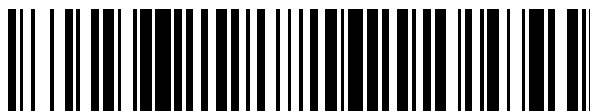


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 146**

51 Int. Cl.:

A01N 25/04 (2006.01)

C08F 8/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.05.2014 PCT/EP2014/060485**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.12.2014 WO14191288**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.05.2014 E 14728857 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018 EP 3003027**

54 Título: **Polímeros solubles en agua para composiciones agroquímicas**

30 Prioridad:

27.05.2013 IT VA20130029

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

30.04.2019

73 Titular/es:

**LAMBERTI SPA (100.0%)
Ufficio Brevetti, Via Piave 18
21041 Albizzate, IT**

72 Inventor/es:

**QUAGLIA, FILIPPO;
FORNARA, DARIO;
DI MODUGNO, ROCCO;
PICCO, CRISTINA;
D'ALOIA, ALESSANDRO;
BENETTI, ARIANNA;
FLORIDI, GIOVANNI y
LI BASSI, GIUSEPPE**

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 711 146 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

Polímeros solubles en agua para composiciones agroquímicas

5

Campo técnico

10 La presente invención hace referencia a composiciones acuosas agroquímicas que contienen al menos un principio agroquímicamente activo sólido, orgánico que es insoluble en agua y, como agente dispersante y humectante, un polímero soluble en agua carboxilado basado en uno o más ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, de 5% a 55% de grupos carboxílicos de dicho polímero soluble en agua que se esterifica con un poliestirilfenol polialcoxilado.

15

Antecedentes de la invención

20 Los pesticidas, dependiendo de las características de la sustancia activa que contienen y de su uso, pueden formularse como polvos secos, polvos humedecibles, gránulos dispersables, suspensiones concentradas, emulsiones y disoluciones concentradas, y su aplicación sobre el suelo, semillas y el follaje de las plantas normalmente ocurre la forma de solución acuosa, suspensión o emulsión.

25 En caso que la sustancia activa sea sólida e insoluble en agua, para dispersarla y suspenderla en agua, normalmente se utilizan tensioactivos que pueden ser poliméricos o no poliméricos; además de ayudar a la formación de mezclas de agua y materiales insolubles en agua, los tensioactivos reducen la tensión interfacial entre agua y el sustrato tratado y mejora la distribución y penetración de la sustancia activa. Generalmente se indica que actúan como dispersantes, agentes humectantes y potenciadores de penetración.

30 Los agentes humectantes o dispersantes que se utilizan comúnmente en la preparación de composiciones agroquímicas que contienen principios activos sólidos que son insolubles en agua, son por ejemplo, los lignosulfonatos de sodio, condensados de sulfonato/formaldehído de naftaleno de sodio, ésteres de fosfato de tristirilfenoletoxilato, copolímeros de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno.

35 Se conocen una variedad de tensioactivos poliméricos poliacrílicos que actúan como dispersantes, agentes de molienda y humectantes para composiciones agroquímicas; en los tensioactivos poliméricos poliacrílicos, una parte de la estructura habitualmente deviene hidrófila al insertar segmentos polietoxilatados, grupos de ácido carboxílico, grupos de ácido sulfónico, mientras que la parte hidrófoba de la estructura generalmente contiene cadenas de alquilo graso, grupos arilo, segmentos polipropoxilatados.

40 Entre los tensioactivos poliméricos poliacrílicos, particularmente aquellos que se obtienen por copolimerización de monómero que contienen grupos fuertemente de ácidos tal como grupos sulfónicos, se conocen y han sido apreciados desde hace mucho tiempo.

45 El documento US 2006/0142159 describe el uso de polímeros obtenidos por polimerización de radical de ácido 2-acrilamido-2-polipropano sulfónico y/o sus sales con uno o más macromonómeros hidrófobos, como estabilizadores para suspensiones concentradas.

50 El documento WO 2008/015185 describe composiciones agroquímicas pesticidas, caracterizadas por el hecho que comprenden desde 0,5 hasta 10% en peso de un polímero obtenido al polimerizar:

a) de 60 a 90% molar de ácido acrílico o metacrílico y/o ácido 2-acrilamido 2-polipropanosulfónico;

55 b) de 10 a 40% molar de un éster de ácido acrílico o metacrílico de un alcohol de 8 a 18 átomos de carbono.

