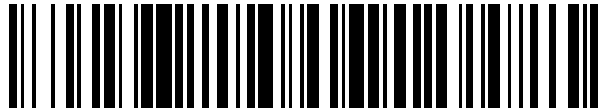


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 461**

51 Int. Cl.:

**A01N 25/04** (2006.01)

**A01N 25/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.10.2012 PCT/US2012/062226**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.05.2013 WO13063471**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2012 E 12843924 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018 EP 2770828**

54 Título: **Proceso para producir un concentrado en dispersión**

30 Prioridad:

**27.10.2011 US 201161552201 P**

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

**25.10.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KIM, SEJONG y  
FOWLER, JEFFREY, DAVID**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 687 461 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

Proceso para producir un concentrado en dispersión

## FORMULACIÓN

5 La presente invención se refiere a un método para producir un concentrado en dispersión que comprende agroquímicos, comprendiendo el método: a. disolver o suspender al menos un principio agroquímicamente activo en una mezcla líquida curable no acuosa que comprende al menos una resina epoxi reticulable adecuada seleccionada a partir de monómeros, oligómeros, prepolímeros y mezclas de estos; b. emulsificar dicho concentrado en dispersión en un segundo líquido que contiene dispersante o surfactante hasta un tamaño de microgota de desde 0.1 hasta 200 micras y c. llevar a cabo la reticulación de la mezcla de resina epoxi para producir partículas poliméricas de resina epoxi termoestables curadas que tienen al menos un principio activo agrícola distribuido en ellas y; donde dicha dispersión no es una dispersión de Pickering; y donde dicha dispersión comprende una fase líquida continua y una fase dispersada. También se divulgan composiciones químicas, la preparación de dichas composiciones y un método para utilizar dichas composiciones, por ejemplo, para combatir plagas o como reguladores de crecimiento vegetal.

## 15 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los principios agrícolamente activos (agentes agroquímicos) se suelen proporcionar en forma de concentrados adecuados para ser diluidos con agua. Se conocen muchas formas de concentrados agrícolas y estos están constituidos por el principio activo y un portador, que pueden incluir varios componentes. Los concentrados de base acuosa se obtienen disolviendo, emulsionando y/o suspendiendo en agua materiales agrícolamente activos. 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. Estas condiciones de la cadena de suministro pueden aumentar la probabilidad de que la formulación se deteriore, por ejemplo, debido a degradación mediada por agua, floculación, espesamiento, sedimentación y otros problemas de estabilidad.

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, trasposición de Beckmann y otras formas de degradación al exponerlos al agua.

En algunos casos, puede resultar deseable combinar diferentes agentes agroquímicos en una única formulación, para beneficiarse de las propiedades aditivas de cada agente agroquímico individual, y opcionalmente un adyuvante o combinación de adyuvantes que proporcione un rendimiento biológico óptimo. Por ejemplo, se pueden reducir 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 los agentes agroquímicos, mayor será la probabilidad de que la estabilidad de la formulación se vea comprometida o que uno o más componentes se separen en otra fase. Además, el hecho de evitar que la formulación se deteriore puede resultar más problemático cuando haya múltiples principios activos presentes, debido a incompatibilidades físicas o químicas entre estos agentes químicos como, por ejemplo, cuando un principio activo sea un ácido, una base, un líquido oleoso, un sólido cristalino hidrófobo o un sólido cristalino hidrófilo; y el otro principio activo presente tenga propiedades diferentes.

Otro problema surge cuando un usuario de una formulación de concentrado líquido agroquímico añade la formulación a agua o la diluye en agua (por ejemplo, en un tanque de pulverización; se suele decir que "diluye la formulación en agua") 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 o cuando aumenta la temperatura del agua o cuando la composición de pulverización se deja en el tanque durante un periodo de tiempo más prolongado.

También podría resultar deseable mejorar la eficacia de los agentes agroquímicos controlando la tasa de liberación del agente agroquímico a partir de la formulación en el lugar de la aplicación. Para los agentes agroquímicos que son solubles o dispersables en agua en una medida significativa, el hecho de que haya agua presente en la formulación supone un problema particular, debido a la tendencia del agente agroquímico a alcanzar el equilibrio termodinámico y disolverse o dispersarse parcialmente en la formulación. A medida que el agente agroquímico se disuelve o dispersa, esto reduce la estabilidad física de la formulación y anula toda propiedad de liberación controlada. Además, podría resultar deseable combinar agentes agroquímicos en una única formulación y controlar

sus tasas de liberación de forma independiente, por ejemplo, en casos en que los modos de acción de los agentes agroquímicos los convertirían en antagonistas si se liberasen ambos con la misma tasa.

5 También podría resultar deseable mejorar la toxicidad aguda de la formulación agroquímica controlando la tasa de liberación del agente agroquímico de manera que el agente agroquímico no se libere hasta que la formulación se exponga al agua. Ciertos agentes agroquímicos son intrínsecamente irritantes para la piel o los ojos, o son intrínsecamente peligrosos, y esto se puede mitigar formulando estos agentes agroquímicos de manera que el agente agroquímico esté sustancialmente indisponible en el producto concentrado, pero se confiera biodisponibilidad biológica al aplicarlo al medioambiente.

10 Además, las mezclas de tanque de pulverización pueden contener varios agentes químicos y adyuvantes, los cuales pueden interaccionar 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, una mayor fitotoxicidad y pueden alterar el rendimiento del equipo.

15 En los documentos US2008/0171658 y EP0517669A1, por ejemplo, se describen dispersiones poliméricas acuosas que comprenden pesticidas obtenidas a partir de la polimerización de monómeros con insaturaciones etilénicas. Una limitación de este tipo de dispersiones poliméricas es que resulta difícil de preparar una dispersión no acuosa satisfactoria (que sería deseable para principios activos hidrofílicamente inestables), ya que los monómeros con insaturaciones etilénicas son miscibles en la mayoría de líquidos no acuosos, lo que podría provocar la degradación de ciertos principios activos.

20 Teniendo en cuenta la variedad de condiciones y situaciones especiales en las que las formulaciones de concentrados líquidos agroquímicos se almacenan, transportan y utilizan en todo el mundo, se siguen necesitando formulaciones de concentrados que comprendan agentes agroquímicos, incluidos los agentes agroquímicos hidrosolubles, dispersables en agua o sensibles al agua, que proporcionen beneficios en cuanto a la estabilidad al menos en 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. Adicionalmente, también se necesita que estas formulaciones presenten tasas de liberación controlada de los agentes agroquímicos en el lugar de la aplicación a partir de la formulación y que funcionen en varias condiciones.

25 Se requieren propiedades similares para formulaciones en campos no agrícolas, por ejemplo, para el suministro controlado de principios farmacéuticamente activos, para el suministro controlado de sabores de alimentos, para el suministro controlado de tintes o pigmentos, para la liberación controlada de fragancias de productos cosméticos o domésticos, o para el suministro controlado de enzimas y detergentes en productos de limpieza. En estas y otras industrias es necesario poder preparar formulaciones estables de componentes que se puedan liberar en el lugar objetivo cuando se apliquen.

#### COMPENDIO DE LA INVENCION

35 La presente divulgación proporciona una dispersión que comprende

(a) una fase líquida continua; y

(b) una fase sólida de partículas de polímero epoxi dispersada en la fase líquida continua; donde

el polímero se forma a partir de monómeros que son insolubles en la fase continua; hay un principio activo presente en las partículas poliméricas; y

40 la dispersión no es una dispersión de Pickering.

La fase sólida dispersada comprende partículas de polímero epoxi preparadas a partir de una resina curable o polimerizable.

45 La expresión "el polímero se forma a partir de monómeros que son insolubles en la fase continua" se refiere a que, a las temperaturas a las que se expone la dispersión (habitualmente comprendidas entre 0 °C y 35 °C en el caso de formulaciones agroquímicas), cada monómero presenta una solubilidad inferior a 1.0 g/litro en la fase continua, de forma más adecuada una solubilidad inferior a 0.1 g/litro.

En un aspecto, la fase continua es una fase acuosa.

En un aspecto alternativo, la fase continua es una fase no acuosa.

50 En una realización, hay un surfactante presente en una cantidad eficaz para estabilizar la resina epoxi polimerizable en un estado de emulsión durante el proceso empleado para preparar la fase dispersada.

En otra realización, el agente químico es un sólido y está distribuido en la fase sólida dispersada, o es un líquido y está distribuido en la fase sólida dispersada.

Convenientemente, el agente químico puede ser un sabor, una fragancia, una enzima, un detergente, un principio activo farmacéutico o un principio activo agroquímico; más convenientemente, es un principio activo agroquímico.

El principio activo agroquímico puede ser un insecticida, un herbicida, un fungicida, un acaricida o un regulador del crecimiento vegetal; convenientemente es un insecticida, un herbicida o un fungicida.

- 5 En una realización, la fase líquida continua es un líquido inmiscible en agua, un líquido miscible en agua o mezclas de estos.

En una realización alternativa, la fase líquida continua es un líquido no acuoso.

- 10 En otra realización, las partículas poliméricas también contienen un agente químico móvil no reticulable tal que la extracción de este agente químico de la fase sólida dispersada hace que esta se vuelva porosa, de manera que el agente químico puede salir por difusión de la fase dispersada. En otra realización, los polímeros que forman las partículas poliméricas contienen grupos hidrófilos que se hidratan al exponerlos al agua, con lo que aumentan la permeabilidad de la matriz polimérica y permiten que el agente químico salga por difusión de la fase dispersada.

