

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 709 437**

51 Int. Cl.:

A01N 25/04	(2006.01)
A01N 25/28	(2006.01)
A01N 53/00	(2006.01)
A01N 59/20	(2006.01)
A01P 7/04	(2006.01)
A01P 7/02	(2006.01)
A01P 3/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.06.2008 PCT/IB2008/001564**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.01.2009 WO09007810**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.06.2008 E 08762890 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.09.2018 EP 2173162**

54 Título: **Procedimiento para formulación de principios activos agroquímicos para controlar su cinética de liberación, protegerlos de las agresiones externas y mantener protegidos a sus usuarios**

30 Prioridad:

12.07.2007 FR 0705045

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

16.04.2019

73 Titular/es:

**COATEX (100.0%)
35 rue Ampère
69730 Genay, FR**

72 Inventor/es:

**GUERRET, OLIVIER;
SUAU, JEAN-MARC y
KENSICHER, YVES**

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 709 437 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

5 **Procedimiento para formulación de principios activos agroquímicos para controlar su cinética de liberación, protegerlos de las agresiones externas y mantener protegidos a sus usuarios**

10 **Resumen de la invención:**

10 La invención se refiere a un nuevo método para formular principios activos agroquímicos hidrófobos a fin de mantener seguras a las personas que los manipulan, para proteger estos principios de la agresión externa y para regular su cinética de liberación. También ofrece la posibilidad de formular estos principios activos en dos modos de presentación que son de particular interés para los expertos en la materia: el de un líquido (dispersión acuosa) pulverizable o un sólido (granulado) propagable. De igual forma, permite satisfacer todos los requisitos mencionados, independientemente del principio agroquímico considerado: en este sentido, es un método "universal".

20 La invención se basa en el uso de emulsiones acrílicas y solubles en agua con un pH superior a 5, que contienen grupos hidrófobos. Estas emulsiones permiten atrapar los principios activos agroquímicos mediante la encapsulación para promover su protección frente al medio ambiente. Así formulado, el principio activo no solo estará protegido contra las agresiones externas, sino que el usuario también estará protegido contra los posibles efectos dañinos del principio activo. Además, el principio activo atrapado de esta manera, tendrá una acción prolongada, ya que se eliminará durante períodos más largos.

25 Además, la invención hace posible formular principios activos a través de dos presentaciones "clásicas" implementadas por el usuario final: en forma de un líquido que se pulveriza, o en forma de un sólido destinado para ser propagado, pudiendo estas dos formas también ser inyectadas directamente en el suelo. Finalmente, la bibliografía de grupos hidrófobos disponible para el fabricante tiene tal riqueza que la persona experta en la materia podrá encapsular cualquier principio activo agroquímico que sea hidrófobo a través de la elección sensata del grupo hidrófobo presente en la emulsión acrílica según la invención.

35 **Definiciones:**

Principio activo agroquímico: en el contexto de esta invención, mediante esta expresión nos referimos a cualquier sustancia que tenga una actividad en el suelo, la fauna o la flora, que puede designar sin limitación una molécula que tenga un efecto herbicida, pesticida, fungicida, un fertilizante, un defoliante

40 Para una mejor comprensión, en la presente solicitud se podrá utilizar la expresión acortada de "principio activo", para designar el "principio activo agroquímico".

HASE: Acrónimo inglés de *Hydrophobically modified Alkali-Soluble Emulsions* (Emulsiones alcalinas solubles hidrófobamente modificadas). Este término se refiere a espesantes acrílicos basados en ácido (met) acrílico, un éster de estos ácidos y un monómero que comprende al menos una unidad hidrófoba.

50 **Problema técnico y técnica anterior.**

50 Proteger los principios activos agroquímicos, tanto en términos de la formulación inicial que los contiene (como un fertilizante, un pesticida, un herbicida, etc.) al nivel de las superficies sobre las cuales están destinados a aplicarse (como el suelo, un árbol, una planta, etc.) es un problema importante para un experto en la materia.