60 El documento WO 2010/121976 hace referencia a formulaciones agroquímicas que comprenden un activo agroquímico o un dispersante que es un copolímero de ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados y sus sales, monómeros olefinicamente insaturados que portan una parte hidrófoba y, opcionalmente, ácido sulfónico olefinicamente insaturados o monómeros de ácidos fosfónicos y sus sales; se proporcionan ejemplos para el uso de benzil metacrilato, ácido acrílico y copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

65 Más ejemplos de dispersantes poliméricos poliacrílicos para composiciones agroquímicas se proponen en el documento US 6,767,86S (copolímeros de estireno/ácido (met) acrílicos) y en US 5,139,773 (copolímeros de metil metacrilato/ácido metacrílico/metoxi (polietilenglicol) metacrilato).

También son conocidos dispersantes poliméricos poliacrílicos similares que dispersan materiales inorgánicos en agua.

5 El documento US 6,093,764 se refiere a dispersantes poliméricos basados en al menos en un monómero que es etilénicamente insaturado y que tiene una función carboxílica y al menos un monómero oxialquilatado activo en superficie que es etilénicamente insaturado y termina con una cadena hidrófoba. Los dispersantes se preparan por copolimerización de radical de los monómeros. Los dispersantes del documento US 6,093,764 son útiles para dispersar en agua sustancias minerales, tal como carbonatos de calcio, sulfatos de calcio, dióxido de titanio, talco, mica y otros minerales.

10 El documento US 5,320,672 describe dispersantes asociativos para pigmentos, particularmente para dispersar arcilla de caolina en una composición de revestimiento de papel, que son la sal de sodio o de ácido acrílico copolimerizado con un éster de acrilato que contiene 20 moles de óxido de etileno e hidrófobos de fenil estearilo.

El documento FR 2 925 365 describe un copolímero que comprende ácido (met) acrílico, un monómero de éster (met) acrílico y un monómero hidrófobo asociativo que se utiliza como encapsulador de aceite.

20 Se ha encontrado ahora que el uso, como agente dispersante y humectante, de un polímero soluble en agua carboxilado basándose en uno o más ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, de 5% a 55% de los grupos carboxílicos de dicho polímero soluble en agua se esterifican con un poliesterilfenol polialcoxilado, lo que proporciona ventajas inesperadas en la preparación de composiciones agroquímicas que comprenden al menos un pesticida orgánico sólido insoluble en agua.

25 El polímero carboxilado soluble en agua ("polímero soluble en agua") puede prepararse dos (2) etapas al i) polimerizando radicalmente los ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados, ácidos bi-carboxílicos o anhídrido de los mismos, y ii) esterificando en una etapa subsecuente el polímero carboxilado de esa forma obtenido con numerosas cantidades del poliesterilfenol polialcoxilado.

30 El polímero carboxilado soluble en agua de conformidad con la invención se comporta como un muy buen agente dispersante en molienda de sustancias agroquímicamente activas orgánicas solubles en agua que se dispersan en agua; además, el polímero es muy eficiente al promover la formación de sistemas acuosos concentrados estables que comprenden las sustancias agroquímicamente activas orgánicas insolubles en agua y ayuda a su dilución final en agua.

35 Es por eso que la composición agroquímica acuosa de la invención es ventajosamente un concentrado de suspensión (SC, por sus siglas en inglés de *suspension concentrate*) en el que la sustancia agroquímicamente activa orgánica insoluble en agua se suspende en agua a concentración de aproximadamente 50 hasta aproximadamente 1100 g/L.

Los concentrados de suspensión son suspensiones líquidas estables de partículas de pesticidas muy pequeñas que ofrecen muchas ventajas, como la facilidad de manejo y dosificación, seguridad para el operario y para el ambiente, y además economía.

45 Debido a la hidrofobicidad y baja densidad de la mayoría de las sustancias agroquímicamente activas orgánicas insolubles en agua, la preparación de su concentrado de suspensión estable es frecuentemente un objetivo desafiante y requiere la adaptación precisa de los agentes humectantes y dispersantes. La mayoría de las veces, se requiere una combinación de diferentes sustancias, cada una que realiza una función específica (como agente de molienda, adelgazante, agente humectante, dispersantes) se requiere.