- 15 En otro aspecto, la fase dispersada no se limita a ser un polímero epoxi: la fase sólida dispersada puede comprender partículas poliméricas preparadas curando una resina termoestable o una resina termoplástica. En otra realización, la fase sólida dispersada de resina termoestable o termoplástica también comprende un agente químico móvil no reticulable y/o un grupo hidrófilo que se hidrata al exponerlo al agua.

- 20 En una realización, se sobreentenderá que las resinas termoestables polimerizables incluyen todas las moléculas que se puedan curar o polimerizar de forma irreversible para formar una matriz polimérica que no se funda ni deforme a elevadas temperaturas inferiores al punto de descomposición térmica. La reacción de polimerización se puede iniciar térmicamente, mediante la adición de agentes químicos de curado o mediante una irradiación adecuada para crear radicales o iones, tal como irradiación visible, UV, de microondas u otro tipo de irradiación electromagnética, o irradiación de haz de electrones. Algunos ejemplos incluyen compuestos fenólicos, ureas, melaminas, epóxidos, poliésteres, siliconas, gomas, poliisocianatos, poliaminas y poliuretanos. Además, se pueden emplear resinas termoestables biodegradables o bioplásticas, incluidas las resinas de tipo poliéster o epoxi obtenidas a partir de materiales naturales tales como aceite vegetal, soja o madera y similares.

- 30 En otra realización, la fase sólida dispersada comprende partículas poliméricas que comprenden una resina termoplástica. Se sobreentenderá que las resinas termoplásticas incluyen todas las moléculas que se puedan curar o polimerizar para formar una matriz polimérica que se pueda fundir o deformar a elevadas temperaturas inferiores al punto de descomposición térmica. La reacción de polimerización se puede iniciar térmicamente, mediante la adición de agentes químicos de curado o mediante una irradiación adecuada para crear radicales o iones, tal como irradiación visible, UV, de microondas u otro tipo de irradiación electromagnética, o irradiación de haz de electrones. Los ejemplos de monómeros con insaturaciones etilénicas adecuados incluyen estireno, acetato de vinilo,  $\alpha$ -metilestireno, metacrilato de metilo y los descritos en US 2008/0171658 y similares. Los ejemplos de polímeros termoplásticos para partículas poliméricas que se pueden preparar a partir de polimerización-emulsión *in situ* incluyen polimetilmetacrilato, poliestireno, poliestireno-co-butadieno, poliestireno-co-acrilonitrilo, poliácrilato, acrilato polialquílico, acetato polialquílico, poliácrlonitrilo o sus copolímeros.

La presente divulgación se refiere a dispersiones que son dispersiones concentradas, también se divulgan dispersiones diluidas (por ejemplo, preparadas a partir de la dilución de una dispersión concentrada en un tanque de pulverización de agua).

- 40 Cuando el agente químico es un principio activo agroquímico, las composiciones divulgadas se pueden emplear directamente o con dilución, para combatir plagas (tales como insectos, hongos y malezas) o como reguladores del crecimiento vegetal.

- 45 Se ha descubierto que los concentrados en dispersión de un principio activo agroquímico en un líquido se pueden preparar empleando una resina polimérica solidificada, curada o polimerizada para atrapar el principio activo agroquímico en una matriz polimérica cuando se emplea un surfactante para estabilizar la resina polimérica en un estado de emulsión durante la reacción de curado o el proceso de solidificación. Se puede distribuir al menos un principio activo agroquímico en la matriz polimérica, que se dispersa en forma de partículas en la fase líquida continua. Opcionalmente se pueden dispersar, disolver, emulsionar, microemulsionar o suspender otros principios activos en la fase continua.

- 50 La tasa de liberación de un principio activo agroquímico a partir de la fase sólida dispersada se puede controlar mediante la incorporación opcional en la fase dispersada de moléculas móviles no reticulables, donde estas moléculas se seleccionan para que sean insolubles en la fase continua, miscibles o inmiscibles en la resina polimérica que formará la matriz polimérica particulada, solubles en agua o algún otro medio al cual se expondrá la formulación cuando se utilice, y que presenten unas dimensiones moleculares tales que los huecos que creen en la fase dispersada durante la extracción hagan posible la liberación deseada de los principios activos agroquímicos. Las moléculas móviles no reticulables pueden estar presentes en la fase sólida dispersada como una dispersión

molecular (si son miscibles en la resina polimérica) o como inclusiones separadas (si son inmiscibles en la resina polimérica).

5 En otra realización, los polímeros que forman las partículas poliméricas contienen grupos hidrófilos que se hidratan al exponerlos al agua, con lo que aumentan la permeabilidad de la matriz polimérica y permiten que el agente químico salga por difusión de la fase dispersada.

10 La tasa de liberación de un principio activo agroquímico a partir de la fase sólida dispersada se puede controlar adicionalmente mediante la incorporación opcional en la fase dispersada de minerales particulados no porosos como una barrera de difusión. A los efectos de la presente divulgación, la expresión "no poroso" significa que el mineral carece de poros más grandes que las moléculas individuales del principio activo agroquímico, con lo que el coeficiente de difusión del agente agroquímico a través de las partículas del mineral es inferior a  $10^{-15} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ .

15 Los concentrados en dispersión de la divulgación también tienen utilidad más allá del campo agrícola, donde sea necesario preparar formulaciones estables y suministrar agentes químicos a un lugar objetivo. A estos efectos, la discusión sobre el agente agroquímico se puede reemplazar por otros agentes químicos, según proceda. Por consiguiente, en el contexto de la presente divulgación, los agentes químicos incluyen cualquier catalizador, adyuvante, vacuna, vector genético, fármaco, fragancia, sabor, enzima, espesa u otra unidad formadora de colonias (UFC), detergente, tinte, pigmento, adhesivo u otro componente en el que se requiera la liberación del agente químico a partir de la formulación. Además, los concentrados en dispersión se deben secar para preparar un polvo o producto granular, según se desee.

20 Las resinas polimerizables adecuadas para ser empleadas en la preparación de la matriz polimérica curada de la fase dispersada se pueden seleccionar entre cualesquiera monómeros, oligómeros o prepolímeros que sean polimerizables para obtener partículas poliméricas termoestables o termoplásticas.

La presente divulgación se refiere además a partículas poliméricas que comprenden un agente agroquímico atrapado que está distribuido de forma homogénea o no homogénea en dichas partículas o que está presente en forma de dominios en dichas partículas.

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

### 30 DESCRIPCIÓN DETALLADA

Por consiguiente, en una realización, las composiciones de dispersiones líquidas de la presente divulgación comprenden:

(a) una fase líquida continua, que comprende opcionalmente al menos un agente químico; y

35 (b) al menos una fase sólida dispersada, que comprende partículas de polímero epoxi, donde las partículas tienen al menos un agente químico distribuido en ellas.

En una realización, las partículas de polímero epoxi comprenden un agente agroquímico atrapado que está distribuido de forma homogénea o no homogénea en dichas partículas o que está presente en forma de dominios en dichas partículas.

40 En una realización, las partículas poliméricas de la fase dispersada tienen un tamaño medio de partícula de al menos una micra. En el contexto de la presente invención, el tamaño medio de partícula o de microgota indica la media ponderada por volumen, que se denomina habitualmente  $D(v,0.5)$  (es decir, el diámetro de una esfera cuyo volumen es igual al volumen medio evaluado de las partículas).

En una realización, el principio activo agroquímico (p.a.) en la fase dispersada es hidrosoluble, dispersable en agua o sensible al agua.

45 En una realización, el principio activo agroquímico es (i) un sólido y está distribuido en la fase sólida dispersada o es (ii) un líquido y está distribuido en la fase sólida dispersada o es (iii) un gas distribuido en la fase sólida dispersada o (iv) está contenido en un compartimento molecular.

50 En otra realización, las dispersiones de la presente divulgación son aquellas que se forman empleando agentes de curado, monómeros, oligómeros, prepolímeros o mezclas de estos que presentan una reacción lenta de polimerización o curado cuando se combinan con los agentes de curado en condiciones ambientales. Son particularmente adecuados aquellos agentes de curado, monómeros, oligómeros, prepolímeros o mezclas de estos que no presentan ningún aumento significativo de la viscosidad en condiciones ambientales durante un periodo de al menos 15 minutos, más particularmente 30 minutos, aún más particularmente 1 hora, después de mezclarlos con el agente de curado.

De acuerdo con una realización de la divulgación, se sobreentenderá que las resinas termoestables polimerizables incluyen todas las moléculas que se puedan curar o polimerizar de forma irreversible para formar una matriz polimérica que no se funda ni deforme a elevadas temperaturas inferiores al punto de descomposición térmica. La reacción de polimerización se puede iniciar térmicamente, mediante la adición de agentes químicos de curado o mediante una irradiación adecuada para crear radicales o iones, tal como irradiación visible, UV, de microondas u otro tipo de irradiación electromagnética, o irradiación de haz de electrones. Algunos ejemplos incluyen compuestos fenólicos, ureas, melaminas, epóxidos, poliésteres, siliconas, gomas, poliisocianatos, poliaminas y poliuretanos. Además, se pueden emplear resinas termoestables biodegradables o bioplásticas, incluidas las resinas de tipo poliéster o epoxi obtenidas a partir de materiales naturales tales como aceite vegetal, soja o madera y similares.

