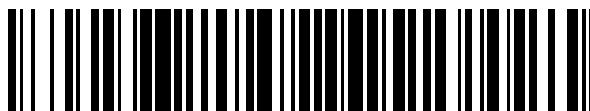


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 230**

51 Int. Cl.:

A01N 25/04 (2006.01)

A01N 43/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.10.2010 PCT/US2010/051282**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.04.2011 WO11044022**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2010 E 10763954 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2018 EP 2485586**

54 Título: **Emulsiones estables de aceite en agua**

30 Prioridad:

06.10.2009 US 248983 P

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

31.10.2018

73 Titular/es:

**DOW AGROSCIENCES LLC (100.0%)
9330 Zionsville Road
Indianapolis, IN 46268-1054, US**

72 Inventor/es:

**KEENEY, FRANKLIN y
LI, MEI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 688 230 T3

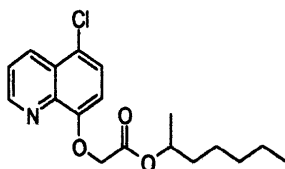
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

Emulsiones estables de aceite en agua

Esta invención se refiere a nuevas composiciones de emulsión de aceite en agua que previenen la formación de cristales y la maduración de Ostwald de cloquintocet mexil hidratado.

- 5 Los productos de formulación agrícola deben ser física y químicamente estables durante un período de tiempo específico para tener utilidad comercial. Existen muchas causas de inestabilidades de formulación, tales como inestabilidad de los ingredientes activos, separaciones de fases (maduración de Oswald, cristalización, sedimentaciones, separación de la emulsión, etc.) o factores ambientales (temperatura, humedad/hidratación, etc.).
- 10 En el mercado de actual de los productos agroquímicos, cada vez es más común desarrollar nuevas formulaciones que contengan múltiples ingredientes activos y sus disolventes, protectores y/o coadyuvantes requeridos, etc., a fin de lograr el espectro, la eficacia y la eficiencia de suministro óptimos, lo que en consecuencia hace que la estabilidad de la formulación sea cada vez más exigente. Por lo tanto, las tecnologías que pueden aislar, obstaculizar o eliminar, eficazmente reacciones adversas o interacciones entre ingredientes incompatibles son frecuentemente fundamentales para un producto satisfactorio.
- 15 Cloquintocet mexilo (CQC-M) es un compuesto de quinolina que tiene la siguiente estructura química. Funciona como un protector de herbicida al reducir los efectos



20 fitotóxicos del herbicida en los cultivos a los que se aplica. La preparación y acción de los protectores de quinolina se ha descrito en una serie de publicaciones tales como los documentos DE 2546845, US. 3.351.525, Chem. Abstr. 79 (1973) 53154r y EP 94 349.

25 El CQC-M se convertirá fácilmente en su forma de hidrato al entrar en contacto con agua como se describe en el documento WO 02/36566 A1. El hidrato de CQC-M a continuación procederá a precipitar en forma de agujas grandes que impiden la capacidad de pulverización y, posteriormente, su capacidad para funcionar como un protector de herbicidas. Debido a esta formación de hidrato no deseable, el CQC-M normalmente se formula como un producto concentrado emulsionable (EC) o dispersión oleosa (OD) donde se disuelve en un disolvente orgánico y de ese modo se aísla del contacto con agua o como formulaciones secas tales como un polvo mojable (WP) o gránulo dispersable en agua (WG). También se pueden incluir aditivos en estas formulaciones para inhibir la formación de hidratos de el CQC-M o el crecimiento de cristales tras la dilución de los productos concentrados o la dispersión de los gránulos en agua para aplicación por pulverización como se describe, por ejemplo, en los

30 documentos US 2008/0058209 A1 o US 2008/0032890 A1.

35 Debido a la creciente preocupación por el uso de disolventes orgánicos en formulaciones agrícolas debido a su coste, inflamabilidad, efectos adversos para la salud y su contribución a la contaminación ambiental, las formulaciones acuosas han visto incrementado su utilización. La emulsión de aceite en agua (EW) es una de las formulaciones acuosas más comunes utilizadas para muchos productos agrícolas, donde las gotitas de aceite estabilizadas por emulsionantes tensioactivos como una fase discreta se dispersan uniformemente en agua como una fase continua. Sin embargo, pueden existir muchos desafíos de estabilidad con estas formulaciones por ejemplo cuando la emulsión es físicamente inestable y se producen separaciones de fase o cuando los ingredientes solubles en aceite son incompatibles con los ingredientes en la fase acuosa. El CQC-M disuelto en la fase oleosa dispersa de una emulsión de aceite en agua presenta un desafío particular. La prevención del contacto de CQC-M con agua es necesaria para evitar la formación de hidratos de CQC-M, lo que conducirá a la formación de cristales, a la maduración de Ostwald y a la inestabilidad de la formulación. Esta invención proporciona una solución al problema de la preparación de formulaciones acuosas estables que contienen CQC-M.

40 El tema de la presente invención se define en las reivindicaciones 1 a 14 adjuntas. Las realizaciones descritas en la presente memoria que no están abarcadas por las reivindicaciones simplemente sirven para ilustrar el contexto técnico de la presente invención.