50 Por lo tanto, es altamente deseable en el campo proporcionar un producto químico que sea versátil y único y que sea capaz de realizar toda las funciones anteriores en la preparación de concentrados de suspensión estables de diferentes sustancias agroquímicamente activas orgánicas insolubles, incluso en mezcla.

55

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

60 Un objetivo de la presente invención es una composición acuosa agroquímica que contenga al menos un principio agroquímicamente activo orgánico sólido que es insoluble en agua y un polímero soluble en agua carboxilado en el cual a) al menos 85% en moles de las unidades monoméricas provienen de ácidos monocarboxílicos de C₃-C₅ etilénicamente insaturados, ácidos bi-carboxílicos o sus anhídridos y de 0 hasta 15% en moles de las unidades de monómero se derivan de uno o más monómeros etilénicamente insaturados no carboxilados, b) de 5% hasta 55% de los grupos de ácido carboxílico del polímero son esterificados con al menos un poliesterilfenol polialcoxilado.

65

Otro objetivo de la invención es un polímero carboxilado soluble en agua en donde a) en el que al menos el 85% en moles de las unidades de monómero se derivan de ácidos monocarboxílicos C₃-C₅ de carbono etilénicamente insaturados, ácidos bi-carboxílicos o sus anhídridos y de 0 a 15% de las unidades de monómero derivan de uno o más monómeros etilénicamente insaturados no carboxilados b) de 5% a 55% de los grupos de ácido carboxílico del polímeros son esterificados con al menos un poliestirilfenol polialcoxilado, el polímero soluble en agua se obtiene al i) polimerizar radicalmente al menos 85% en moles de ácidos monocarboxílicos de C₃-C₅ etilénicamente insaturados, ácidos bi-carboxílicos o anhídrido de los mismos y de 0 a 15% en moles de uno o más monómeros etilénicamente insaturados no carboxilados, ii) esterificar el polímero carboxilado de esa forma obtenido desde 5% hasta 55% de equivalentes, basándose en los grupos de ácido carboxílico del polímero, de un poliestirilfenol polialcoxilado.

Aún otro objetivo de la invención es un proceso para la preparación de un polímero carboxilado soluble en agua en el cual a) al menos 85% en moles de las unidades de monómero se derivan de ácidos monocarboxílicos C₃-C₅ de etilénicamente insaturados, ácidos bi-carboxílicos o sus anhídridos y de 0 hasta 15% en moles de los unidades de monómero se derivan de uno o más monómeros etilénicamente insaturados no carboxilados b) de 5% a 55% de los grupos de ácido carboxílico del polímero son esterificados con al menos un poliestirilfenol polialcoxilado, el polímero soluble en agua se obtiene al i) polimerizar radicalmente al menos 85% en moles de ácidos monocarboxílicos C₃-C₅ etilénicamente insaturados, ácidos bi-carboxílicos o anhídrido de los mismos y desde o hasta 15% en moles de uno o más monómeros etilénicamente insaturados no carboxilados, ii) esterificar el polímero carboxilado de esa forma obtenido con desde 5% hasta 55% de equivalentes, basándose en los grupos de ácido carboxílico del polímero, de un poliestirilfenol polialcoxilado.

Las características y ventajas de utilizar el polímero carboxilado soluble en agua de acuerdo con la presente invención se ilustran en detalle en la siguiente descripción.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

En la presente solicitud, los términos "pesticida", "sustancia agroquímicamente activa", y "principio agroquímicamente activo" se utilizan como sinónimos y se refieren a las especialidades químicas que se utilizan en agricultura para tratar las enfermedades de especies vegetales, para protegerlas de efectos biológicos adversas o para regular su ciclo de vida.

Por "polímero soluble en agua" se entiende un polímero que es soluble en agua a una concentración de al menos 1% en peso (agua destilada, 20°C).

Por sustancia agroquímicamente activa "sólida" se entiende decir una sustancia agroquímicamente activa que es sólida a temperatura ambiente.

Por sustancia agroquímicamente activa "insoluble en agua" o "no soluble en agua" se entiende una sustancia agroquímicamente activa que es soluble en agua por al menos de 20 g/L (agua destilada, 20°C).