55 Los principios activos deben protegerse primero dentro de la formulación de la que forman parte. Lo anterior debido a que estos principios activos pueden ser químicamente inestables y vulnerables a las agresiones externas como la oxidación, tal y como se indica en el documento "*Dégradation catalytique de carbamates herbicides déposés sur bentonites homoioniques - IV - Cas du carbetamide*" (Traduc.: "*Degradación catalítica de carbamatos herbicidas en bentonitas homonónicas - IV - Caso de carbetamida*") (*Weed Research* 26 (5), octubre de 1986, págs. 315-324). Además, ciertos principios activos son peligrosos para el usuario: así por ejemplo, el EPTC (etil di-N-propiltiocarbamato), una molécula que tiene una actividad herbicida, emite gases dañinos basados en óxidos de nitrógeno y azufre al descomponerse, y se considera tóxico cuando se absorbe a través de la piel, el tracto respiratorio o digestivo.

65 Estos principios activos también deben tener una acción prolongada a lo largo del tiempo, para evitar su sobredosis en las formulaciones (que amplifican los riesgos de exposición del usuario) y / o la multiplicación

de las acciones de propagación o pulverización (costoso en tiempo y materiales). Además, en tiempos normales, los expertos en la materia tienden a sobredosificar el principio activo, para compensar las pérdidas inevitables relacionadas con las degradaciones de este último. La protección de un principio activo agroquímico, con el fin de prolongar su efectividad a lo largo del tiempo, permite reducir la cantidad de dicho principio utilizado, lo que constituye un desafío importante para la persona experta en la materia.

También es necesario proponer una técnica para la formulación de principios activos hidrófobos, tanto en estado líquido como sólido, ya que estas son las dos formas preferidas por el usuario final: para mantener este grado de flexibilidad en la elección de la técnica de implementación del producto (pulverización, propagación o inyección en el suelo) es, por lo tanto, una parte integral de las especificaciones del solicitante.

Finalmente, proporcionar un método para proteger un principio activo agroquímico hidrófobo, independientemente de la molécula hidrófoba considerada, constituiría un cierto progreso técnico, ya que el experto en la materia debe tratar con moléculas de diferente naturaleza y estructura. Para convencerse de esto, basta con examinar el número y la diversidad de las moléculas que tienen actividad sólo en el campo de los herbicidas, donde se distinguen:

- herbicidas minerales (como cianamida de calcio, sulfato de hierro y clorato de sodio);
- herbicidas orgánicos:
 - que actúan por penetración radicular (dinitroanilinas, ureas sustituidas, triazinas).
 - que actúan por penetración foliar (fitohormonas sintéticas, tintes nitro derivados de fenol y dinitrofenol, carbamatos, amonios cuaternarios basados en piridilos y productos de la familia del glifosato como el Roundup™).
 - que actúan por la raíz y la penetración foliar (imidazolinonas, éteres de difenilo).

Además, se ha buscado durante muchos años encapsular los principios activos agroquímicos para cumplir con todas las limitaciones mencionadas anteriormente. Hasta la fecha, se conocen cuatro técnicas principales de encapsulación de principios activos: la producción de gránulos en presencia de sustratos, las técnicas de encapsulación que utilizan β -ciclodextrinas, emulsiones de silicona y polímeros orgánicos.

La primera categoría, por lo tanto, se refiere a los procedimientos para producir gránulos que contienen un principio activo agroquímico, ya sea que dicho principio esté cubierto, molido o adsorbido sobre un sustrato mineral u orgánico, que sea fácilmente propagable. Por ejemplo, el documento JP 92 35203 describe un método para producir un polvo humedecible que contiene al menos un principio activo agroquímico unido a un sustrato a base de tierra de diatomeas, carbonato de calcio o celulosa.

La segunda categoría consiste en procedimientos de encapsulación. Entre ellos, hay procedimientos que utilizan β -ciclodextrinas que son moléculas "receptoras" naturales obtenidas por degradación enzimática del almidón. Se encuentran en forma de oligómeros cíclicos de glucosa y se caracterizan por la presencia de una cavidad que les permite "acomodar una molécula huésped", para formar un complejo de inclusión: según este mecanismo, pueden encapsularse agroquímicos activos, tal u como se describe en el documento FR 2 677 366. Sin embargo, los complejos basados en β -ciclodextrinas y un principio activo deben someterse a una etapa adicional de recubrimiento con un material protector (un látex que se secará y solidificará según el ejemplo del documento mencionado anteriormente), para constituir una pared que permita la liberación progresiva del principio activo. Además, la estabilidad del complejo de inclusión formado depende principalmente de la afinidad de la ciclodextrina con el principio a encapsular: muchos de los principios activos no pueden encapsularse con las β -ciclodextrinas.