Las resinas polimerizables adecuadas para emplear en la divulgación también se pueden seleccionar para que sean suficientemente hidrófobas, de manera que, cuando se diluya el concentrado en agua para formar una solución acuosa de pulverización, las partículas de la matriz polimérica curada protejan un principio activo agroquímico hidrosoluble, dispersable en agua o sensible al agua distribuido en ellas frente a la exposición al agua durante cierto periodo de tiempo, dependiendo principalmente del tamaño de la partícula polimérica dispersada. En una realización, un principio agroquímicamente activo sensible al agua está distribuido de forma homogénea en la matriz polimérica o está presente en forma de dominios en la partícula o matriz polimérica. Un experto en la técnica podrá determinar fácilmente el tamaño de partícula óptimo dentro del alcance de la presente divulgación que sea suficiente para la aplicación final deseada. En una realización, las partículas poliméricas de la fase dispersada tienen un tamaño de partícula medio de 0.1 a 200 micras, más particularmente de 0.5 a 100 micras, aún más particularmente de 1 a 80 micras.

Según se ha mencionado previamente, la tasa de liberación de los principios activos agroquímicos a partir de la fase sólida dispersada se puede controlar adicionalmente mediante la incorporación opcional en la fase dispersada de minerales particulados no porosos como una barrera de difusión.

En otra realización aplicable para una fase continua no acuosa, la afinidad del líquido no acuoso por el principio activo agroquímico distribuido en la fase sólida dispersada es tal que sustancialmente la totalidad del principio activo agroquímico permanece en la fase sólida dispersada y sustancialmente nada migra a la fase continua. Los expertos en la técnica podrán determinar fácilmente si un líquido no acuoso particular cumple este criterio para un principio activo agroquímico específico en cuestión siguiendo cualquier procedimiento de prueba estándar para determinar el coeficiente de partición de un compuesto (en este caso, el principio activo agroquímico de la fase dispersada) entre la fase continua y la fase sólida dispersada. Por consiguiente, la fase sólida dispersada es inmisible en la fase continua.

Los ejemplos de líquidos no acuosos inmiscibles en agua adecuados para emplear en la fase continua incluyen: destilados de petróleo, aceites vegetales, aceites de silicona, aceites vegetales metilados, hidrocarburos parafínicos refinados (tales como ISOPAR® V, por ejemplo), aceites minerales, amidas alquílicas, lactatos alquílicos, acetatos alquílicos u otros líquidos y disolventes con un log P de 3 o superior a 25 °C, y mezclas de estos. En una realización, el líquido no acuoso inmisible en agua empleado en la fase continua a) tiene un log P de aproximadamente 4 o superior. El log P es el logaritmo del cociente de la concentración del soluto no ionizado en *n*-octanol entre la concentración del soluto no ionizado en agua.

En otra realización, los líquidos no acuosos adecuados para emplear en la fase continua son sustancialmente miscibles en agua. En el contexto de la divulgación, la expresión "sustancialmente miscible en agua" se refiere a un líquido no acuoso que forma una única fase cuando está presente en agua con una concentración de hasta al menos un 50% en peso.

En otra realización, los líquidos no acuosos adecuados para emplear en la fase continua son sustancialmente inmiscibles en agua. En el contexto de la divulgación, la expresión "sustancialmente inmisible en agua" se refiere a un líquido no acuoso que forma dos fases cuando se mezcla con agua a una concentración inferior a un 10% en peso.

Los líquidos no acuosos sustancialmente miscibles en agua adecuados para emplear en la fase continua incluyen, por ejemplo, carbonato de propileno tal como JEFFSOL® AG-1555 (Huntsman); un glicol miscible en agua seleccionado entre etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, butilenglicol, hexilenglicol y polietilenglicoles con un peso molecular de hasta aproximadamente 800; un glicol acetilado tal como acetato de éter di(propilenglicol) metílico 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; lactamida dimetílica; y mezclas de estos. En una realización, el líquido no acuoso sustancialmente miscible en agua empleado en la fase continua es un disolvente para al menos un principio activo agroquímico opcional.

En otra realización, el líquido no acuoso sustancialmente miscible en agua empleado en la fase continua es completamente miscible en agua en todas las proporciones. En otra realización, el líquido no acuoso sustancialmente miscible en agua empleado en la fase continua es un sólido ceroso tal como polietilenglicol con un

peso molecular superior a aproximadamente 1000 Dalton y se mantiene en estado líquido formando la composición a una temperatura elevada.

En una realización de la divulgación, la fase sólida dispersada comprende un polímero de resina curada con suficiente hidrofobicidad, de manera que, cuando se emulsione el concentrado al diluirlo en agua, las partículas de dicha matriz polimérica de resina curada seguirán protegiendo al agente agroquímico hidrosoluble, dispersable en agua o sensible al agua distribuido en ellas frente a la exposición al agua en la formulación acuosa diluida de pulverización durante un periodo comprendido dentro del intervalo aceptable para dichas diluciones que se han de emplear para aplicaciones agrícolas de pulverización. Por ejemplo, en una realización, se puede proteger una cantidad mayoritaria de un agente agroquímico hidrosoluble, dispersable en agua o sensible al agua frente a la exposición al agua durante más de aproximadamente 1 hora en un tanque de pulverización agitado.

En otra realización, los líquidos acuosos adecuados para emplear en la fase continua son soluciones de solutos hidrosolubles en agua.

Los solutos hidrosolubles adecuados para emplear en la fase continua incluyen sales tales como haluros, nitratos, sulfatos, carbonatos, fosfatos, nitritos, sulfitos, nitruros y sulfuros de amonio y de metales tales como los de los grupos 1 a 12 de la tabla periódica. Otros solutos adecuados incluyen azúcares y osmolitos tales como polisacáridos, proteínas, betainas y aminoácidos.

En una realización, los líquidos acuosos adecuados para emplear en la fase continua son mezclas de agua y un líquido no acuoso sustancialmente miscible en agua. En el contexto de la divulgación, la expresión "sustancialmente miscible en agua" se refiere a un líquido no acuoso que forma una única fase cuando está presente en agua con una concentración de hasta al menos un 50% en peso.

Los líquidos no acuosos sustancialmente miscibles en agua adecuados para emplear en la fase continua incluyen, por ejemplo, carbonato de propileno; un glicol miscible en agua seleccionado entre etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, butilenglicol, hexilenglicol y polietilenglicoles con un peso molecular de hasta aproximadamente 800 Dalton; un glicol acetilado tal como acetato de éter di(propilenglicol) metílico o diacetato de propilenglicol; fosfato de trietilo; lactato de etilo; gamma-butirolactona; un alcohol miscible en agua tal como propanol o alcohol tetrahidrofurfúrico; *N*-metilpirrolidona; lactamida dimetílica; y mezclas de estos. En una realización, el líquido no acuoso sustancialmente miscible en agua empleado en la fase continua es un disolvente para al menos un principio activo agroquímico opcional.

En otra realización, el líquido acuoso sustancialmente miscible en agua empleado en la fase continua es completamente miscible en agua en todas las proporciones. Como alternativa, el líquido acuoso sustancialmente miscible en agua empleado en la fase continua es un sólido ceroso tal como polietilenglicol con un peso molecular superior a aproximadamente 1000 Dalton y la mezcla de este sólido ceroso con agua se mantiene en estado líquido formando la composición a una temperatura elevada.

Los expertos en la técnica se darán cuenta de que se pueden variar las cantidades de agua y la naturaleza y cantidad del líquido no acuoso miscible en agua o el soluto hidrosoluble con el fin de proporcionar líquidos acuosos mezclados adecuados para emplear en la fase continua, y que estas cantidades se pueden determinar sin realizar demasiados experimentos. En una realización, la fase acuosa continua comprende de un 5% a un 95% en peso, más preferentemente de un 30% a un 90% en peso, de etilenglicol, siendo agua el resto. En otra realización, la fase acuosa continua comprende de un 5% a un 95% en peso, más preferentemente de un 30% a un 90% en peso, de glicerol, siendo agua el resto.

En una realización, cuando el concentrado se diluye en agua, parte del agente agroquímico se difunde lentamente hacia afuera de las partículas poliméricas. La tasa de liberación del agente agroquímico a partir de las partículas poliméricas emulsionadas en el tanque de pulverización se puede ajustar, por ejemplo, variando el tamaño de las partículas poliméricas dispersadas en el concentrado, la concentración del principio activo en el polímero, el pH de la dispersión del tanque de pulverización, la inclusión opcional de minerales particulados no porosos (como barreras de difusión) en las partículas poliméricas, y la cantidad y naturaleza de los polímeros termoplásticos o resinas polimerizables, incluidos los monómeros, oligómeros, prepolímeros y/o endurecedores empleados para formar las partículas poliméricas.