Los principios agroquímicamente activos útiles incluye herbicidas, fungicidas, insecticidas, acaricidas, reguladores de crecimiento de las plantas (excluidos los fertilizantes, adyuvantes y el agua), bactericidas, nematocidas, miticidas, rodenticidas, molusquicidas, repelentes de aves.

Los ejemplos específicos de herbicidas incluyen; ureas sustituidas tales como diuron, isoproturon, linuron; ureas de sulfonilo, tales como metsulfuron-metilo, y tribenuron-metilo; biscalbamatos, tales como desmerifan y fenmedifan; metamitron; quinmerac; cloridazon; propizamida; diflufenican; metribucin.

Los ejemplos específicos de fungicidas incluyen tiocarbamatos, particularmente alquilenbis(ditiocarbamato)s, tales como maneb y mancozeb; estrobilurinas tales como azoxistrobina y kresoxim-metil, dicarboximidias tales como iprodiona; azoles tales como propiconazol, difenoconazol y tebuconazol; fludioxonil; aloftalonitrilos, tales como el clorotalonil.

Los ejemplos específicos de insecticidas incluyen ureas de benzoilo tales como diflubenzuron; imidacloprida; carbamato, tales como carbarilo.

Los ejemplos específicos de acaricidas incluyen tetrazinas, tales como la clofentesina.

El principio agroquímicamente activo se caracteriza normalmente por tener un alto punto de fusión, para evitar la fusión en el proceso de molienda, que es un punto de fusión superior a 40°C, y, preferiblemente, por tener una solubilidad muy baja en agua (<2000 ppm, agua destilada, 20°C), para reducir el riesgo de crecimiento de cristales durante su almacenamiento a largo plazo en la composición agroquímica o una vez diluido con agua.

ES 2 711 146 T3

Las composiciones agroquímicas acuosas que contienen al menos un principio agroquímicamente activo orgánico sólido que es insoluble en agua están ventajosamente en forma de concentrados de suspensión acuosa estable y generalmente se diluye como se diluyen con agua u otro solvente apropiado justo antes de su utilización en el campo.

- 5 El concentrado de suspensión acuosa comprende de 50 g/L hasta 1100 g/L y más preferiblemente desde 200 g/L a 700 g/L, de principio agroquímicamente activo y desde 0,05 hasta 10% en peso, y más preferiblemente desde 0,5 hasta 8% en peso, del polímero soluble en agua definido anteriormente.
- 10 El contenido de agua en el concentrado de suspensión es normalmente de 20 hasta 80% en peso.
- El polímero soluble en agua carboxilado, que actúa como agente humectante y dispersante, es el rasgo característico de la composición agroquímica acuosa.
- 15 En el polímero soluble en agua al menos 50% en moles de las unidades de monómero se derivan de ácidos monocarboxílicos de 3 a 5 átomos de carbono etilénicamente insaturados, ácidos bi-carboxílicos o anhídridos de los mismos que se seleccionan entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido itacónico y sus anhídridos.
- 20 En el polímero soluble en agua preferiblemente al menos el 85% en moles de las unidades de monómero, y muy preferiblemente el 100% en moles de las unidades de monómero, se derivan de ácido acrílico.
- De 0 hasta 15% en moles de las unidades de monómero del polímero soluble en agua carboxilado se derivan de uno o más monómeros no iónicos o iónicos etilénicamente insaturados no carboxilados.
- 25 Los ejemplos de los monómeros no carboxilados son amidas, ésteres de alquilo, con o sin grupos hidroxilo o amino en el radical de éster, alcoholes, ácidos sulfónicos y éteres con radicales etilénicamente insaturados, olefinas y estireno.
- 30 Los ejemplos específicos de monómeros no carboxilados son acrilamida, metacrilamida, ácido 2-alquilamida-2-metilpropanosulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido allilfosfónico, vinil acetato, vinil propionato, metil acrilato y metacrilato, metil acrilato y metacrilato, hidroxietil acrilato y metacrilato, hidroxipropil acrilato y metacrilato, dialquilaminoetil acrilato y metacrilato, vinil glicol, alcohol arílico, etileno, propileno, isobutileno, metil vinil éter, etil vinil éter, isobutil vinil éter, estireno y butadieno.
- 35 Preferiblemente, los monómeros no carboxilados son iónicos, y la suma de los ácidos monocarboxílicos de C₃-C₅ etilénicamente insaturados, ácidos bi-carboxílicos o sus anhídridos y los monómeros no carboxilados es 100% en moles, lo que mejora la versatilidad del polímero soluble en agua.
- 40 Con el término "poliesterilfenol" nos referimos a dietirilfenol, y triesterilfenol, y también el análogo di- y tri- α -metilesterilfenol.
- 45 Con el término "polialcoxilado" hacemos referencia a alcoxilado con más de un mol de al menos un óxido de etileno, que normalmente es óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno.
- De acuerdo con realizaciones particularmente preferidas, los grupos de ácido carboxílico del polímero soluble en agua son esterificados con al menos un poliesterilfenol polialcoxilado que es triesterilfenol polietoxilado, muy preferiblemente se esterifican con al menos un triesterilfenol que es polietoxilado de 10 hasta 30 moles de óxido de etileno; del 5 hasta el 55%, preferiblemente del 8% hasta el 30%, muy preferiblemente del 10% hasta el 15%, de los grupos de ácido carboxílico del polímero soluble en agua son esterificados con el poliesterilfenol polialcoxilado.
- 50
- 55 Especialmente en esta realización preferida el polímero soluble en agua tiene una versatilidad notable, que muestra excelentes rendimientos de humectación y dispersión sobre diferentes principios agroquímicamente activos, incluso en forma concentrada.
- 60 Por diferentes principios agroquímicamente activos queremos decir principios agroquímicamente activos que son diferentes no solamente en su estructura química, sino también en su lipofilia. En agroquímica, el logaritmo de la relación de las concentraciones del soluto no ionizados en dos solventes, respectivamente octano y agua, se utiliza como un índice de la lipofilia de pesticida, y se denominan logP octanol/agua, o logPOW, o simplemente LogP.
- 65 El polímero soluble en agua de la invención de esa forma consciente en la preparación de concentrados de suspensión acuosa que contienen desde 50 hasta 1100 g/L de al menos un pesticida que tiene logPOW desde -1,5 a +6.