Un segundo método consiste en encapsular un principio activo agroquímico mediante emulsiones de silicona en agua: la alta permeabilidad de las siliconas les permite liberar lentamente las moléculas de los principios activos. Así, el documento WO 2001/024631 describe la fabricación mediante este método de microcápsulas usadas en agroquímica: ellas tienen una resistencia mecánica mejorada que refuerza la protección del principio activo y permiten una liberación gradual del principio activo que conduce a una eficacia prolongada. Sin embargo, dicho método se basa en la solubilidad o la compatibilidad del principio activo que se va a encapsular con la emulsión de silicona utilizada, lo que no permite encapsular todos los principios activos agroquímicos.

Finalmente, hay una tercera categoría de procedimientos de encapsulación basados en el uso de polímeros orgánicos. Entre ellos, se encuentran los métodos de coacervación: que se basan en el recubrimiento de una emulsión de principios activos con una película de polímero precipitado. La precipitación se realiza a partir de una solución de polímero coloidal, que se ha desestabilizado deliberadamente. El precipitado, llamado coacervado, se adsorberá en las gotitas de la emulsión que contiene las moléculas a recubrir. Para ello, el documento US 4 376 113 describe un método para encapsular un principio activo (se reivindican insecticidas, herbicidas, biocidas, fungicidas y acaricidas) mediante coacervación y microencapsulación,

utilizando hidroxietilcelulosa soluble en agua.

5 Sin embargo, los procedimientos de coacervación requieren la fabricación previa de una emulsión de los principios activos para ser encapsulados, lo que constituye una etapa adicional al de la coacervación. Por otro lado, esta técnica no permite la encapsulación de principios activos solubles en agua, ya que no se puede colocar en la emulsión. Además, este método se basa en la compatibilidad de los principios activos con los polímeros utilizados para la coacervación, lo que no lo hace "universal".

10 Otro método de encapsulación basado en el uso de polímeros es la policondensación. Este método se basa en la policondensación de dos monómeros, uno es compatible con el medio de encapsulación y el otro es compatible con la sustancia a encapsular. Esta técnica se describe en el documento "*Microencapsulation of pesticides by interfacial polymerization utilizing isocyanate or aminoplast chemistry*" (Traduc: "Microencapsulación de pesticidas por polimerización interfacial utilizando química de isocianato o aminoplasto") (*Pesticide Science, December 1998, vol. 54, n° 4, pp. 394-400*) que demuestra cómo evitar la degradación oxidativa de los pesticidas, al mismo tiempo que controla su cinética de evaporación. Al mismo tiempo, el documento EP 0 148 149 describe un método de encapsulación de un herbicida por policondensación interfacial, las cápsulas formadas se obtienen preferiblemente por reacción entre un diisocianato y una amina. Por lo tanto, este procedimiento se limita a los principios activos que no reaccionan químicamente con los isocianatos: por lo tanto, no es posible encapsular aminas o ácidos, que sin embargo son categorías importantes de moléculas, particularmente en términos de fertilizantes.

La solicitud de patente EP 1 655 351 describe composiciones acuosas que comprenden un compuesto poco soluble en agua y emulsiones alcalinas solubles de tipo ASE o HASE.

25 Sin embargo, esta solicitud no describe que ajustando el pH durante la preparación de la composición acuosa es posible encapsular el compuesto en una cubierta de polímero.

La solicitud de patente JP 2005/298474 describe composiciones cosméticas que comprenden una emulsión de tipo HASE. Esta solicitud no describe la encapsulación de un principio activo agroquímico.

30 Así, para resolver los múltiples problemas:

- 35 - de encapsular un principio activo agroquímico que es hidrófobo, a fin de protegerlo eficazmente de las agresiones externas, mientras se protege a la persona traída para manejarlo,
- de reducir su cinética de liberación o propagación fuera de la cápsula, a fin de evitar una sobredosis de principio activo o la multiplicación de las operaciones de propagación,
- 40 - de hacer posible la formulación de este principio activo en forma de líquido o sólido,
- de proporcionar un medio universal para encapsular cualquier principio activo hidrófobo, al tiempo que satisface los requisitos anteriores, y al mismo tiempo supera las desventajas de la técnica anterior,

45 El Solicitante ha desarrollado un procedimiento de fabricación original, caracterizado porque comprende las etapas de:

50 a) mezclar al menos una emulsión HASE, al menos un principio activo agroquímico que es hidrófobo, al menos una base mineral u orgánica y agua, y cuya mezcla tiene un pH mayor que 5, preferiblemente 6, muy preferiblemente 7,

b) precipitar la mezcla obtenida después de la etapa a) ajustando el pH a un valor inferior a 6, preferiblemente 3, para obtener una dispersión en agua de partículas sólidas,

55 c) opcionalmente aislar las partículas sólidas obtenidas después de la etapa b) mediante la eliminación de agua.

