionante opcional y un agente modificador de la viscosidad se añaden luego al concentrado. Agentes modificadores de la viscosidad adecuados incluyen tensioactivos no iónicos con alto HLB, lo más particularmente con un HLB por encima de aproximadamente 12, que reduce sustancialmente la viscosidad de alto cizallamiento del concentrado, que tiene propiedades de manipulación deseables.
- En algunas realizaciones, uno o más agentes complejantes o quelantes metálicos tales como EDTA también pueden estar presentes en las fases dispersada o continua si es necesario para proteger el agente agroquímico frente a la degradación mediada por iones de metales presentes en el agua u otro líquido utilizado para diluir el concentrado antes usar.
- En algunas realizaciones, el concentrado de dispersión de la presente invención no incluye uno o más agentes complejantes o quelantes de metales.
- En algunas realizaciones, también puede estar presente un componente de carácter ácido o básico soluble en agua en las fases dispersada o continua para reducir o aumentar, respectivamente, el pH del agua utilizada para diluir el concentrado de dispersión antes del uso.
- Los siguientes Ejemplos ilustran adicionalmente algunos de los aspectos de la invención, pero no pretenden limitar su alcance. A menos que se especifique lo contrario, en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones, los porcentajes son en peso.

Ejemplo 1

- La fase dispersada se preparó de la siguiente manera: 3,4 g de Agrimer AL22 (ISP) se disolvieron mediante agitación en 38,6 g de Isopar V (Exxon-Mobil), a lo que se añadieron 58 g de complejo de α -ciclodextrina/MCP que se había molido con aire a un diámetro medio de partícula inferior a 10 micras. La fase continua se preparó de la siguiente manera: 4,8 g de Aerosil R974 (Evonik) se dispersaron en 136,7 g de carbonato de propileno bajo alto cizallamiento utilizando un mezclador rotor-estator Turrax. Al tiempo que se aplica un cizallamiento alto continuo con una turbina de paletas Cowles, se añadieron 96 g de la fase dispersada para crear una emulsión estabilizada con coloide de la fase dispersada en la fase continua de carbonato de propileno. Con cizallamiento bajo continuo para lograr homogeneidad, a esta emulsión se añadieron 3,4 g de Agrimer VA5I (ISP). El concentrado de dispersión se examinó al microscopio bajo un filtro de luz polarizada para visualizar los cristales del agente agroquímico y se verificó que sustancialmente todos los cristales del agente agroquímico se habían retenido dentro de la fase dispersada. Se determinó que el

módulo de almacenamiento del concentrado de dispersión era de 80 Pa a una amplitud de deformación por debajo de 0,01% bajo cizallamiento oscilatorio a 1 Hz, lo que indica una dispersión fluida moderadamente viscosa.

Ejemplo 2

5 A los 76,7 g del concentrado de dispersión del Ejemplo 1 se añadieron 1,6 g de Atlox MBA 13/30 (Croda), 0,16 g de Tween 21 (Croda) y 0,24 g de Soprophor 3D33 (Rhodia). El concentrado resultante tenía una fluidez excelente y formaba una fina dispersión cuando se diluía en agua. Se determinó que el módulo de almacenamiento del concentrado de dispersión era 2,1 Pa a una amplitud de deformación inferior al 0,01% bajo cizallamiento oscilatorio a 1 Hz y 0,4 Pa a una amplitud de deformación del 100% bajo cizallamiento oscilatorio a 1 Hz, consistente con una dispersión fluida de buenas propiedades de manipulación.

Ejemplo 3

10 Se preparó una formulación concentrada idéntica a la del Ejemplo 2, excepto que el Atlox MBA 13/30 se reemplazó por 1,6 g de Tetronic 1107 (BASF). El concentrado resultante tenía una fluidez excelente y formaba una fina dispersión cuando se diluía en agua.

Ejemplo 4

15 Se preparó una formulación concentrada idéntica a la del Ejemplo 2, excepto que el Atlox MBA 13/30 se reemplazó por 1,6 g de Toximul 8320 (Stepan). El concentrado resultante tenía una fluidez excelente y formaba una fina dispersión cuando se diluía en agua. Se determinó que el módulo de almacenamiento del concentrado de dispersión era 6,7 Pa a una amplitud de deformación inferior al 0,01% bajo cizallamiento oscilatorio a 1 Hz e inferior a 1 Pa a una amplitud de deformación del 100% bajo cizallamiento oscilatorio a 1 Hz, consistente con una dispersión fluida de buenas propiedades de manipulación.