45

La presente invención se refiere a una emulsión de aceite en agua estable que comprende:

- a) una fase oleosa discontinua que comprende, con respecto a la emulsión de aceite en agua, de 200 g/L a 800 g/L de disolvente oleoso, de 1 g/L a 200 g/L de disolvente patrón de emulsión y de 1 g/L a 200 g/L de cloquintocet mexilo;

b) una fase acuosa continua que comprende, con respecto a la emulsión de aceite en agua, de 200 g/L a 700 g/L de agua;

c) un tensioactivo emulsionante que comprende, con respecto a la emulsión de aceite en agua, de 1 g/L a 100 g/L, seleccionado del grupo que consiste en

5 (1) una mezcla de 90% de trioleato de sorbitán con 20 unidades de óxido de etileno (PEG) y 10% de trioleato de sorbitán,

(2) un éter de polietilenglicol (10 unidades) de una mezcla de alcoholes C₁₁-C₁₃ y

(3) un copolímero de bloque EO-PO iniciado con alcohol n-butílico

10 d) un tensioactivo dispersante polimérico que comprende, con respecto a la emulsión de aceite en agua, de 1 g/L a 100 g/L seleccionado del grupo que consiste en

(1) una resina de alcohol polivinílico en donde el grado de hidrólisis es 86-89%

(2) un copolímero de bloque ABA que posee una porción hidrófila de poli(óxido de etileno) (PEG) y una porción hidrófoba de ácido 12-hidroxiesteárico

(3) un copolímero de injerto de metacrilato de metilo y

15 (4) una resina de poli(óxido de etileno) alquídica, y

e) opcionalmente, otros ingredientes de formulación inerte.

20 Otro aspecto de la presente invención se refiere a una composición herbicida que, además de la emulsión estable de aceite en agua, contiene un herbicida. De particular interés son las suspoemulsiones estables en las que se agrega un herbicida de baja solubilidad en agua y aceite como ingrediente activo dispersable a la fase acuosa continua de la emulsión de aceite en agua.

Esta invención proporciona una emulsión de aceite en agua estabilizada por una mezcla de tensioactivos y disolventes que dificultan o previenen interacciones adversas entre cloquintocet metilo disuelto en la fase oleosa discreta y el agua de la fase acuosa continua, que puede conducir a inestabilidades químicas o físicas de la composición.

25 La fase oleosa de una emulsión de aceite en agua contiene componentes, tales como disolventes, coadyuvantes u otros ingredientes deseables que son esencialmente inmiscibles en agua. En una emulsión típica de aceite en agua, la fase oleosa forma gotitas discretas estabilizadas por emulsionantes que se suspenden en una fase acuosa continua. Las interacciones o reacciones de los componentes en la fase oleosa con aquellas en la fase acuosa incluyen, pero no se limitan a, la hidrólisis de un componente en la fase oleosa, o la degradación de un componente en la fase oleosa que es causada por la presencia de otros componentes en la fase acuosa, o formación y crecimiento de cristales (maduración de Ostwald) en la fase acuosa de un componente originalmente en la fase oleosa debido a su solubilidad en agua relativamente alta o su capacidad para formar hidratos insolubles. El CQC-M es un componente de la fase oleosa que interactúa fácilmente con el agua para formar un hidrato cristalino insoluble que está sujeto a la maduración de Ostwald. Estos eventos pueden dar lugar a formulaciones que son inestables e inadecuadas para aplicaciones de pulverización agrícola. La emulsión estable de aceite en agua de la presente invención evita que esto ocurra.

La fase oleosa discontinua de la presente invención contiene un disolvente oleoso, un disolvente patrón de emulsión y CQC-M. Opcionalmente puede contener otros ingredientes de formulación solubles en aceite o ingredientes activos solubles en aceite.

40 Los disolventes oleosos incluyen, pero no se limitan a, una o más fracciones de petróleo o hidrocarburos tales como aceite mineral, queroseno, aceites parafínicos, fracciones mixtas de naftaleno y alquilnaftaleno, disolventes aromáticos, particularmente bencenos sustituidos con alquilo tales como fracciones de xileno o propilbenceno, y similares; dialquilamídicos de ácidos grasos, particularmente las dimetilamídicos de ácidos grasos tales como la dimetilamídico de ácido caprílico; aceites vegetales o de semillas tales como aceite de soja, aceite de colza, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de semilla de girasol, aceite de coco, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de linaza, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de tung y similares; ésteres de los aceites vegetales o de semillas mencionados anteriormente; hidrocarburos alifáticos y aromáticos clorados tales como 1,1,1-tricloroetano y clorobenceno; ésteres de derivados de glicol, tales como el éster de acetato de n-butil, etil o metil éter de dietilenglicol y el éster de acetato de metil éter de dipropilenglicol; cetonas tales como isoforona y trimetilciclohexanona (dihidroisoforona); y productos éster de acetato tales como acetato hexilo, o heptilo, y similares.