60 Una de las características originales del procedimiento de acuerdo con la invención es usar emulsiones de tipo HASE, que tienen un monómero hidrófobo asociativo. Este monómero tiene la propiedad, cuando la emulsión se neutraliza a un pH suficientemente alto (> 5), de crear interacciones asociativas que mejoran el efecto espesante en comparación con un polímero que no tiene dichos monómeros. Estas interacciones asociativas entre los grupos hidrófobos delimitan dominios que actúan como cajas de solvatación para un principio activo. Uno de los méritos del solicitante es haber podido identificar y utilizar el fenómeno estructurante del agua a través de una emulsión de tipo HASE, a un pH mayor que 5: al hacerlo de esta forma protege naturalmente los principios activos disueltos en esta solución.

Tal implementación de las emulsiones tipo HASE es, según nuestro conocimiento actual, un nuevo uso de

5 estos objetos que se ha descrito ampliamente en aplicaciones para pinturas (véanse los documentos FR 2 693 203, FR 2 872 815 y FR 2 633 930), en el campo de la cosmética (véase el documento anterior FR 2 872 815) o en la industria del cemento (véase la solicitud de patente francesa aún no publicada y con el número de depósito FR 07 00086). Además, estos campos técnicos están muy lejos de los relacionados con la presente invención, y los documentos mencionados anteriormente no revelan ni muestran nada que pueda guiar al experto en la materia hacia la presente invención.

10 En consecuencia, cuando solo se utiliza la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención, se obtiene una mezcla en la que las moléculas de principio activo hidrófobas quedan atrapadas en cajas de solvatación. Por lo tanto, la velocidad de liberación del principio activo se reduce a través de las cajas de solvatación formadas por los agregados hidrófobos de las emulsiones HASE que están total o parcialmente neutralizadas.

15 En una primera variante del procedimiento de la invención, también es posible realizar una etapa b) de acidificar la mezcla obtenida después de la etapa a). Tal y como ya se indicó, se obtiene una dispersión en agua de partículas sólidas que consiste en un polímero tipo HASE y principios activos.

20 En una segunda variante, es posible implementar tanto la etapa b) como la subsiguiente etapa c), que consiste en aislar las partículas sólidas obtenidas después de la etapa b), eliminando el agua. Como en el caso anterior, los principios activos se aíslan y, por lo tanto, se protegen a la vez que su liberación es más lentamente.

Además, otra ventaja del método de acuerdo con la presente invención es proveer de un principio activo en una forma que lo protege y que retrasa su liberación, esta forma puede ser potencialmente doble:

- 25
- la de un líquido que es una dispersión en el agua de partículas sólidas, cuando la preparación del producto también implementa la etapa de precipitación a un pH inferior a 5,
 - 30 - la de un sólido que consiste en partículas sólidas del principio activo que se ha atrapado dentro de las partículas de polímero, cuando se ha realizado la etapa de aislamiento del procedimiento de acuerdo con la invención.

El solicitante indica que la unidad de la invención está asegurada en particular entre estas dos realizaciones de la invención por la implementación en cada una de estas formas de la combinación de:

- 35
- al menos un copolímero de ácido (met) acrílico, un monómero éster de estos ácidos y un monómero hidrófobo,
 - 40 - y al menos un principio activo agroquímico.

Finalmente, otra ventaja de la invención es que puede implementarse para atrapar una gran cantidad de principios agroquímicos activos. De hecho, el experto tiene acceso a una biblioteca muy grande de monómeros asociativos: puede extraerla fácilmente para realizar la elección juiciosa del monómero que tendrá la mejor afinidad posible en relación con el principio activo para atrapar.