ES 2 711 146 T3

Los concentrados de suspensión acuosa que contienen principios activos agroquímicos, al menos dos de ellos que difieren del logPOW de más de una unidad de 1,0 unidad, incluso de más de 1,5 unidades, y por lo tanto son otro objetivo de la invención.

5 Preferiblemente los grupos de ácido carboxílico del polímero carboxilado soluble en agua están salificados parcial o totalmente con bases inorgánicas, tales como hidróxido de sodio, potasio o amonio, o bases orgánicas.

10 Más preferiblemente la base es orgánica y es una amina primaria, secundaria terciaria. Ejemplos de aminas útiles son trietanolamina, monoetanolamina, dietanolamina, monoetanolamina, dietilamina, ciclohexilamina.

Los polímeros solubles en agua carboxilados útiles pueden obtenerse mediante dos métodos sintéticos diferentes.

15 De acuerdo con el primer método sintético y preferido, el polímero soluble en agua carboxilado se prepara i) polimerizando radicalmente al menos 85% en moles de ácidos monocarboxílicos de C₃-C₅ átomos de carbono etilénicamente insaturados, ácidos bi-carboxílicos y sus anhídridos y de 0 hasta 15% en moles de uno o más monómeros etilénicamente insaturados no carboxilados, ii) esterificando el polímero obtenido de esa forma de 5% hasta 55% de equivalentes, basándose en los grupos de ácido carboxílico del polímero, de un poliestirilfenol poliacoxilado, para obtener un polímero soluble en agua pos-esterificado.

20 De conformidad con el segundo método sintético, el polímero soluble en agua carboxilado se prepara mediante polimerización radical de 0,8 a 19 equivalentes de ácidos monocarboxílicos de C₃-C₅ etilénicamente insaturados, ácidos bi-carboxílicos o anhídridos de los mismos, con un equivalente de uno o más monómeros etilénicamente insaturados derivados de un poliesterilfenol poliacoxilado, y opcionalmente con uno o más monómeros etilénicamente insaturados no carboxilados, para obtener un polímero soluble en agua copolimerizado de conformidad con la invención.