Los disolventes oleosos preferidos son fracciones de petróleo o hidrocarburos tales como aceite mineral, aceites parafínicos y disolventes aromáticos como xileno, fracciones de propilbenceno, fracciones de alquilnaftaleno y

similares, aceites vegetales o de semillas, ésteres de aceites vegetales o de semillas y mezclas de los mismos.

El disolvente oleoso comprende, con respecto a la emulsión de aceite en agua, de 200 g/L a 800 g/L, preferiblemente de 300 g/L a 700 g/L.

5 El disolvente patrón de emulsión se define como un disolvente orgánico inmisible en agua que añade estabilidad a las gotitas de la emulsión y es bien conocido por los expertos en la técnica. Este disolvente puede usarse solo o más comúnmente combinado con los disolventes oleosos descritos anteriormente. Los disolventes patrón de emulsión típicos son aceites vegetales o de semillas tales como aceite de soja, aceite de colza, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de semilla de girasol, aceite de coco, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de linaza, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de tung y similares; ésteres de los aceites vegetales o de semillas mencionados anteriormente; ésteres de monoalcoholes o polialcoholes dihidroxilados, trihidroxilados u otros polialcoholes inferiores (que contienen 4-6 grupos hidroxilo), tales como estearato de 2-etilhexilo, oleato de *n*-butilo, miristato de isopropilo, dioleato de propilenglicol, succinato de di-octilo, adipato de di-butilo, ftalato de di-octilo y similares; ésteres de ácidos mono, di y policarboxílicos y similares; homopolímeros o copolímeros de pequeño peso molecular de los siguientes, poliolefinas tales como polialeno, 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, policiclopentileno y policiclohexileno, poli(acrilatos de alquilo) y poli(acrilatos de arilo) y poli(metacrilatos de alquilo), incluyendo poli(metacrilatos de alquilo) y poli(metacrilatos de arilo), ésteres polidisustituidos tales como poli(itaconato de di-*n*-butilo) , y poli(fumarato de amilo), poliviniléteres tales como poli(butoxietileno) y poli(benciloxietileno), 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), policiclopentadieno y similares. Los ejemplos de copolímeros adecuados de pequeño peso molecular son copolímeros 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 copolímeros que contienen tres o más especies de monómeros diferentes en el mismo.

30 Los disolventes preferidos para patrones de emulsión son aceites vegetales o de semillas tales como aceite de soja, aceite de colza, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de semilla de girasol, aceite de coco, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de linaza, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de tung y similares; ésteres simples de los aceites naturalmente derivados mencionados anteriormente; homopolímeros de bajo peso molecular (<5000) de los siguientes, poliolefinas tales como polibutadieno, poliisopreno y poli(butadienos sustituidos) tales como poli(2-*t*-butil-1,3-butadieno), polietileno, polietileno clorado, polipropileno, polibuteno, poliisobuteno, policiclopentileno y policiclohexileno, poli(acrilatos de alquilo) y poli(acrilatos de arilo), poli(metacrilatos de alquilo) y poli(metacrilatos de arilo), ésteres polidisustituidos tales como poli(itaconato de di-*n*-butilo), y poli (amilfumarato), poliviniléteres tales como poli(butoxietileno) y poli(benciloxietileno), 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*-butilestireno, poli(estireno sustituido), poli(bifenil etileno), poli(1,3-ciclohexadieno), policiclopentadieno y similares; y copolímeros de bajo peso molecular (<5000) 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 copolímeros que contienen 3 o más especies de monómeros distintos y similares.

45 Los disolventes patrón de emulsión muy preferidos son poliisobuteno de bajo peso molecular (<1000), de los cuales Indipol H-15 es un ejemplo preferido, aceites vegetales o de semillas tales como aceite de soja, aceite de colza, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de semilla de girasol, aceite de coco, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de linaza, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de tung y similares; y ésteres C₁-C₅ de aceites vegetales o de semillas y similares.

50 El disolvente patrón de emulsión comprende, con respecto a la emulsión de aceite en agua, de 1 g/L a 200 g/L, preferiblemente de 10 g/L a 100 g/L.

55 La fase oleosa discontinua de la presente invención puede contener opcionalmente otros ingredientes de formulación solubles en aceite e ingredientes activos solubles en aceite. La fase oleosa discontinua puede contener tensioactivos dispersantes o emulsionantes solubles en aceite, coadyuvantes solubles en aceite y principios activos miscibles o solubles en aceite. Los ingredientes activos pueden incluir uno o más herbicidas, insecticidas o fungicidas, pero no se limitan a, plaguicidas de ésteres de carboxilato, fosfato o sulfato, incluyendo herbicidas de ácido benzoico tales como ésteres de dicamba, herbicidas de ácido fenoxialcanoicos tales como ésteres 2,4-D, MCPA o 2,4-DB, herbicidas de ácido ariloxifenoxipropiónicos tales como ésteres de clodinafop, cihalofop, fenoxaprop, fluazifop, haloxifop y quizalofop, y herbicidas de ácido piridincarboxílicos tales como ésteres de aminopirialid, picloram, clopiralid, fluroxipir y triclopir, e insecticidas tales como clorpirifos, clorpirifos-metilo, y fungicidas tales como dinocap, cresoxim-metilo, y similares.