45

Descripción de la invención:

50 Un primer objeto de la invención es por tanto un método para producir una formulación que contiene al menos un principio activo agroquímico que es hidrófobo, y que se caracteriza porque comprende las etapas de:

55 a) mezclar al menos una emulsión HASE, al menos un principio agroquímico activo agroquímico, al menos una base mineral u orgánica y, agua, teniendo dicha mezcla un pH mayor que 5, preferiblemente 6, y muy preferiblemente 7.

60 b) precipitar la mezcla obtenida después de la etapa a) ajustando el pH a un valor inferior a 5, preferiblemente 3, a fin de obtener una dispersión en agua de partículas sólidas.

65 c) opcionalmente aislar las partículas sólidas obtenidas después de la etapa b) mediante la eliminación del agua.

En una primera variante, el método según la invención implementa la etapa a) y luego la etapa b).

En una segunda variante, el método según la invención implementa la etapa a) y luego la etapa b) y luego la etapa c).

En la práctica, durante la etapa a), los constituyentes (principio activo hidrófobo, agua, emulsión HASE, así como la base mineral u orgánica) se agitan en un reactor; el orden de introducción será elegido por los expertos en la materia, especialmente en función de la solubilidad en agua del principio activo a encapsular.

5 La cantidad de base mineral u orgánica se ajusta obviamente para obtener un pH que tenga un valor mayor que 5, preferiblemente 6, o muy preferiblemente 7. El solicitante indica que la implementación de dicha base se puede seguir opcionalmente en esta etapa a) al introducir un ácido, para disminuir el pH (a la vez que se mantiene a un valor mayor que 5). De este modo el experto en la materia regula la reología de su formulación y la adapta para su aplicación (el efecto espesante de los polímeros HASE en realidad están condicionados por el pH del medio), dependiendo de si desea un producto más o menos viscoso.

10

El procedimiento de acuerdo con la invención también se caracteriza porque, en la etapa a), se usan 0,1% a 20%, preferiblemente 0,1% a 10%, y lo más preferiblemente 0,1% a 5% en peso seco de una emulsión HASE, con respecto al peso total de la formulación acuosa obtenida después de la etapa a).

15

El procedimiento de acuerdo con la invención también se caracteriza porque, en la etapa a), se usa de 0,1% a 20% en peso seco de un principio activo agroquímico, en relación con el peso total de la formulación acuosa obtenida después de la etapa a).

20

El procedimiento de acuerdo con la invención también se caracteriza porque se usa un ácido medio o fuerte durante la etapa b). Esta adición de un ácido se distingue aquí por la posible adición de ácido durante la etapa a):

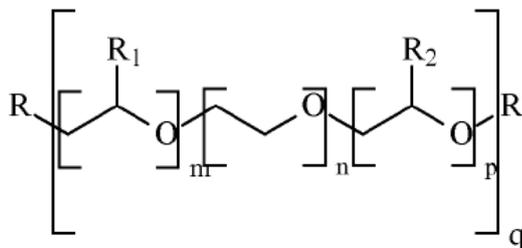
25

- durante la etapa a), el ácido agregado opcionalmente permite regular la viscosidad de la formulación mientras mantiene un pH mayor a 5.
 - durante la etapa b), el ácido agregado hace posible precipitar los polímeros de tipo HASE a un valor de pH inferior a 5.
- 30

El procedimiento de acuerdo con la invención también se caracteriza porque la emulsión HASE contiene al menos un copolímero de ácido (met) acrílico, de un monómero no soluble en agua que es preferiblemente un éster (met) acrílico elegido muy preferiblemente entre el acrilato de etilo, el acrilato de butilo, el metacrilato de metilo y sus mezclas, y un monómero que contiene al menos un grupo hidrófobo.

35

El procedimiento de acuerdo con la invención también se caracteriza porque el monómero que contiene al menos un grupo hidrófobo tiene la fórmula general (I):



(I)

en donde:

40

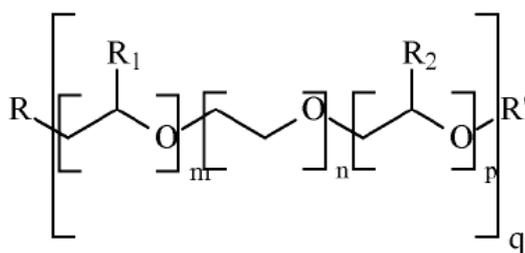
- m, n, p, y q son números enteros y m, n, p son menos de 150,
 - R tiene una función de vinilo polimerizable,
 - R₁ y R₂ son idénticos o diferentes y representan átomos de hidrógeno o grupos alquilo,
 - R' es un grupo hidrófobo que comprende al menos 6, preferiblemente al menos 10, y muy preferiblemente al menos 12 átomos de carbono.
- 45

El procedimiento de acuerdo con la invención también se caracteriza porque el agua se elimina por evaporación o centrifugación durante la etapa c). Sin embargo, el experto en la materia puede implementar cualquier otra técnica para eliminar el agua de la mezcla obtenida después de la etapa b).