En este sentido, la fase dispersada también puede incluir uno o más agentes químicos móviles no reticulables tales que la extracción de estos agentes químicos de la fase dispersada haga que esta se vuelva porosa, de manera que los agentes químicos puedan salir por difusión de la fase dispersada. El agente químico móvil se puede seleccionar para que salga rápidamente por difusión del concentrado de la formulación, con lo que la matriz polimérica se vuelve tan porosa que el agente agroquímico se libera rápidamente cuando se expone al agua. Como alternativa, el agente químico móvil se puede seleccionar para que tenga una solubilidad limitada en la fase continua no acuosa, con lo que el agente químico móvil sale lentamente por difusión de la matriz polimérica después de que la formulación se haya diluido en agua o se haya aplicado a su localización objetivo, de manera que el agente agroquímico se libera solo sustancialmente en la localización objetivo. Los ejemplos incluyen surfactantes, disolventes, oligómeros, polímeros, copolímeros, ácidos, bases, compuestos sustancialmente hidrosolubles o compuestos sustancialmente

insolubles en agua. En una realización específica, el agente químico móvil se selecciona de manera que tenga una solubilidad limitada en una fase continua no acuosa particular, pero que, al diluirlo en agua o aplicarlo en el lugar objetivo, la solubilidad sea mayor que en el concentrado en dispersión, de manera que el agente químico móvil se disuelve saliendo de la matriz polimérica, con lo que hace que esta se vuelva porosa y permite que se libere el principio activo.

En otra realización específica, el agente químico móvil se selecciona de manera que tenga una solubilidad limitada en entornos acuosos, pero que sea muy soluble en materiales cerosos tales como la cutícula vegetal, con lo que el agente químico móvil se extrae solo sustancialmente de la matriz cuando entra en contacto con una hoja vegetal y a continuación el principio activo se libera principalmente en la superficie de la hoja.

En otra realización, se consigue una liberación sensible al pH del principio activo agroquímico creando una matriz polimérica con exceso de grupos amino. Al diluirse, los grupos amino se hidratan, pero la tasa y el grado de hidratación aumentan para un pH más bajo. Se puede controlar el pH durante la dilución en el tanque de pulverización incluyendo en la fase dispersada componentes básicos, pero después de la aplicación el pH acaba volviéndose neutro y la tasa de liberación aumenta. Como alternativa, se crea una matriz polimérica con exceso de grupos ácidos u otras bases que no sean aminas. La naturaleza de la sensibilidad al pH se puede ajustar adicionalmente seleccionando grupos ácidos o básicos con diferentes valores de pKa o pKb, respectivamente.

En otra realización, el perfil de liberación del principio activo a partir de la fase dispersada se puede modificar incorporando monómeros reticulables que contengan grupos hidrófilos, de manera que, al diluirlas en agua, las partículas de la matriz polimérica se hidratan y se expanden, con lo que la matriz se vuelve más permeable. En una realización particular, los monómeros reticulables se seleccionan entre éter de glicerol diglicídico y éter diglicídico de resina epoxi polietilenglicólica.

El agente químico móvil no reticulable de la fase dispersada se puede seleccionar opcionalmente para que también actúe como surfactante o dispersante en el concentrado líquido en dispersión que se utiliza para preparar las composiciones agroquímicas líquidas de la presente invención. Si se selecciona de este modo, el agente químico móvil se absorberá a las superficies de las partículas presentes en el concentrado en dispersión y, por consiguiente, estabilizará la dispersión de esas partículas. Se podrá observar este comportamiento al menos en uno de los siguientes modos: las partículas se distribuirán individualmente en lugar de como aglomerados en el concentrado en dispersión cuando se observen con un microscopio, la viscosidad del concentrado en dispersión se reducirá cuando se añada el agente químico móvil, o las partículas tendrán una mayor tendencia a permanecer en la fase dispersada en lugar de perderse en la fase continua cuando se preparen las composiciones agroquímicas líquidas. Los ejemplos de agentes químicos móviles adecuados útiles a estos efectos incluyen copolímeros de una  $\alpha$ -olefina y una N-vinilpirrolidona tales como, por ejemplo, copolímeros de vinilpirrolidona alquilada tales como los Agrimer (p. ej., Agrimer® AL-22, que se basa en 1-etenilhexadecil-2-pirrolidinona) (International Specialty Products (ISP) Corporation), o copolímeros de una  $\alpha$ -olefina y etilenglicol tales como, por ejemplo, Atlox 4914 de Croda Corp, o surfactantes orgánicos de silicio tales como Silwet L-77 (Momentive Performance Chemicals).

En una realización, las composiciones líquidas de concentrados en dispersión de la presente divulgación comprenden una mezcla de partículas poliméricas, cada una de las cuales contienen uno o más agentes químicos (tales como un principio activo agroquímico). Cada agente químico está contenido en partículas poliméricas iguales de la fase dispersada o en partículas distintas, y cada partícula respectiva de la fase dispersada incluye opcionalmente un agente químico móvil y/o una matriz polimérica diferentes, según se ha descrito previamente, con lo que cada agente químico o mezcla de agentes presenta un perfil de liberación diferente. Opcionalmente, cada fase sólida dispersada respectiva puede presentar un tamaño de partícula diferente al de cualquier otra fase dispersada.

La expresión "principio activo agroquímico" se refiere a agentes químicos y composiciones biológicas, tales como los que se describen en la presente, que son eficaces para exterminar, prevenir o controlar el crecimiento de plagas indeseadas tales como plantas, insectos, ratones, microorganismos, algas, hongos, bacterias y similares (tales como principios activos como pesticidas). La expresión también se puede aplicar a compuestos que actúan como adyuvantes para propiciar la absorción y el suministro de otros compuestos activos. La expresión también se puede aplicar a compuestos que controlan el crecimiento de plantas de forma deseada (p. ej., reguladores del crecimiento vegetal), a compuestos que imitan la respuesta natural de resistencia activada por vía sistémica presente en ciertas especies de plantas (p. ej., activadores vegetales) o a compuestos que reducen la respuesta fitotóxica a un herbicida (p. ej., protectores). Si hay más de uno presente, los principios activos agroquímicos estarán presentes de forma independiente en una cantidad que sea biológicamente eficaz cuando la composición se diluya, cuando proceda, en un volumen adecuado de un portador líquido, por ejemplo, agua, y se aplique al objetivo deseado, p. ej., el follaje de una planta o el emplazamiento de esta.

Los principios activos agroquímicos sensibles al agua son aquellos que son líquidos o sólidos a temperatura ambiente y que sufren una degradación mediada por el agua, tal como hidrólisis, oxidación, deshalogenación, escisión de enlaces, trasposición de Beckmann y otras formas de degradación, cuando se exponen al agua. Estos materiales comparten la característica común de que en algunas ocasiones no resulta factible suspenderlos o disolverlos en agua y obtener formulaciones que sean estables a largo plazo.



Según se emplea en la presente, el término "degradación" se refiere a la pérdida del principio activo, es decir, el agente agroquímico hidrosoluble, dispersable en agua o sensible al agua, como resultado de ponerlo en contacto con el agua. La degradación se puede determinar simplemente midiendo la cantidad de principio activo presente antes y después de ponerlo en contacto con el agua.

5 Los ejemplos de principios agrícolamente activos hidrosolubles, dispersables en agua o sensibles al agua adecuados para ser distribuidos en la fase sólida dispersada de acuerdo con la presente divulgación incluyen, sin carácter limitante:

- azoxistrobina;
- teflutrina;
- 10 • S-metolaclor; y
- los insecticidas neonicotinoides tales como tiametoxam.

Además, los principios activos agroquímicos volátiles, tales como los que presentan una presión de vapor de al menos 1 Pa a temperatura ambiente, también se pueden atrapar convenientemente en la fase dispersada. Los ejemplos de estos principios activos incluyen nematocidas volátiles tales como bromuro de metilo, yoduro de metilo, cloropicrina y 1,3-dicloropropano.

En una realización, los principios activos opcionales en la fase continua pueden estar en el estado de una solución, una emulsión, una microemulsión, una microcápsula o una partícula o una partícula fina. En el contexto de la presente divulgación, una partícula fina es aquella que es sustancialmente más pequeña que las dimensiones de las partículas poliméricas sólidas de la fase dispersada, con lo que hay una pluralidad (al menos 10) de partículas de principio activo en cada partícula de la fase dispersada, mientras que una partícula no fina es aquella que es solo ligeramente más pequeña que las dimensiones de las partículas poliméricas sólidas de la fase dispersada, con lo que cada partícula polimérica contiene solo unas pocas partículas de principio activo.

Otros aspectos de la divulgación incluyen un método para prevenir o combatir la infestación de especies de plantas por parte de plagas y regular el crecimiento vegetal, diluyendo una cantidad de la composición de concentrado con un portador líquido adecuado, tal como agua o un fertilizante líquido, y aplicándola a la planta, árbol, animal o emplazamiento según se desee. Las formulaciones de la presente divulgación 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.

Las composiciones líquidas de concentrados en dispersión se pueden almacenar convenientemente en un envase, desde el cual se vierten o bombean, o en el que se añade un portador líquido antes de su aplicación.

Las ventajas de las composiciones líquidas de concentrados en dispersión de la presente divulgación incluyen: estabilidad al almacenarlas durante periodos prolongados, por ejemplo, 6 meses o más a temperatura ambiente; se pueden combinar convenientemente múltiples agentes agroquímicos de diferentes estados físicos en dispersiones de partículas sólidas compatibles entre sí; los perfiles de liberación de los agentes agroquímicos se pueden controlar de forma flexible e independiente; se consigue que la manipulación para preparar las mezclas de aplicación sea sencilla para los usuarios porque la dilución se realiza con agua u otro portador líquido; una menor degradación de los principios activos sensibles al agua; una menor sedimentación de la suspensión durante el almacenamiento o durante la dilución; las composiciones se pueden volver a suspender o dispersar fácilmente tan solo con poca agitación y no tienen tendencia a coalescer cuando la dilución para preparar las mezclas de aplicación se realiza con soluciones de fertilizantes.