La fase acuosa comprende agua como medio disolvente, y opcionalmente ingredientes solubles en agua o dispersables en agua. Típicamente, el agua en la fase acuosa de la formulación en emulsión se utiliza para equilibrar la composición final. Las interacciones o reacciones de un ingrediente en la fase acuosa con el componente o los componentes de la fase oleosa incluyen, pero no se limitan a, formación y crecimiento de cristales debido a la maduración de Ostwald de un componente de fase oleosa o un componente de fase acuosa, o degradación química de ingredientes en la fase oleosa o en la fase acuosa. Estas degradaciones pueden ser causadas por la presencia de uno o más componentes en la emulsión de aceite en agua y pueden conducir a la inestabilidad de la formulación. La migración de agua a la fase oleosa y el contacto con CQC-M disuelto en la fase oleosa o la migración de CQC-M a la fase acuosa o a la interfaz de aceite-agua pueden conducir a la formación de hidratos de CQC-M, formación de cristales, maduración de Ostwald e inestabilidad de la formulación o no idoneidad para aplicaciones de pulverización agrícola debido al bloqueo de la boquilla de pulverización.

La fase acuosa puede contener opcionalmente ingredientes activos solubles en agua, tales como sales de herbicidas auxínicos tales como amina, alquilamina, dialquilamina, trialquilamina o sales metálicas de dicamba, herbicidas de ácido fenoxialcanoicos tales como 2,4-D, MCPA o 2,4-DB, herbicidas de ácido piridincarboxílico tales como fluroxipir, triclopir, aminopirialid, clopiralid y picloram, y similares.

La fase acuosa comprende, con respecto a la emulsión de aceite en agua, de 200 g/L a 700 g/L, preferiblemente de 300 g/L a 500 g/L.

El CQC-M es un componente soluble de la fase oleosa discreta y puede comprender, con respecto a la emulsión de aceite en agua, de 1 g/L a 200 g/L, preferiblemente de 10 g/L a 100 g/L.

Una composición de fase oleosa preferida que proporciona estabilidad a las gotitas de emulsión comprenderá los componentes de disolvente, disolvente patrón de emulsión y CQC-M.

Los intervalos preferidos de estos componentes son, en una relación en peso relativa, de 4 a 1 a 14 a 1, y lo más preferiblemente de 8 a 1, del disolvente y del disolvente patrón de emulsión, respectivamente, y de 1 a 1 a 1 a 3, y lo más preferiblemente 1 a 1, del disolvente patrón de emulsión y CQC-M, respectivamente. Los tensioactivos empleados en esta composición están compuestos por un tensioactivo emulsionante y un tensioactivo dispersante polimérico.

Los tensioactivos emulsionantes que se utilizan son los siguientes: (1) una mezcla de 90% de trioleato de sorbitán con 20 unidades de óxido de etileno (PEG) y 10% de trioleato de sorbitán, de los cuales el ejemplo preferido es Emgard 2033-C; (2) un éter de polietilenglicol (10 unidades) de una mezcla de alcoholes C₁₁-C₁₃, de los cuales Synperonic 13/10 es un ejemplo preferido y (3) un copolímero de bloques EO-PO iniciado con alcohol *n*-butílico, de los cuales AtlasTM G-5000 (marca registrada de Uniqema) es un ejemplo preferido, y similares. Otro ejemplo de tal tensioactivo polimérico es el tensioactivo comercial TermulTM 5429 (alcoxilato de alcohol, marca comercial de Huntsman).

Los tensioactivos emulsionantes preferidos son éteres de polietilenglicol (10 unidades) de una mezcla de alcoholes C₁₁-C₁₃, una mezcla de 90% de polioxilato de trioleato de sorbitán (20 unidades de PEG) - 10% de trioleato de sorbitán y un copolímero de bloques EO-PO iniciado con alcohol *n*-butílico.

El tensioactivo emulsionante está presente en una cantidad de 1 g/L a 100 g/L, preferiblemente de 1 g/L a 50 g/L de la composición total.

Los tensioactivos dispersantes poliméricos que se utilizan son los siguientes: (1) una resina de poli(alcohol vinílico) en donde el grado de hidrólisis es 86-89%, de los cuales Gohsenol GL03 y Gohsenol GL05 son ejemplos preferidos, (2) un copolímero de bloque ABA que tiene una porción hidrófila de poli(óxido de etileno) (PEG) y una porción hidrófoba de ácido 12-hidroxiesteárico. Un ejemplo preferido de tal tensioactivo polimérico es el tensioactivo comercial AtloxTM 4912 (marca comercial de Uniqema), que tiene un peso molecular de 5.000. Otro ejemplo de tal tensioactivo dispersante polimérico es el tensioactivo comercial TermulTM 2510 (marca registrada de Huntsman), (3) un copolímero de injerto de metacrilato de metilo, de los que AtloxTM 4913 (marca comercial de Uniqema) es un ejemplo, (4) una resina de poli(óxido de etileno) alquídica de la que AtloxTM 4914 es un ejemplo preferido, y similares.