50

El método se caracteriza además porque el principio activo agroquímico es hidrófobo.

La invención describe la formulación acuosa que contiene al menos un principio activo agroquímico que es hidrófobo, y que se obtiene al implementar la etapa a) del procedimiento descrito anteriormente.



(I)

en donde:

- 5
- m, n, p, y q son números enteros y m, n, p son menos de 150,
 - R tiene una función de vinilo polimerizable,
 - R₁ y R₂ son idénticos o diferentes y representan átomos de hidrógeno o grupos alquilo,
 - R' es un grupo hidrófobo que comprende al menos 6, preferiblemente al menos 10, y muy preferiblemente al menos 12 átomos de carbono.

10

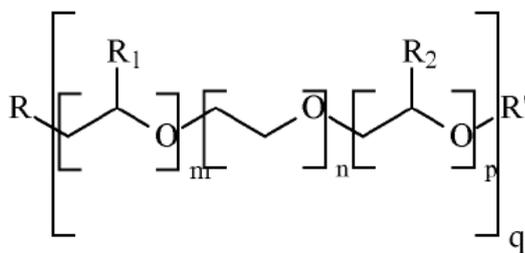
Otro objeto de la invención reside en la formulación que consiste en las partículas sólidas obtenidas al realizar la etapa de aislamiento c) del procedimiento descrito anteriormente.

15

Estas partículas sólidas se caracterizan porque contienen al menos un principio activo agroquímico que es hidrófobo y al menos un copolímero de ácido (met) acrílico, de un monómero no soluble en agua que es preferiblemente un éster (met) acrílico elegido muy preferiblemente entre el acrilato de etilo, el acrilato de butilo, el metacrilato de metilo y sus mezclas, y un monómero que contiene al menos un grupo hidrófobo.

20

Estas partículas sólidas también se caracterizan porque el monómero que contiene al menos un grupo hidrófobo tiene la fórmula general (I):



(I)

25

en donde:

- m, n, p, y q son números enteros y m, n, p son menos de 150,
- R tiene una función de vinilo polimerizable,
- R₁ y R₂ son idénticos o diferentes y representan átomos de hidrógeno o grupos alquilo,
- R' es un grupo hidrófobo que comprende al menos 6, preferiblemente al menos 10, y muy preferiblemente al menos 12 átomos de carbono.

30

35

Un último objeto de la invención es el uso de dispersiones acuosas de partículas sólidas de al menos un principio activo agroquímico que es hidrófobo y partículas sólidas de al menos un principio activo agroquímico hidrófobo, como agente que tiene la triple función de proteger un principio activo agroquímico de la agresión externa, retrasar su liberación y proteger a las personas que lo manipulan.

EJEMPLOS

40

Ejemplo 1

5 Este ejemplo ilustra el procedimiento de acuerdo con la invención, en el cual, primeramente se realiza, de acuerdo con la etapa a), una formulación acuosa de un principio activo agroquímico que es la mezcla de Bordeaux (fungicida polivalente a base de cobre), en presencia de una emulsión de tipo HASE, y con un pH mayor que 5. La mezcla de Bordeaux es insoluble en agua; su característico color azul hará fácil reconocer si está encapsulado en las partículas de polímero, o si se ha liberado en el agua.

10 Estas formulaciones luego se precipitan de acuerdo con la etapa b) del procedimiento de la invención, mediante la disminución del pH a un valor inferior a 5: lo anterior muestra cómo la mezcla de Bordeaux llega a ser atrapada en las partículas de polímero.

15 Finalmente, de acuerdo con la etapa c), las cápsulas obtenidas previamente se filtran para obtener partículas sólidas de polímero que han encapsulado la mezcla de Bordeaux.

Este ejemplo ilustra así los diferentes objetos de la invención.

20 Ensayo n° 1

El presente es un ensayo de control.