La tasa de aplicación de la composición de la divulgación dependerá de una serie de factores, que incluyen, por ejemplo, los principios activos seleccionados para el uso, la identidad de la plaga que se ha de controlar o de las plantas cuyo crecimiento se ha de inhibir y de las formulaciones seleccionadas para el uso y de si el compuesto se ha de aplicar al follaje, al suelo, por absorción a través de las raíces o por quimigación. Sin embargo, como guía general, es adecuada una tasa de aplicación de 1 a 2000 g de principio activo por hectárea, en particular de 2 a 500 g de principio activo por hectárea.

En una realización, las tasas adecuadas para los principios activos agroquímicos empleados en las composiciones divulgadas son comparables a las tasas existentes indicadas en las etiquetas de los productos actuales para los productos que contienen dichos principios activos. Por ejemplo, la azoxistrobina de la marca Quadris® se puede aplicar con una tasa de 112 g a 224 g de p.a./hectárea y la premezcla de azoxistrobina (75 g/litro) / propiconazol (125 g/litro) de la marca Quilt™ se puede aplicar con una tasa de 0.75 a 1.5 litros/ha.

En una realización divulgada, puede haber otro componente presente para controlar el pH del agua empleada para diluir la composición antes de su uso.

Si hay un material activo agroquímico sólido presente, el principio activo sólido se podrá moler hasta obtener el tamaño de partícula deseado antes de dispersarlo en la resina polimerizable (monómeros, oligómeros y/o prepolímeros, etc.) que formará las partículas de matriz polimérica. El sólido se puede moler en un estado seco empleando un molino de aire u otro equipo adecuado, según proceda, para obtener al tamaño de partícula deseado.

5 El tamaño de partícula puede ser un tamaño medio de partícula de aproximadamente 0.2 a aproximadamente 20 micras, convenientemente de aproximadamente 0.2 a aproximadamente 15 micras, más convenientemente de aproximadamente 0.2 a aproximadamente 10 micras.

Según se emplea en la presente, la expresión "cantidad agroquímicamente eficaz" se refiere a la cantidad de un compuesto activo agroquímico que controla o modifica las plagas objetivo ejerciendo un efecto negativo sobre estas o que regula el crecimiento vegetal (RCV). Por ejemplo, en el caso de los herbicidas, una "cantidad eficaz como herbicida" es aquella cantidad de herbicida suficiente para controlar o modificar el crecimiento vegetal. Los efectos de control o modificación incluyen todas las desviaciones del desarrollo natural, por ejemplo, exterminación, retraso, quema de hojas, albinismo, enanismo y similares. El término "plantas" se refiere a todas las partes físicas de una planta, que incluyen semillas, plántulas, briznas, raíces, tubérculos, tallos, espigas, follaje y frutos. En el caso de los fungicidas, la expresión "fungicida" se referirá a un material que extermina o que inhibe materialmente el crecimiento, la proliferación, la división, la reproducción o la propagación de los hongos. Según se emplea en la presente, la expresión "cantidad eficaz como fungicida" o "cantidad eficaz para controlar o reducir los hongos" en relación con el compuesto fungicida es la cantidad que exterminará o que inhibirá materialmente el crecimiento, la proliferación, la división, la reproducción o la propagación de un número significativo de hongos. Según se emplean en la presente, los términos "insecticida", "nematicida" o "acaricida" se referirán a un material que extermina o que inhibe materialmente el crecimiento, la proliferación, la reproducción o la propagación de insectos, nematodos o acáridos, respectivamente. Una "cantidad eficaz" del insecticida, nematicida o acaricida es aquella cantidad que exterminará o que inhibirá materialmente el crecimiento, la proliferación, la reproducción o la propagación de un número significativo de insectos, nematodos o acáridos.

25 En un aspecto, según se emplea en la presente, la expresión "que regula el crecimiento (vegetal)", "regulador del crecimiento vegetal", "RCV", "que regula" o "regulación" incluye las siguientes respuestas de las plantas: inhibición de la elongación celular, por ejemplo, reducción de la altura del tallo y la distancia internodal, con lo que se fortalece la pared del tallo y de este modo se aumenta la resistencia al encorvamiento; crecimiento compacto en plantas ornamentales para la producción económica de plantas de mejor calidad; estimulación de la obtención de mejores frutos; aumento del número de ovarios con el fin de incrementar el rendimiento; estimulación de la senescencia de la formación de tejido, lo que permite que el fruto se desprenda de la planta; defoliación de arbustos y árboles ornamentales y de vivero para pedidos por correo en otoño; defoliación de árboles para interrumpir cadenas parásitas de infección; aceleración del proceso de maduración, con el fin de programar la cosecha mediante la reducción de la cosecha a una o dos recolecciones y la interrupción de la cadena alimentaria para insectos nocivos.

35 En otro aspecto, la expresión "que regula el crecimiento (vegetal)", "regulador del crecimiento vegetal", "RCV", "que regula" o "regulación" también incluye el uso de una composición según se define de acuerdo con la presente divulgación para incrementar el rendimiento y/o mejorar la fortaleza de una planta agrícola. De acuerdo con una realización divulgada, las composiciones inventivas 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 el fin de proporcionar un nivel deseado de actividad pesticida para una composición de la divulgación 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, las condiciones meteorológicas y de crecimiento, así como también la actividad de los principios activos agroquímicos y cualesquiera restricciones aplicables de las tasas indicadas en la etiqueta.

La presente divulgación también se refiere a dispersiones en las que la fase líquida continua comprende opcionalmente al menos un principio agroquímicamente activo (por ejemplo, en un estado seleccionado entre una solución o una dispersión tal como una emulsión, una microemulsión o una suspensión de microcápsulas o partículas finas).

Otro aspecto de la divulgación se refiere a una composición acuosa diluida de pulverización para combatir plagas o regular el crecimiento de las plantas en un emplazamiento, 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 principios activos en la composición de pulverización;

(b) al menos una fase sólida dispersada que comprende partículas de polímero epoxi, donde las partículas contienen al menos un principio activo agroquímico distribuido en ellas; y la dispersión no es una dispersión de Pickering; y

(c) opcionalmente, al menos un principio activo agroquímico dispersado, disuelto, suspendido, microemulsionado o emulsionado en el portador líquido.

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

5 (a) una fase acuosa continua que comprende un disolvente portador con un punto de inflamación superior a 55 °C en una cantidad suficiente para obtener la concentración final deseada de cada uno de los principios activos en la composición de ULV;

(b) al menos una fase sólida dispersada que comprende partículas de polímero epoxi, donde las partículas contienen al menos un principio activo agroquímico distribuido en ellas; y la dispersión no es una dispersión de Pickering.

10 La divulgación también se refiere 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 las plantas, las partes de las plantas o el emplazamiento de estas, con una composición de concentrado que comprende:

15 (a) una fase líquida continua, que comprende opcionalmente al menos un principio activo agroquímico (en un estado seleccionado entre una solución o una dispersión tal como una emulsión, una microemulsión o una suspensión de microcápsulas o partículas finas);

(b) al menos una fase sólida dispersada que comprende partículas de polímero epoxi, donde las partículas contienen al menos un principio activo agroquímico distribuido en ellas; y la dispersión no es una dispersión de Pickering; o

20 2) diluir dicha composición de concentrado, cuando proceda, en un portador adecuado, tal como agua, un fertilizante líquido o un disolvente portador con un punto de inflamación superior a 55 °C, en una cantidad suficiente para obtener la concentración final deseada de cada uno de los principios activos agroquímicos; y a continuación tratar el área deseada, tal como las plantas, las partes de las plantas o el emplazamiento de estas, con la composición diluida de pulverización o de ULV.

25 El término "plantas" se refiere a todas las partes físicas de una planta, que incluyen semillas, plántulas, briznas, raíces, tubérculos, tallos, flores, espigas, follaje y frutos. El término "emplazamiento" se refiere a donde la planta está creciendo o se espera que crezca.

30 La composición de acuerdo con la divulgación es adecuada para todos los métodos de aplicación empleados convencionalmente en agricultura, p. ej., aplicación antes de que la planta emerja, aplicación después de que la planta emerja, después de la cosecha y recubrimiento de semillas. Las composiciones de acuerdo con la divulgación son adecuadas para aplicaciones en áreas de cultivo antes o después de que la planta emerja.

35 Las composiciones de acuerdo con la divulgación 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, soja, remolacha azucarera, frutas, bayas, frutos secos, hortalizas, flores, árboles, arbustos y césped. Los componentes empleados en la composición de la divulgación se pueden aplicar de varios modos, conocidos por los expertos en la técnica, en varias 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.

40 Se debe sobreentender que el término "cultivos" también incluye 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 ha sido modificado para que sea tolerante a imidazolinonas, p. ej., imazamox, mediante métodos convencionales de cultivo selectivo es la colza de verano Clearfield® (canola). Los ejemplos de cultivos que han sido modificados para que sean tolerantes a herbicidas mediante métodos de ingeniería genética incluyen, p. ej., las variedades de maíz resistentes a glifosato y glufosinato, comercializadas con los nombres comerciales  
45 RoundupReady® y LibertyLink®.