Los tensioactivos dispersantes poliméricos preferidos son poli(alcoholes vinílicos) con un grado de hidrólisis de 86-89%, de los cuales Gohsenol GL03 y Gohsenol GL05 son ejemplos preferidos y un copolímero de injerto de metacrilato de metilo, del que AtloxTM 4913 es un ejemplo.

El tensioactivo dispersante polimérico está presente en una cantidad de 1 g/L a 100 g/L, preferiblemente de 1 g/L a 50 g/L de la composición total.

En un procedimiento típico para preparar la emulsión de aceite en agua de la presente invención, la fase acuosa se prepara mezclando agua con ingredientes solubles en agua o dispersables en agua que incluyen, pero no se limitan a, tensioactivos dispersantes o emulsionantes solubles en agua o dispersables en agua y opcionalmente otros ingredientes inertes tales como espesante, tampón de pH, agente humectante, agente anticongelante, agente

antiespumante, biocida, etc. La fase oleosa se prepara mezclando los tensioactivos dispersantes o emulsionantes solubles en aceite con ingredientes miscibles o solubles en aceite, que incluyen, pero no están limitados a, disolventes oleosos, disolventes patrón de emulsión y CQC-M. La formulación de emulsión final se prepara añadiendo lentamente la fase oleosa a la fase acuosa bajo homogeneización de alto cizallamiento hasta que se alcanza el tamaño de gotita de emulsión deseado (0,1-5 µm).

Un ejemplo de una emulsión estable de aceite en agua en la que el crecimiento cristalino debido a la maduración de Oswald de hidrato de CQC-M se retarda comprende:

a) una fase oleosa discontinua que comprende, con respecto a la emulsión de aceite en agua, de 300 g/L a 700 g/L de un disolvente aromático de petróleo, de 10 g/L a 100 g/L de aceite de soja y de 10 g/L a 100 g/L de cloquintocet metilo;

b) una fase acuosa continua que comprende, con respecto a la emulsión de aceite en agua, de 300 g/L a 500 g/L de agua;

c) un tensioactivo emulsionante que comprende, con respecto a la emulsión de aceite en agua, de 1 g/L a 50 g/L de éteres de polietilenglicol de una mezcla de alcoholes C₁₁-C₁₃;

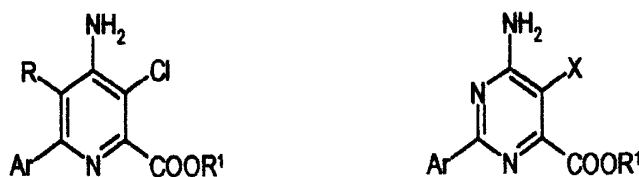
d) un tensioactivo dispersante polimérico que comprende, con respecto a la emulsión de aceite en agua, de 1 g/L a 50 g/L de un poli(alcohol vinílico) hidrolizado al 86-89%; y

d) opcionalmente, otros ingredientes de formulación inerte.

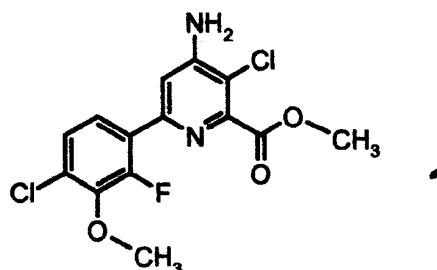
Otro aspecto de la presente invención se refiere a una suspoemulsión estable en la que se añade un herbicida de baja solubilidad en agua y aceite como ingrediente activo dispersable a la fase acuosa continua de la emulsión de aceite en agua.

Los ingredientes activos dispersables acuosos preferidos son herbicidas que son dispersables en agua y tienen bajo contenido de aceite y baja solubilidad en agua e incluyen, pero no se limitan a, sulfonamidas, sulfonilureas, ácidos y ésteres carboxílicos de arilpiridina, ácidos y ésteres carboxílicos de arilpirimidina, imidazolinonas y carbazonas.

Los herbicidas que son especialmente adecuados para la dispersión en la fase acuosa son triasulfuron, tribenuron, metasulfuron, tifensulfuron, flupirsulfuron, yodosulfuron, rimsulfuron, nicosulfuron, cinosulfuron, bensulfuron, trifloxisulfuron, foramsulfuron, mesosulfuron, sulfosulfuron, tritosulfuron y análogos, además flumetsulam, metosulam, cloransulam, florasulam, diclosulam, penoxsulam, piroxsulam y análogos, también imazetabenz, imazetapir, imazaquin, imazamox y análogos, y flucarbazona, propoxicarbazona, amicarbazona y análogos, y compuestos de las siguientes estructuras genéricas descritas en los documentos US7314849 B2 y US7300907 B2 en donde



Ar es un grupo fenilo polisustituido, R es H o halógeno, R1 es H o alquilo C₁-C₈ y X es halo. Un herbicida especialmente adecuado para la dispersión en la fase acuosa es el Compuesto A que tiene la siguiente fórmula



Para una suspoemulsión que puede diluirse adicionalmente en el lugar de utilización, el herbicida dispersable acuoso puede comprender, con respecto a la suspoemulsión, de 1 g/L a 400 g/L, preferiblemente de 5 g/L a 200 g/L, de la composición total. Es comúnmente conocido que esta formulación concentrada se puede diluir de 1 a 2000

veces en el lugar de utilización dependiendo de las prácticas agrícolas.