Ejemplo 5

25 Se añadieron aproximadamente 3 mg de polvo de complejo de α -ciclodextrina/MCP a 3 mL de una solución de tensioactivo cinético al 0,4% en peso (Helena) en agua en un vial de vidrio de 122 mL y el vial se selló con un tapón de caucho. Al tiempo que la suspensión de polvo se agitó con una varilla de agitación magnética a 80 rpm, la liberación de 1-MCP en el espacio de cabeza se controló por análisis de cromatografía de gases de partes alícuotas del gas del espacio de cabeza. Después de 10 minutos de agitación, se había liberado el 91% del 1-MCP presente.

Ejemplo 6

30 La fase dispersada se preparó de la siguiente manera: 2,5 g de Agrimer AL22 (ISP) se disolvieron mediante agitación en 45,1 g de Isopar V (Exxon-Mobil), a lo que se añadieron 54,9 g de complejo de α -ciclodextrina/MCP que se había molido con aire a un diámetro medio de partícula inferior a 10 micras. La fase continua se preparó de la siguiente manera: 3,9 g de Aerosil R974 (Evonik) se dispersaron en 162,4 g de carbonato de propileno bajo alto cizallamiento utilizando un mezclador rotor-estator Turrax. Al tiempo que se aplica un cizallamiento alto continuo con una turbina de pala Cowles, se añadieron 77,5 g de la fase dispersada para crear una emulsión estabilizada con coloide de la fase dispersada en la fase continua de carbonato de propileno. Con cizallamiento continuo bajo para lograr homogeneidad, a esta emulsión se añadieron 3,75 g de Agrimer VA5I (ISP), luego 2,5 g de Rhodasurf BC-610, y luego 1,0 g de EDTA sal tetrasódica en forma de un polvo fino. El concentrado de dispersión resultante tenía un tamaño mediano de partícula cuando se dispersó en agua de 90 micras. La liberación de 1-MCP al espacio de cabeza se controló como en el Ejemplo 5. Después de 15 minutos de agitación, se había liberado el 52% del 1-MCP presente, confirmando que el concentrado de dispersión inhibía sustancialmente la liberación del agente agroquímico en condiciones de agitación agresiva en agua.

Ejemplo 7

45 La fase dispersada se preparó de la siguiente manera: 3,75 g de Agrimer AL22 (ISP) se disolvieron mediante agitación en 82,5 g de Isopar V (Exxon-Mobil), a lo que se añadieron 82,5 g de complejo de α -ciclodextrina/MCP que se había molido con aire a un diámetro medio de partícula inferior a 10 micras. La fase continua se preparó de la siguiente manera: 1,4 g de Aerosil R974 (Evonik) se dispersaron en 82,5 g de carbonato de propileno bajo alto cizallamiento utilizando un mezclador rotor-estator Turrax. Al tiempo que se aplica un cizallamiento alto continuo con una turbina de paletas Cowles, se añadieron 27,5 g de la fase dispersada para crear una emulsión estabilizada con coloide de la fase dispersada en la fase continua de lactato de etilo. Con cizallamiento continuo bajo para lograr homogeneidad, a esta emulsión se añadieron 1,65 g de Agrimer VA5I (ISP) y 0,28 g de EDTA en forma de un polvo fino, luego 1,1 g de Rhodasurf BC-610. El concentrado de dispersión resultante formó una dispersión fina tras dilución en agua con un diámetro mediano de partícula de 28 micras.

Ejemplo 8

El concentrado de dispersión se preparó como en el Ejemplo 7, excepto que el lactato de etilo se reemplazó por triacetina. El concentrado de dispersión resultante formó una dispersión fina tras dilución en agua con un diámetro mediano de partícula de 121 micras.

Ejemplo 9

- 5 El concentrado de dispersión se preparó como en el Ejemplo 7, excepto que el lactato de etilo se reemplazó por acetato de di(propilenglicol)metil-éter. El concentrado de dispersión resultante formó una dispersión fina tras dilución en agua con un diámetro mediano de partícula de 95 micras.

Ejemplo 10

- 10 La fase dispersada se preparó de la siguiente manera: 2,5 g de Agrimer AL22 (ISP) se disolvieron mediante agitación en 69,6 g de Isopar V (Exxon-Mobil), a lo que se añadieron 16 g de primilsulfuron que se había molido al aire hasta un diámetro de partícula mediano inferior a 10 micras, 16 g de atrazina que se había molido al aire hasta un diámetro de partícula mediano inferior a 10 micras y 16 g de trifloxisulfuron que se había molido al aire hasta un diámetro de partícula mediano inferior a 10 micras. La fase continua se preparó de la siguiente manera: 5,25 g de Aerosil R974 (Evonik) se dispersaron en 189,8 g de carbonato de propileno bajo alto cizallamiento utilizando un mezclador rotor-estator Turrax. 105 g de la fase dispersada se añadieron a la fase continua y se aplicó alto cizallamiento con una turbina de paletas Cowles para crear una emulsión estabilizada con coloide de la fase dispersada en la fase continua de carbonato de propileno. El concentrado de dispersión se examinó al microscopio bajo un filtro de luz polarizada para visualizar los cristales del agente agroquímico y se verificó que sustancialmente todos los cristales del agente agroquímico se habían retenido dentro de la fase dispersada.