50 Se debe sobreentender que el término "cultivos" también incluye aquellos cultivos que han sido modificados para que sean resistentes a insectos perjudiciales mediante métodos de ingeniería genética, por ejemplo, maíz Bt (resistente al gusano barrenador del maíz europeo), algodón Bt (resistente al gorgojo del algodón) y también papas Bt (resistentes al escarabajo de Colorado). Algunos ejemplos de maíz Bt son los híbridos de maíz Bt 176 de NK® (Syngenta Seeds). La toxina Bt es una proteína que es producida de forma natural por la bacteria de la tierra *Bacillus thuringiensis*. 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 se describen ejemplos de toxinas o plantas transgénicas capaces de sintetizar tales toxinas. Algunos ejemplos de plantas transgénicas que comprenden uno o más genes que codifican una resistencia insecticida y expresan una o más toxinas son KnockOut® (maíz), Yield Gard® (maíz), NuCOTIN33B® (algodón), Bollgard®  
55 (algodón), NewLeaf® (papas), NatureGard® y Protexcta®. Los cultivos de plantas o el material de las semillas de

estas pueden ser ambos resistentes a herbicidas y, al mismo tiempo, resistentes a insectos que se alimentan de ellos (eventos transgénicos "combinados"). Por ejemplo, la semilla puede ser capaz de expresar una proteína Cry3 insecticida y a la vez ser tolerante al glifosato.

5 Se debe sobreentender que el término "cultivos" también incluye aquellos cultivos que se obtienen mediante métodos convencionales de cultivo selectivo o ingeniería genética y que contienen los denominados rasgos externos (p. ej., una estabilidad de almacenamiento mejorada, mayor valor nutritivo y mejor sabor).

Otras plantas útiles incluyen pasto, por ejemplo, en campos de golf, praderas, parques y arcenes, o cultivadas comercialmente para el césped, y plantas ornamentales tales como flores o arbustos.

10 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.

15 Puede haber otros principios activos, tales como herbicidas, reguladores del crecimiento vegetal, alguicidas, fungicidas, bactericidas, viricidas, insecticidas, acaricidas, nematocidas o molusquicidas, presentes en las formulaciones de la presente divulgación o se pueden añadir como sustancias que acompañan a la mezcla de tanque con las formulaciones.

20 Las composiciones de la divulgación pueden comprender además otros aditivos inertes. Estos aditivos incluyen espesantes, potenciadores del flujo, dispersantes, emulsionantes, agentes humectantes, agentes antiespumantes, biocidas, lubricantes, rellenos, agentes para controlar el flujo, potenciadores de la deposición, adyuvantes, retardadores de la evaporación, agentes para la protección frente a la congelación, agentes odoríferos que atraen a los insectos, agentes protectores de UV, fragancias y similares. El espesante puede ser un compuesto que sea soluble o capaz de hincharse en agua tal como, por ejemplo, polisacáridos de xantanos (p. ej., heteropolisacáridos aniónicos tales como RHODOPOL® 23 (goma xantana)(Rhodia, Cranbury, NJ)), alginatos, gomas guar o celulosas; macromoléculas sintéticas tales como 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. Los agentes antiespumantes representativos son polidialquilsiloxanos, en particular polidimetilsiloxanos, ésteres fluoroalifáticos o ácidos perfluoroalquilsiloxanos/perfluoroalquilsiloxanos o las sales de estos y mezclas de estos. Los antiespumantes adecuados son los polidimetilsiloxanos tales como el antiespumante A, antiespumante B o antiespumante MSA de Dow Corning®. Los biocidas representativos incluyen la 1,2-bencisotiazolin-3-ona, que se puede adquirir como PROXEL® GXL (Arch Chemicals).

30

Las composiciones de la divulgación se pueden mezclar con fertilizantes y seguir conservando su estabilidad.

35 Las composiciones de la divulgación se pueden emplear en métodos agrícolas convencionales. Por ejemplo, las composiciones de la divulgación se pueden mezclar con agua y/o fertilizantes y se pueden aplicar antes o después de que emerjan las plantas a los emplazamientos deseados con cualquier medio tal como tanques de pulverización desde aeroplanos, equipo de irrigación, equipo de pulverización por inyección directa, pulverizador de mochila con depósito, cubas para sumergir el ganado, equipo agrícola empleado en pulverización terrestre (p. ej., pulverizadores a presión, pulverizadores manuales) y similares. El emplazamiento deseado puede ser el suelo, plantas y similares.

40 La presente divulgación se refiere a métodos para producir partículas poliméricas de la fase dispersada que contienen agentes químicos, que se describen de forma que los agentes químicos sean principios activos agrícolas. Cada método da como resultado una fase dispersada que comprende una matriz polimérica sólida con al menos un principio agrícolamente activo distribuido en ella, opcionalmente un agente químico móvil no reticulable tal que la extracción de este agente químico a partir de la fase dispersada hace que esta se vuelva porosa, de manera que el o los principios activos agroquímicos puedan salir por difusión de la fase dispersada, opcionalmente una matriz polimérica con grupos hidrófilos que se hidratan al exponerlos al agua y hacen que la matriz se vuelva permeable, de manera que el o los principios activos agroquímicos puedan salir por difusión de la fase dispersada, y opcionalmente un mineral no poroso que hace que la fase dispersada sea más impermeable al o a los principios activos agroquímicos; donde la dispersión no es una dispersión de Pickering.

45

Con respecto a una fase continua no acuosa:

50 El método de la invención comprende los siguientes pasos:

a. preparar un concentrado en dispersión disolviendo o suspendiendo al menos un principio agroquímicamente activo en una mezcla líquida curable no acuosa que comprende al menos una resina reticulable adecuada (que comprende monómeros, oligómeros, prepolímeros o mezclas de estos), donde opcionalmente la resina contiene grupos hidrófilos, opcionalmente un endurecedor, catalizador o iniciador adecuado, y uno o más componentes opcionales seleccionados entre minerales particulados no porosos como barrera de difusión y/o agentes químicos móviles no reticulables;

55

b. emulsionar dicho concentrado en dispersión en un líquido no acuoso que contiene dispersantes y/o surfactantes para obtener un tamaño de microgota de 0.1 a 200 micras, no conteniendo dicho líquido ningún sólido coloidal como estabilizante de la emulsión (Pickering), y, opcionalmente, cierto endurecedor, catalizador o iniciadores adecuados capaces de difundirse hacia las microgotas de la resina no curada dispersada; y

5 c. realizar la reticulación o curado de la mezcla de resina reticulable para producir partículas poliméricas de resina termoestable curada.

En una realización, el concentrado en dispersión se prepara mediante los siguientes pasos:

10 a. disolver o suspender al menos un principio activo agroquímico en una primera mezcla líquida no acuosa (premezcla) que comprende al menos una resina polimerizable o curable adecuada (que comprende monómeros, oligómeros, prepolímeros o mezclas de estos), opcionalmente un endurecedor, catalizador o iniciador adecuado, y uno o más componentes opcionales seleccionados entre minerales particulados no porosos (como barrera de difusión) y/o agentes químicos móviles no reticulables;

15 b. emulsionar dicha solución o suspensión en un segundo líquido no acuoso para obtener un tamaño medio de microgota de 0.1 a 200 micras, donde dicho líquido contiene dispersantes y/o surfactantes, y no contiene ningún sólido coloidal como estabilizante de la emulsión (Pickering), y, opcionalmente, cierto endurecedor, catalizador o iniciadores adecuados capaces de difundirse hacia las microgotas de la resina no curada o no polimerizada dispersada; y

20 c. realizar la reticulación, curado o polimerización de la mezcla de resina para producir partículas poliméricas de resina termoestable curada o termoplástica polimerizada que contienen al menos un principio activo agrícola distribuido en ellas y que, después del curado, se dispersan en el segundo líquido no acuoso.

d. A la formulación resultante, se pueden añadir opcionalmente mejoras adicionales tales como surfactantes o modificadores reológicos adicionales y similares, para mejorar sus propiedades físicas o de dilución.

25 En una realización, el concentrado en dispersión se prepara añadiendo el endurecedor a través de la fase continua, después de formar la emulsión, con lo que la premezcla de la fase dispersada no se puede curar. Como alternativa, se puede emplear en el concentrado en dispersión un primer endurecedor que reaccione muy lentamente y a continuación se puede añadir a través de la fase continua un segundo endurecedor, acelerador o catalizador de curado rápido. Estos segundos agentes se añaden a la fase continua después de emulsionar la fase dispersada, por lo tanto, se deben seleccionar para que sean miscibles en la fase continua. Los endurecedores miscibles en aceites de curado rápido incluyen dietilaminopropilamina, dimetilaminopropilamina, ATCA (3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina). También se pueden emplear mezclas de endurecedores para obtener flexibilidad extra.

30 En una realización, el concentrado en dispersión se prepara añadiendo una premezcla de la fase dispersada a una premezcla de la fase continua, donde:

35 1) la premezcla de la fase dispersada se prepara mezclando con una mezcladora de alto cizallamiento: al menos un principio agrícolamente activo, al menos un monómero, oligómero o prepolímero de resina polimerizable o curable adecuado o mezclas de estos, un endurecedor, catalizador o iniciador adecuado, un agente químico móvil no reticulable opcional y un mineral no poroso particulado opcional como barrera de difusión;

2) la premezcla de la fase continua se prepara mezclando con una mezcladora de bajo cizallamiento: un líquido no acuoso con un estabilizante de la emulsión [tal como un dispersante o surfactante] que no sea un sólido coloidal.