En un procedimiento típico para preparar una suspoemulsión de la presente invención, se agrega una fase acuosa que contiene un ingrediente activo disperso a la emulsión de aceite en agua con suficiente mezcla. La fase acuosa se prepara mezclando agua con un sólido activo insoluble en agua (p. ej., piroxulam), el material sólido se puede moler hasta un intervalo de tamaño deseable (p. ej., 0,1-10 μm , preferiblemente 0,5-5 μm) y preferiblemente se dispersa previamente en una dispersión acuosa concentrada con la ayuda de agentes humectantes y dispersantes. Existen muchos procesos y equipos de molienda y dispersión comercialmente disponibles que se pueden utilizar para este propósito, que son bien conocidos por los expertos en la técnica.

5 Un ejemplo de una suspoemulsión en la que el crecimiento cristalino debido a la maduración de Oswald del hidrato de CQC-M o la inestabilidad de la emulsión se retarda comprende:

- a) una fase oleosa discontinua que comprende, con respecto a la suspoemulsión, de 300 g/L a 700 g/L de un disolvente aromático de petróleo, de 10 g/L a 100 g/L de poliisobuteno de bajo peso molecular y de 10 g/L a 100 g/L de cloquintocet mexilo;
- 15 b) una fase acuosa continua que comprende, con respecto a la suspoemulsión, de 5 g/L a 200 g/L de piroxulam, y cualquier agente humectante o dispersante necesario, y de 300 g/L a 500 g/L de agua;
- c) un tensioactivo emulsionante que comprende, con respecto a la emulsión de aceite en agua, de 1 g/L a 50 g/L de un éter de polietilenglicol de una mezcla de alcoholes C_{11} - C_{13} ;
- d) un tensioactivo dispersante polimérico que comprende, con respecto a la emulsión de aceite en agua, de 1 g/L a 50 g/L de un poli(alcohol vinílico) hidrolizado al 86-89%; y
- 20 e) opcionalmente, otros ingredientes de formulación inertes.

Además de las composiciones y usos expuestos anteriormente, la presente invención también abarca la composición y el uso de estas emulsiones y suspoemulsiones de aceite en agua combinadas con uno o más ingredientes compatibles adicionales. Otros ingredientes adicionales pueden incluir, por ejemplo, uno o más plaguicidas, colorantes y cualquier otro ingrediente adicional que proporcione utilidad funcional, tal como, por ejemplo, estabilizantes, agentes aromatizantes, aditivos modificadores de la viscosidad, agentes auxiliares de suspensión, dispersantes y depresores del punto de congelación.

El siguiente ejemplo ilustra la presente invención.

Ejemplo 1. Estabilidad de emulsiones de aceite en agua que contienen Cloquintocet mexilo

Se prepararon cinco emulsiones de aceite en agua que contenían 5% en peso de cloquintocet mexilo, 4,5% en peso de propilenglicol, 2,5% en peso de un disolvente patrón de emulsión, 37-42% en peso de disolvente Aromatic 200 y 2,5% en peso de cada uno de los tensioactivos enumerados en la Tabla 1 y se sometieron a ensayo para determinar su estabilidad en condiciones de almacenamiento acelerado. Debido a su tendencia a formar un hidrato en presencia de agua, el cloquintocet mexilo tiene una fuerte tendencia a formar cristales de hidrato que experimentan la maduración de Oswald causando un crecimiento cristalino que finalmente desestabiliza o hace que la formulación sea inadecuada para aplicaciones de pulverización. Los resultados de estabilidad se resumen en la Tabla 1. Todas las muestras mostraron buena estabilidad tras almacenamiento a 40°C durante 12 semanas como se indica por la buena o muy buena calidad de las emulsiones, la ausencia de formación de cristal debido a hidrato de cloquintocet mexilo en cualquiera de las muestras y el tamaño constante de las gotitas de la emulsión en cada muestra en ese punto temporal.

40

Tabla 1. Estabilidad de las emulsiones de aceite en agua que contienen Cloquintocet mexilo

Todas las muestras contienen: 5% de cloquintocet mexilo, 37-42% de Aromatic 200, 2.5% de disolvente patrón de emulsión, 4.5% de propilenglicol, 2.5% de cada tensioactivo, agua y otros ingredientes inertes comunes.									
				Muestras después de 12 semanas @ 40°C				Muestras @ 0 semanas	
Muestras	Disolvente de Plantilla de Emulsión	Tensio-activo 1	Tensio-activo 2	Calidad de Emulsión	Crecimiento de los Cristales	Tamaño de las Gotitas de Emulsión, μM d(0,5)	Tamaño de las Gotitas de Emulsión, μM d(0,9)	Tamaño de las Gotitas de Emulsión, μM d(0,5)	Tamaño de las Gotitas de Emulsión, μM d(0,9)
1	Soyato de metilo	Atlas G5000	Gohsenol GL03	4	no	0,95	1,44	0,93	1,4
2	Indopol H15	Synperonic 1310	Atlox 4913	4	no	0,86	1,34	0,84	1,31
3	Indopol H-15	Synperonic 1310	Gohsenol GL03	5	no	0,4	0,72	0,39	0,7
4	aceite de soja	Synperonic 1310	Atlox 4913	4	no	0,78	1,23	0,78	1,23
5	aceite de soja	Synperonic 1310	Gohsenol GL03	5	no	0,37	0,64	0,37	0,65