25 Se introdujeron 6,99 g de la mezcla de Bordeaux en 353,01 g de agua bi-permutada. Se verifica que la mezcla de Burdeos no sea soluble en agua y que se asienta muy rápidamente. Esta mezcla se usa hoy en día, lo que plantea el problema de una gran cantidad de principio activo que se ha decantado en el fondo del recipiente.

30 Ensayo n° 2

El siguiente ensayo ilustra la invención.

35 De acuerdo con la etapa a) del procedimiento de la invención, primero se introducen en un reactor de un litro 66,6 g de una emulsión de tipo HASE al 30% de extracto seco, que comercializa COATEX™ con el nombre de DV540. A continuación se agregan 300 g de agua bi-permutada, seguidos por 7 g de una mezcla de Bordeaux en polvo.

A continuación se agrega 50% de hidróxido de sodio para llevar el pH a un valor de 8,5.

40 Lo anterior da como resultado una pasta viscosa en la que el principio activo queda atrapado en las cajas de solvatación del polímero tipo HASE.

45 Luego se vierten 80 ml de una solución de ácido fosfórico al 4% sobre esta pasta (mediante agitación). El pH es entonces ahora igual a 6,1.

Lo anterior da como resultado una formulación líquida azul que permanece estable durante tres semanas.

50 De acuerdo con la etapa b) del procedimiento de la invención, se toman 175 gramos de la formulación obtenida anteriormente y se agregan 50 ml de una solución de ácido fosfórico al 4%. Así se obtienen 225 gramos de una formulación a un pH 2,6, que consiste en cápsulas de polímero que tienen un color azul muy oscuro: por tanto esto significa que la mezcla de Bordeaux está bien encapsulada.

55 De acuerdo con la etapa c) del procedimiento de la invención, el medio se filtra fácilmente para obtener partículas sólidas.

Ejemplo 2

60 Este ejemplo ilustra el procedimiento de acuerdo con la invención en el que, según la etapa a) de dicho procedimiento, se produce una formulación acuosa de un principio activo agroquímico que es cipermetrina (CAS número 52315-07-8): Esto productos es una sustancia con un principio activo fitosanitario que tiene un efecto insecticida y que pertenece a la familia química de los piretroides sintéticos.

65 Su solubilidad en agua es igual a 0,01 mg / L.

Aquí se muestra cómo el procedimiento según la invención hace posible multiplicar por más de 3 millones la

cantidad en peso seco de cipermetrina disuelta en agua (la cipermetrina, de hecho, queda atrapada por las cajas de solvatación del polímero).

5 Ensayo n° 3

Este ensayo ilustra la invención.

10 En un reactor de 0,5 litros se introducen 0,82 gramos de cipermetrina y luego 182 gramos de agua bi-permutada, seguidos de 16,5 gramos de una emulsión de tipo HASE con un contenido de sólidos del 30%.

Esta emulsión consiste en, expresado como un porcentaje en peso de los monómeros en relación con el peso total de los monómeros:

- 15
- 38,2 % de ácido metacrílico,
 - 26,3 % de metacrilato de metilo y 26,3% de acrilato de etilo,
 - 9,2 % de un monómero hidrófobo de fórmula (I) en donde R es un metacrilato, R₁ y R₂ designan el radical metilo, m + n + p = 25, q=1, y R' es un grupo alquilo lineal hidrófobo que tiene 20 átomos de carbono.

20 De acuerdo con la etapa a) del procedimiento, el medio se neutraliza hasta que se obtiene un pH igual a 8,6 mediante la adición de hidróxido de sodio.

Lo anterior da como resultado un gel viscoso.

25 Luego se vierten 40 gramos de una solución de ácido fosfórico al 4% para obtener un pH igual a 5,2.

30 Lo anterior da como resultado una solución ligeramente turbia: la cipermetrina ha sido atrapada en las cajas de solvatación creadas por el polímero tipo HASE. De esta forma, el 3,4% en peso de cipermetrina quedó atrapado en el agua, mientras que la solubilidad en el estado de este producto es extremadamente baja (0,01 mg / L, es decir 0,000001% en peso de material soluble en agua). La solubilidad de la cipermetrina se ha multiplicado por más de 3 millones.

35 Ensayo n° 4

Esta ensayo ilustra la invención.