40 Las mezclas resultantes de la premezcla de la fase dispersada y la premezcla de la fase continua se agitan en condiciones de alto cizallamiento durante un tiempo adecuado y se calientan o se exponen a luz u otras condiciones de radiación electromagnética (UV, microondas), según proceda, para polimerizar la fase dispersada.

En una realización, la mezcla de la premezcla de la fase dispersada y la premezcla de la fase continua se agita en condiciones de alto cizallamiento durante de 5 a 10 minutos y se calienta a una temperatura comprendida entre aproximadamente 30 y 120°C durante de aproximadamente 0.1 a 10 horas para llevar a cabo la reacción de curado.

45 Con respecto a una fase continua acuosa:

El método comprende los siguientes pasos:

50 1. emulsionar dicho concentrado en dispersión en un líquido acuoso para obtener un tamaño medio de microgota de 0.1 a 200 micras, donde dicho líquido contiene dispersantes y/o surfactantes, y no contiene ningún sólido coloidal como estabilizante de la emulsión (Pickering), y, opcionalmente, cierto endurecedor, catalizador o iniciador adecuado capaz de difundirse hacia las microgotas de la resina no curada dispersada; y

2. realizar la reticulación o curado de la mezcla de resina reticulable para producir partículas poliméricas termoestables curadas.

En una realización, el concentrado en dispersión se prepara mediante los siguientes pasos:

- a. disolver o suspender al menos un principio agroquímicamente activo en una mezcla líquida no acuosa (premezcla) que comprende al menos una resina polimerizable o curable adecuada (que comprende monómeros, oligómeros, prepolímeros o mezclas de estos), opcionalmente un endurecedor, catalizador o iniciador adecuado, y uno o más componentes opcionales seleccionados entre minerales particulados no porosos (como barrera de difusión) y/o agentes químicos móviles no reticulables;
  - b. emulsionar dicha solución o suspensión en un líquido acuoso para obtener un tamaño medio de microgota de 0.1 a 200 micras, donde dicho líquido contiene dispersantes y/o surfactantes, y no contiene ningún sólido coloidal como estabilizante de la emulsión (Pickering), y, opcionalmente, cierto endurecedor, catalizador o iniciadores adecuados capaces de difundirse hacia las microgotas de la resina no curada o no polimerizada dispersada; y
  - c. realizar la reticulación, curado o polimerización de la mezcla de resina para producir partículas poliméricas de resina termoestable curada o termoplástica polimerizada que contienen al menos un principio agrícola activo distribuido en ellas y al menos un material sólido coloidal en sus superficies y que, después del curado, se dispersan en el líquido acuoso.
- 15 A la formulación resultante, se pueden añadir opcionalmente ingredientes adicionales tales como surfactantes o modificadores reológicos adicionales y similares, para mejorar sus propiedades físicas o de dilución.

En una realización, el concentrado en dispersión se prepara añadiendo el endurecedor a través de la fase continua, después de formar la emulsión, con lo que la premezcla de la fase dispersada no se puede curar. Como alternativa, se puede emplear en el concentrado en dispersión un primer endurecedor que reaccione muy lentamente y a continuación se puede añadir a través de la fase continua un segundo endurecedor, acelerador o catalizador de curado rápido. Estos segundos agentes se añaden a la fase continua después de emulsionar la fase dispersada, por lo tanto, se deben seleccionar para que sean miscibles en la fase continua. Los endurecedores miscibles en agua de curado rápido adecuados incluyen dietilentriamina, trietilentetramina, xilendiamina, polietilenglicoldiamina y polioxipropilendiamina. También se pueden emplear mezclas de endurecedores para obtener flexibilidad extra.

25 Las mezclas resultantes de la premezcla de la fase dispersada y la premezcla de la fase continua se agitan en condiciones de alto cizallamiento durante un tiempo adecuado para formar una emulsión y a continuación se calientan o se exponen a luz u otras condiciones de radiación electromagnética (UV, microondas), según proceda, para polimerizar la fase dispersada. La velocidad de cizallamiento y la duración de la emulsificación pueden ser determinadas fácilmente por un experto en la técnica, guiándose por las siguientes observaciones: si la velocidad de cizallamiento es demasiado baja, la emulsión y las partículas resultantes de matriz polimérica serán relativamente gruesas y podrían ser más grandes de lo deseado; si la velocidad de cizallamiento es, en cambio, demasiado elevada o de una duración demasiado larga, el coloide estabilizante de la emulsión se acabará volviendo tan escaso en la fase continua que cualquier superficie interfacial nueva entre la fase dispersada y la fase continua quedará de hecho desprotegida, y en este punto tendrá lugar una coalescencia o heterofloculación rápida de la fase dispersada y en la práctica se perderá la emulsión.

En una realización, la mezcla de la premezcla de la fase dispersada y la premezcla de la fase continua se agita en condiciones de alto cizallamiento durante de 5 a 10 minutos y se calienta a una temperatura comprendida entre aproximadamente 30 y 120°C durante de aproximadamente 0.1 a 10 horas para llevar a cabo la reacción de curado.

40 Con relación al término "polímero epoxi", este se refiere a cualquier polímero que comprenda un polímero curado preparado a partir de una resina epoxi polimerizable hecha a partir de un monómero basado en epoxi y también incluye copolímeros con polímeros no basados en epoxi. Todos los monómeros o prepolímeros de tipo di- y poliepóxido habituales o mezclas de estos son resinas epoxi adecuadas para llevar a la práctica esta divulgación. En una realización, las resinas epoxi adecuadas son aquellas que son líquidas a temperatura ambiente. Los di- y poliepóxidos pueden ser compuestos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. Algunos ejemplos típicos de estos compuestos son los éteres diglicídlicos de bisfenol A, glicerol o resorcinol, los éteres glicídlicos y β-metilglicídlicos de dioles o polioles alifáticos o cicloalifáticos, incluidos los de bifenol A hidrogenado, etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, dietilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol, glicerol, trimetilolpropano o 1,4-dimetilolciclohexano o de 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, los éteres glicídlicos de di- y polifenoles, habitualmente resorcinol, 4,4'-dihidroxi-difenilmetano, 4,4'-dihidroxi-difenil-2,2-propano, novolacs y 1,1,2,2-tetrakis(4-hidroxifenil)etano. Otros ejemplos son los compuestos N-glicídlicos, incluidos los compuestos diglicídlicos de etilenurea, 1,3-propilenurea o 5-dimetilhidantoína o de 4,4'-metileno-5,5'-tetrametildihidantoína, o aquellos tales como isocianurato de triglicídilo o epóxidos biodegradables/bioderivados (tales como los basados en aceites vegetales o basados en lignina).

55 Otros compuestos glicídlicos de importancia técnica son los ésteres glicídlicos de ácidos carboxílicos, especialmente ácidos di- y policarboxílicos. Algunos ejemplos típicos son los ésteres glicídlicos del ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido tetra- y hexahidroftálico, ácido isoftálico o ácido trimelítico o de ácidos grasos parcialmente polimerizados, p. ej., dimerizados.

Algunos ejemplos de poliepóxidos que difieren de los compuestos glicidílicos son los diepóxidos de vinilciclohexeno y dicitopentadieno, 3-(3',4'-epoxiciclohexil)-8,9-epoxi-2,4-dioxaspiro[5.5]undecano, el éster 3',4'-epoxiciclohexilmetílico del ácido 3,4-epoxiciclohexanocarboxílico, diepóxido de butadieno o diepóxido de isopreno, derivados linoleicos epoxidados o polibutadieno epoxidado.

- 5 Otras resinas epoxi adecuadas son éteres diglicidílicos o éteres diglicidílicos avanzados de fenoles dihidrúcos o alcoholes alifáticos dihidrúcos de 2 a 4 átomos de carbono, preferentemente los éteres diglicidílicos o éteres diglicidílicos avanzados de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano y bis(4-hidroxifenil)metano o una mezcla de estas resinas epoxi.

- 10 Los endurecedores de resina epoxi adecuados para llevar a la práctica esta invención se corresponden con la reivindicación 6, y pueden ser cualquier endurecedor de resina epoxi adecuado, que se selecciona habitualmente entre aminas primarias y secundarias y sus aductos, cianamida, dicianodiamida, ácidos policarboxílicos, anhídridos de ácidos policarboxílicos, poliaminas, poliamidas, polisulfuros, mercaptanos, poliaminoamidas, poliaductos de aminas y poliepóxidos y polioles.

- 15 Se pueden emplear varios compuestos de tipo amina (mono-, di- o poliaminas) como endurecedores, tales como aminas alifáticas (dietilentriamina, polixopropilentiaina, etc.), aminas cicloalifáticas (isoforondiamina, aminoetilpiperazina o diaminociclohexano, etc.) o aminas aromáticas (diaminodifenilmetano, xilendiamina, fenilendiamina, etc.). Las aminas primarias y secundarias en general pueden actuar como agentes endurecedores, mientras que las aminas terciarias generalmente actúan como catalizadores.

- 20 Aunque los endurecedores de epoxi son habitualmente aminas, existen otras opciones y estas proporcionarán flexibilidad extra a la hora de albergar agentes químicos que puedan ser inestables o solubles en presencia de una amina, o permitirán que se pueda obtener un intervalo más amplio de velocidades de curado.