Crecimiento de los Cristales: no= no se observan cristales tras observación bajo un microscopio

Calidad de Emulsión: 5= muy bueno, 4= bueno, 3= débil, 2= pobre, 1= no emulsión

Ejemplo 2. Estabilidad de una suspoemulsión que contiene Cloquintocet mexilo

- 5 La emulsión de aceite en agua de cloquintocet mexilo (82,8 g, muestra 3 en la Tabla 1) se mezcló con un 40% sobre una base de equivalentes ácido (% en peso ae) de un producto concentrado de suspensión acuosa del Compuesto A (10,3 g) y un producto concentrado de suspensión acuosa al 45% en peso de florasulam (6,9 g) con agitación suave. La suspoemulsión resultante demostró una buena estabilidad después del almacenamiento a 40°C durante 8 semanas. No se observó crecimiento de cristales ni separación de fases en la suspoemulsión.

10 Ejemplo 3. Estabilidad de una suspoemulsión que contiene Cloquintocet mexilo

- 15 Se preparó una emulsión de aceite en agua con cloquintocet mexilo (1,0% en peso), Agnique ME 18S-U (45,0% en peso), Indopol H-15 (2,5% en peso), Gohsenol GL03 (2,5% en peso), Synperonic 1310 (2,5% en peso), propilenglicol (4,5% en peso) y agua (40,50% en peso). La suspoemulsión se produjo mezclando un producto concentrado de suspensión acuosa al 40% en peso ae de Compuesto A (1,8 g), un producto concentrado de suspensión acuosa al 45% en peso de florasulam (1,2 g) y la emulsión de aceite en agua de cloquintocet mexilo al 1% en peso (97,0 g) con agitación suave. La suspoemulsión resultante demostró una buena estabilidad después del almacenamiento a 40°C durante 6 semanas. No se observó crecimiento de cristales ni separación de fases en la suspoemulsión.

Ejemplo 4. Preparación de una suspoemulsión que contiene Cloquintocet mexilo, Compuesto A y Aminopirialid potásico

- 20 La emulsión de aceite en agua de cloquintocet mexilo (72,0 g, Muestra 3 en la Tabla 1) se mezcló con un producto concentrado de suspensión acuosa al 40% en peso ea de Compuesto A (9,0 g) y una solución acuosa al 15,8% en peso (en una base equivalente de ácido) de sal potásica de aminopirialid (19 g) con agitación suave para formar la suspoemulsión.

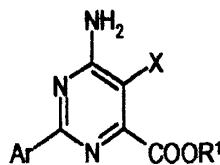
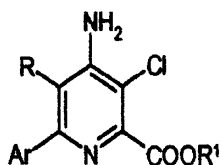
REIVINDICACIONES

1. Una emulsión de aceite en agua que comprende:

- 5 a) una fase oleosa discontinua que comprende, con respecto a la emulsión de aceite en agua, de 200 g/L a 800 g/L de disolvente oleoso, de 1 g/L a 200 g/L de disolvente orgánico no miscible en agua que añade estabilidad a las gotitas de emulsión (disolvente patrón de emulsión) y de 1 g/L a 200 g/L de cloquintocet mexilo;
- b) una fase acuosa continua que comprende, con respecto a la emulsión de aceite en agua, de 200 g/L a 700 g/L de agua;
- 10 c) un tensioactivo emulsionante que comprende, con respecto a la emulsión de aceite en agua, de 1 g/L a 100 g/L seleccionado del grupo que consiste en
- (1) una mezcla de 90% de trioleato de sorbitán con 20 unidades de óxido de etileno (PEG) y 10% trioleato de sorbitán,
- (2) un éter de polietilenglicol (10 unidades) de una mezcla de alcoholes C₁₁-C₁₃ y
- (3) un copolímero de bloque EO-PO iniciado con alcohol n-butílico
- 15 d) un tensioactivo dispersante polimérico que comprende, con respecto a la emulsión de aceite en agua, de 1 g/L a 100 g/L, seleccionado del grupo que consiste en
- (1) una resina de poli(alcohol vinílico) en donde el grado de hidrólisis es de 86-89%,
- (2) un copolímero de bloque ABA que tiene una porción hidrófila de poli(óxido de etileno) (PEG) y una porción hidrófoba de ácido 12-hidroxiesteárico,
- 20 (3) un copolímero de injerto de metacrilato de metilo y
- (4) una resina de poli(óxido de etileno)alquídico y
- e) opcionalmente, otros ingredientes de formulación inertes.