20 Ejemplo 11

- La fase dispersada se preparó de la siguiente manera: 2,75 g de Agrimer AL22 (ISP) se disolvieron mediante agitación en 42,25 g de Isopar V (Exxon-Mobil), a lo que se añadieron 55 g de complejo de α -ciclodextrina/MCP que se había molido con aire a un diámetro medio de partícula inferior a 10 micras. La fase continua se preparó de la siguiente manera: 2,5 g de Aerosil R974 (Evonik) se dispersaron en 121,5 g de carbonato de propileno bajo alto cizallamiento utilizando un mezclador rotor-estator Turrax. Al tiempo que se aplica un cizallamiento alto continuo con una turbina de paletas Cowles, se añadieron 70g de la fase dispersada para crear una emulsión estabilizada con coloide de la fase dispersada en la fase continua de carbonato de propileno. Con cizallamiento bajo continuo para lograr homogeneidad, a esta emulsión se añadieron 3 g de Agrimer VA5I (ISP) y luego 2 g de Toximul 8320. El concentrado de dispersión se dividió luego en dos sub-muestras. A una sub-muestra se añadió 0,5% en peso de ácido EDTA y el otro se dejó como control. La liberación de 1-MCP en el espacio de cabeza de ambas sub-muestras se controló como en el Ejemplo 5, excepto que la velocidad del agitador se aumentó a 160 rpm. Después de 80 minutos de agitación, 85% del 1-MCP presente se había liberado de la sub-muestra de control, mientras que para la sub-muestra con 0,5% en peso de ácido EDTA añadido, solo el 63% del 1-MCP presente había sido liberado. Esto confirma que el ácido EDTA inhibió la liberación de 1-MCP del concentrado de dispersión en condiciones de agitación agresiva en agua.

35

REIVINDICACIONES

1. Una composición de concentrado de dispersión líquida no acuosa, que comprende
 - (a) una fase líquida no acuosa, sustancialmente miscible con agua, continua;
 - (b) una fase líquida no acuosa, inmisible en agua, dispersada que comprende un complejo de α -ciclodextrina y 1-MCP; y
 - (c) un sólido coloidal dispuesto en la interfaz entre la fase dispersada y la fase continua.
2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde (a) comprende al menos un ingrediente agroquímicamente activo.
3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 2, en donde el ingrediente agroquímicamente activo presente en la fase continua comprende un fungicida de estrobilurina.
4. Una composición de acuerdo con la reivindicación 2, en donde el ingrediente agroquímicamente activo presente en la fase continua comprende un fungicida de azol.
5. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde (b) comprende un líquido inmisible con agua con un log P que es 3 o superior.
6. Una composición de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el líquido inmisible con agua se selecciona de destilados del petróleo, aceites vegetales, aceites de silicona, aceites vegetales metilados, alquil-amidas, acetatos de alquilo, parafinas refinadas, hidrocarburos isoparafínicos y aceites minerales y mezclas de los mismos.
7. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde (a) comprende un líquido no acuoso, sustancialmente miscible con agua que forma una sola fase cuando está presente en agua a una concentración de hasta al menos 50% en peso.
8. Una composición de acuerdo con la reivindicación 7, en donde (a) comprende un líquido no acuoso, sustancialmente miscible con agua que es totalmente miscible con agua en todas las proporciones.
9. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde (a) comprende carbonato de propileno.
10. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende, además, al menos un polímero insoluble en agua que es soluble o miscible en la fase dispersada (b).
11. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición comprende, además, al menos un emulsionante o modificador de la viscosidad en la fase continua (a).
12. Una composición de acuerdo con la reivindicación 11, en donde la composición comprende al menos un agente modificador de la viscosidad que es un tensioactivo no iónico que tiene un HLB por encima de 12 en la fase continua (a).
13. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, que comprende al menos un agente complejante o quelante metálico.
14. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende al menos un componente de carácter ácido hidrosoluble, en una cantidad suficiente para reducir el pH del agua en al menos 1 unidad, cuando la composición se diluye en ese agua.
15. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende al menos un componente de carácter básico hidrosoluble, en una cantidad suficiente para reducir el pH del agua en al menos 1 unidad, cuando la composición se diluye en ese agua.