Por ejemplo, otros endurecedores adecuados son anhídridos de ácidos policarboxílicos, habitualmente anhídrido ftálico, anhídrido náutico, anhídrido metilnáutico, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido metilhexahidroftálico y, además, anhídrido tetrahidroftálico y anhídrido hexahidroftálico.

- 25 Se pueden emplear opcionalmente catalizadores adecuados, tales como aminas terciarias, trifluoruro de boro - monoetilamina, imidazoles, dicianodiamidas, para acelerar la reacción de curado del epoxi.

- 30 En el proceso de emulsificación, las condiciones se seleccionan de manera tal que se obtenga el tamaño de partícula deseado de la fase dispersada, que está comprendido preferentemente entre 0.1 y 200 micras, especialmente entre 1 y 80 micras. Esto se consigue dispersando la premezcla de la fase dispersada en el líquido de la fase continua empleando una mezcladora de alto cizallamiento adecuada tal como Ultraturax®. El líquido de la fase continua puede contener un surfactante o, más preferentemente, un dispersante, que estabiliza las microgotas emulsionadas de la fase dispersada. Los ejemplos de dispersantes adecuados son poli(vinilpirrolidona/alquilo), poli(vinilpirrolidona/acetato de vinilo), poli(étermetil vinílico/ácido maleico), copolímeros en bloque de óxido de polietileno/óxido de polipropileno, alcoholes polivinílicos, copolímero de sulfonato de naftaleno-formaldehído.

- 35 El tipo y la cantidad de surfactante se selecciona para que proporcione una estabilidad física aceptable de la composición durante el proceso de curado o polimerización. 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, se puede verificar la capacidad del surfactante para estabilizar la composición preparando una muestra de prueba con el surfactante y se puede confirmar que la emulsión de microgotas es estable y no exhibe coalescencia. La coalescencia se pone de manifiesto mediante la formación de microgotas grandes que se pueden observar a simple vista y, en última instancia, mediante la formación de una capa de monómeros líquidos, polímero fundido o solución polimérica en la formulación. La estabilidad física de la composición durante el curado o la polimerización es aceptable si no se observa coalescencia significativa y las partículas poliméricas sólidas están presentes como una dispersión fina.

- 45 La liberación controlada de los principios activos agroquímicos también es importante para evitar el antagonismo entre principios activos cuando, por ejemplo, el modo de acción de un agente químico dificulta la absorción o la acción de un segundo principio activo. Una formulación tal como la de la presente divulgación, que lentifica el suministro de un principio activo, puede conseguir evitar el antagonismo biológico.

- 50 Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente algunos de los aspectos de la divulgación, 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.

#### Ejemplos 1-4

- 55 Las Tablas 1-4 a continuación proporcionan los ingredientes para los Ejemplos 1-4, respectivamente. Para cada uno de los ejemplos, la preparación y la caracterización de la formulación se realizaron siguiendo procedimientos similares:

A. Materiales

La "resina epoxi 635" (81% de éter diglicídico de bisfenol A, 19% de éter alquilglicídico, fabricada por Reichhold, distribuida por US Composites) y el "endurecedor de epoxi 556" (46.5% de poli(oxipropileno)diamina, 34% de nonilfenol, 12.5% de polímero de 4,4'-(1-metiletilideno)bisfenol con (clorometil)oxirano y 1-piperazinetanamina, 7% de 1-piperazinetanamina, fabricado por Reichhold Inc., distribuido por US Composites) se adquirieron de US Composites (FL, EE. UU.). El éter diglicídico de resorcinol se adquirió de Sigma-Aldrich, y se fundió a 60 °C antes de utilizarlo. Jeffamine D230 (poli(oxipropileno)diamina) fue suministrada por Huntsman Inc. (TX, EE. UU.). Isopar V (destilado (de petróleo) medio hidrotratado o hidrocarburo isoparafínico) se adquirió de ExxonMobil (TX, EE. UU.). Agrimer AL10LC (copolímero de vinilpirrolidona/buteno) y Agrimer AL30 (copolímero de vinilpirrolidona/buteno) fueron suministrados por ISP (International Specialty Products, NJ, EE. UU.) Soprophor TS10 (tristirilfenol etoxilado) se adquirió de Rhodia. Toximul 8320 (copolímero en bloque de óxido de etileno butilado y óxido de propileno) se adquirió de Stepan (IL, EE. UU.). Se empleó Pregel (goma xantana al 2% en agua) en formulaciones acuosas como modificador reológico.

B. Preparación de la formulación

La fase dispersada, según se define en las Tablas 1-4 más adelante, se premezcló con una mezcladora de bajo cizallamiento (p. ej., mezcladora Cowles®) para obtener una mezcla uniforme. La fase continua (que incluye un dispersante/surfactante), según se define en las Tablas 1-4 más adelante, se premezcló con una mezcladora de bajo cizallamiento. La fase dispersada premezclada se añadió a la premezcla de la fase continua, y la composición resultante se mezcló con una mezcladora de alto cizallamiento (p. ej., Ultra Turrax® a 7000-12000 rpm) durante 5-10 minutos para obtener una formulación coloidal uniforme. Con el fin de acelerar la reacción de curado del epoxi, la formulación mezclada se calentó hasta aproximadamente 70 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 3 horas, a la vez que se agitaba suavemente la formulación para evitar la sedimentación.

C. Caracterización

La formulación final se examinó con un microscopio polarizado y se confirmó que todos los principios activos o la mayoría de ellos estaban atrapados en las partículas de matriz polimérica. El diámetro medio de partícula ponderado por volumen (D [v,0.5]) se determinó con un analizador de tamaños de partícula Malvern® y se presenta en las Tablas 1-4 para cada uno de los Ejemplos 1-4.

Tabla 1

	Ejemplo 1
Fase dispersada	9.3% de Tiametoxam molido al aire 18.5% de resina epoxi 635 9.3% de endurecedor de epoxi 556
Fase continua	61.7% de IsoparV 1.2% de Agrimer AL30
Tamaño medio de partícula D[v,0.5]	25 µm

La fase continua se calentó a 70°C y se agitó para disolver completamente el Agrimer AL30.

30 Tabla 2

	Ejemplo 2
Fase dispersada	7.9% de Azoxistrobina molida al aire 15.8% de éter diglicídico de resorcinol 7.9% de Jeffamine D230
Fase continua	65.8% de IsoparV 2.6% de Agrimer AL30
Tamaño medio de partícula D[v,0.5]	30 µm



## ES 2 687 461 T3

Tabla 3

	Ejemplo 3
Fase dispersada	19% de s-Metolaclor 12.7% de éter diglicídico de resorcinol 6.3% de Jeffamine D230
Fase continua	50.6% de agua 7.6% de Pregel (goma xantana al 2%) 0.8% de Soprophor TS10 3% de Toximul 8320
Tamaño medio de partícula D[v,0.5]	3 µm

Tabla 4

	Ejemplo 4
	19% de Teflutrina 13% de resina epoxi 635 6% de endurecedor de epoxi 556
Fase dispersada	
Fase continua	52% de agua 5% de Pregel (goma xantana al 2%) 5% de Agrimer AL10LC
Tamaño medio de partícula D[v,0.5]	5 µm

La teflutrina se fundió antes de utilizarla.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para producir un concentrado en dispersión que comprende agroquímicos, comprendiendo el método:
- 5 a. disolver o suspender al menos un principio agroquímicamente activo en una mezcla líquida curable no acuosa que comprende al menos una resina epoxi reticulable adecuada que se selecciona a partir de monómeros, oligómeros, prepolímeros y mezclas de estos;
- b. emulsionar dicho concentrado en dispersión en un segundo líquido que contiene dispersante o surfactante hasta un tamaño de microgota de desde 0.1 hasta 200 micras; y
- c. llevar a cabo la reticulación de la mezcla de resina epoxi para producir partículas poliméricas de resina epoxi termoestables curadas que tienen al menos un principio activo agrícola distribuido en ellas; y
- 10 donde dicha dispersión no es una dispersión de Pickering; y
- donde dicha dispersión comprende una fase líquida continua y una fase dispersada.
2. El método de la reivindicación 1, donde la resina epoxi comprende grupos hidrófilos.
3. El método de la reivindicación 1, donde la mezcla líquida curable no acuosa comprende además un endurecedor, catalizador o iniciador de resinas epoxi adecuado.
- 15 4. El método de la reivindicación 1, donde la mezcla líquida curable no acuosa comprende además uno o más componentes seleccionados a partir de minerales particulados no porosos como barrera de difusión y agentes químicos móviles no reticulables.
5. El método de la reivindicación 1, donde la fase líquida continua comprende además un segundo principio activo agroquímico.
- 20 6. El método de la reivindicación 1, donde las partículas poliméricas de resina epoxi son una matriz polimérica de resina epoxi curada preparada a partir del curado de una resina epoxi seleccionada entre monómeros di- y poliepóxido, prepolímeros o mezclas de estos con un endurecedor seleccionado entre aminas primarias y secundarias y sus aductos, cianamida, dicianodiamida, ácidos policarboxílicos, anhídridos de ácidos policarboxílicos, poliaminas, poliamidas, polisulfuros, mercaptanos, poliaminoamidas, poliaductos de aminas y poliepóxidos, polioles y
- 25 mezclas de estos.