2. Una composición herbicida que comprende, además de la emulsión estable de aceite en agua de la Reivindicación 1, un herbicida.

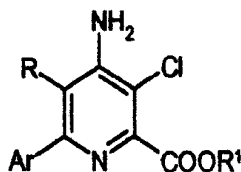
- 25 3. La composición herbicida de la Reivindicación 2, que comprende una suspoemulsión estable en la que un herbicida de baja solubilidad en aceite y agua se añade como un ingrediente activo dispersable a la fase acuosa continua de la emulsión de aceite en agua de la Reivindicación 1, en donde el herbicida se selecciona del grupo que consiste en triasulfuron, tribenuron, metasulfuron, tifensulfuron, flupirsulfuron, yodosulfuron, rimsulfuron, nicosulfuron, cinosulfuron, bensulfuron, trifloxisulfuron, foramsulfuron, mesosulfuron, sulfosulfuron, tritosulfuron, flumetsulam, metosulam, cloransulam, florasulam, diclosulam, penoxsulam, piroxsulam, imazetabenz, imazetapir, imazaquin, imazamox, flucarbazona, propoxycarbazona, amicarbazona y compuestos de las siguientes estructuras genéricas
- 30



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

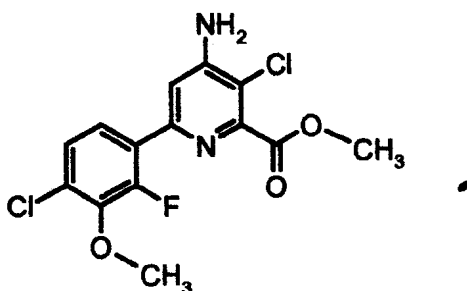
4. La suspoemulsión estable de la Reivindicación 3, en donde el herbicida es piroxsulam.

- 35 5. La suspoemulsión estable de la Reivindicación 3, en donde el herbicida es un ácido o éster carboxílico de arilpiridina de la fórmula



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

6. La composición de la Reivindicación 5, en donde el ácido o éster carboxílico de arilpiridina tiene la formula



- 5 7. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el tensioactivo dispersante polimérico se selecciona entre poli(alcoholes vinílicos) con un grado de hidrólisis de 86-89% y copolímero de injerto de metacrilato de metilo, que preferiblemente está presente en una cantidad de 1 g/L a 50 g/L.
8. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la fase oleosa comprende, con respecto a la emulsión de aceite en agua, de 300 g/L a 700 g/L de disolvente oleoso, que se selecciona preferiblemente entre fracciones de petróleo e hidrocarburos.
- 10 9. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la fase oleosa comprende, con respecto a la emulsión de aceite en agua, de 10 g/L a 100 g/L de disolvente patrón de emulsión.
10. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el disolvente patrón de emulsión es polisobuteno.
- 15 11. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la fase oleosa comprende, con respecto a la emulsión de aceite en agua, de 10 g/L a 100 g/L de cloquintocet mexilo.
12. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el tensioactivo emulsionante es un éter de polietilenglicol (10 unidades) de una mezcla de alcoholes C₁₁-C₁₃, que está preferiblemente presente en una cantidad de 1 g/L a 50 g/L.
- 20 13. La composición de la reivindicación 1, en donde
- a) dicha fase oleosa discontinua comprende, con respecto a la emulsión de aceite en agua, de 300 g/L a 700 g/L de un disolvente de petróleo aromático, de 10 g/L a 100 g/L de aceite de soja y de 10 g/L a 100 g/L de cloquintocet mexilo;
- 25 b) dicha fase acuosa continua comprende, con respecto a la emulsión de aceite en agua, de 300 g/L a 500 g/L de agua;
- c) dicho tensioactivo emulsionante comprende, con respecto a la emulsión de aceite en agua, de 1 g/L a 50 g/L de éteres de polietilenglicol de una mezcla de alcoholes C₁₁-C₁₃;
- d) dicho tensioactivo dispersante polimérico comprende, con respecto a la emulsión de aceite en agua, de 1 g/L a 50 g/L de poli(alcohol vinílico) hidrolizado al 86-89%.
- 30 14. La composición de la reivindicación 4, en donde
- a) dicha fase oleosa discontinua comprende, con respecto a la suspoemulsión, de 300 g/L a 700 g/L de un disolvente de petróleo aromático, de 10 g/L a 100 g/L de polisobuteno de bajo peso molecular y de 10 g/L a 100 g/L de cloquintocet mexilo;

ES 2 688 230 T3

- b) dicha fase acuosa continua comprende, con respecto a la emulsión de aceite en agua, de 5 g/L a 200 g/L de piroxsulam, y de 300 g/L a 500 g/L de agua;
- c) dicho tensioactivo emulsionante comprende, con respecto a la emulsión de aceite en agua, de 1 g/L a 50 g/L de un éter de polietilenglicol de una mezcla de alcoholes C₁₁-C₁₃;
- 5 d) dicho tensioactivo dispersante polimérico comprende, con respecto a la emulsión de aceite en agua, de 1 g/L a 50 g/L de un poli(alcohol vinílico) hidrolizado al 86-89%.