40 En un reactor de 0,5 litros se introducen 0,82 gramos de cipermetrina y luego 182 gramos de agua bi-permutada, seguidos de 16,5 gramos de una emulsión de tipo HASE con un contenido de sólidos del 30%.

Esta emulsión consiste en, expresado como un porcentaje en peso de los monómeros en relación con el peso total de los monómeros:

- 45
- 38,0 % de ácido metacrílico,
 - 53,0 % de acrilato de etilo,
 - 9,0 % de un monómero hidrófobo de fórmula (I) en donde R es un metacrilato, R₁ y R₂ designan el radical metilo, m + n + p = 25, q=1, R' es un grupo alquilo lineal hidrófobo que tiene 16 átomos de carbono.

50 De acuerdo con la etapa a) del procedimiento, el medio se neutraliza hasta que se obtiene un pH igual a 8,5 mediante la adición de hidróxido de sodio.

Lo anterior da como resultado un gel viscoso.

55 Luego se vierten 40 gramos de una solución de ácido fosfórico al 4% para obtener un pH igual a 5,1.

60 Lo anterior da como resultado una solución ligeramente turbia: la cipermetrina ha sido atrapada en las cajas de solvatación creadas por el polímero tipo HASE. Justo con en el anterior, el 3,4% en peso de cipermetrina ha quedado atrapado en el agua, multiplicando por más de 3 millones su solubilidad.

REIVINDICACIONES

5 1. Método para producir una formulación que contiene al menos un principio activo agroquímico hidrófobo, y caracterizado por que comprende las etapas de:

10 a) mezclar al menos una emulsión del tipo HASE, que contiene al menos un copolímero de ácido (met) acrílico, un monómero insoluble en agua y un monómero que contiene al menos un grupo hidrófobo, al menos un principio activo agroquímico hidrófobo, al menos una base mineral u orgánica y agua, teniendo dicha mezcla un pH mayor que 5, preferiblemente 6, muy preferiblemente 7,

15 b) precipitar la mezcla obtenida después de la etapa a) ajustando el pH a un valor inferior a 6, preferiblemente 3, a fin de obtener una dispersión en agua de partículas sólidas,

c) opcionalmente, aislar las partículas sólidas obtenidas después de la etapa b) mediante la eliminación del agua.

20 2. Método según la reivindicación 1, caracterizado por que se hace uso, en la etapa a), de:

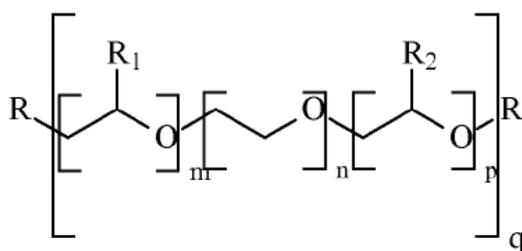
de 0,1% a 20%, preferiblemente de 0,1% a 10%, muy preferiblemente de 0,1% a 5% en peso seco de una emulsión del tipo HASE, con respecto al peso total de la formulación acuosa obtenida después de la etapa a),

25 y de 0,1% a 20% en peso seco de un principio activo agroquímico, con respecto al peso total de la formulación acuosa obtenida después de la etapa a).

30 3. Método según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por que se hace uso de un ácido fuerte durante la etapa b).

4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que en la emulsión del tipo HASE, el monómero insoluble en agua es un éster (met) acrílico elegido preferiblemente de acrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo y sus mezclas.

35 5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que dicho monómero que contiene al menos un grupo hidrófobo tiene la fórmula general (I):



(I)

40 en donde:

- m, n, p, y q son números enteros y m, n, p son menos de 150,
- R comprende una función de vinilo polimerizable,
- R₁ y R₂ son idénticos o diferentes y representan átomos de hidrógeno o grupos alquilo,
- 45 - R' es un grupo hidrófobo que comprende al menos 6, preferiblemente al menos 10, muy preferiblemente al menos 12 átomos de carbono.

50 6. Formulación compuesta por partículas sólidas en dispersión en agua obtenidas después de la etapa b) de precipitación del método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que las partículas sólidas que lo comprenden contienen al menos un principio activo agroquímico hidrófobo y al menos un copolímero de ácido (met) acrílico, un monómero insoluble en agua y un monómero que contiene al menos un grupo hidrófobo.

7. Formulación de conformidad con la reivindicación 6, caracterizada por que el monómero insoluble en