30 Se prefiere el primer método porque implica el uso de cantidades menores de solvente, habitualmente de agua, y especialmente debido a que proporciona un dispersante de mejor desempeño.

35 Sin estar limitado por ninguna teoría, se supone que el mejor rendimiento puede derivarse de la sustitución más uniforme de los grupos de éster a lo largo de la columna del polímero soluble en agua realmente, los ácidos monocarboxílicos de C₃-C₅ etilénicamente insaturados, ácidos bi-carboxílicos, o anhídrido de los mismos, y los monómeros derivados de un poliestirilfenol poliacoxilado poseen diferentes parámetros de polimerización, que incluyen diferente reactividad y movilidad y este hecho solo posiblemente conduce a una distribución diferente, menos homogénea de los grupos de éster del polímero soluble en agua copolimerizado que en el polímero soluble en agua posesterificado.

40 Especialmente en caso en donde el grado de esterificación sea cercano del nivel útil inferior de conformidad con la invención, una parte significativa de las cadenas de polímero sin desempeño completamente no esterificada incluso se espera que estén presentes en el polímero soluble en agua copolimerizado.

45 Además, el polímero soluble en agua copolimerizado tiene una distribución de peso molecular más amplia, cantidad superior de monómeros residuales y polímeros de bajo peso molecular, que no se pueden eliminar de manera económica.

50 En el etapa i) del primer método sintético, los ácidos monocarboxílicos de C₃-C₅ etilénicamente insaturados, ácidos bi-carboxílicos o sus anhídridos, que se seleccionan entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido itacónico y anhídrido de los mismos, y opcionalmente el uno o más monómeros etilénicamente insaturados no carboxilados se polimerizan radicalmente en la presencia de iniciadores de polimerización para obtener un polímero que tiene peso molecular de peso promedio entre 500 y 50.000 daltons, preferiblemente desde 500 a 10.000 daltons, muy preferiblemente desde 1.000 hasta 8.000 daltons, según lo determinado por cromatografía de permeación de gel con estándares de ácido poliacrílico.

60 La polimerización del etapa i) del primer método sintético y la polimerización del segundo método sintético pueden se puede realizar mediante los métodos conocidos de polimerización en solución, a granel, de precipitación o en emulsión.

El método de polimerización en solución, y particularmente polimerización en solución acuosa es el método preferido.

65 Si los polímeros se preparan por polimerización de solución o de precipitación, el solvente puede ser agua, una mezcla de agua y hasta 60% en peso, basándose en la mezcla, de un solvente que contiene OH que se selecciona de entre alcoholes de C1-C6, alquilenglicoles de C2-C10 átomos de carbono, en donde la

ES 2 711 146 T3

- cadena de alquileo puede interrumpirse por uno o más átomos de oxígeno no adyacentes y monoéteres de alquilen glicoles de C2-C10 con alcanoles de C1-C4 átomos de carbono. Ejemplos de solventes que contienen OH adecuados son el metanol, etanol, isopropanolol, n-butanol, etilenglicol, dietilenglicol, metildiglicol, dipropilen glicol, butil glicol, butil diglicol, trietilenglicol, los metil éteres de dichos glicoles y también oligómeros de óxido de etileno que contienen de 4 a 6 unidades de óxido de etileno, oligómeros de óxido de propileno que contienen de 3 a 6 unidades de óxido de propileno y también coligómeros de polietilenglicol-polipropilenglicol.
- Además, el medio de reacción acuosa puede comprender adicionalmente otros solventes visibles en agua tal coma acetona, metil etil cetona, tetrahidrofurano, dioxano, N-metilpirrolidona, dimetil formamida, etc.
- Según una realización particularmente preferida, la polimerización se lleva a cabo en agua como el único solvente.
- Si la etapa i) se realiza por polimerización de solución de precipitación, el solvente también puede ser un solvente inerte orgánico. Los solventes adecuados incluyen éteres cíclicos tales como el tetrahidrofurano o dioxano, cetonas como acetona, metil etil cetona, ciclohexanona, éteres de ácidos carboxílicos alifáticos, alcanoles de C1-C4, por ejemplo, acetato de etilo o acetato de n-butilo, hidrocarburos aromáticos tales como el tolueno, xilenos, cumeno, clorobenceno, etilbenzeno, mezclas industriales de alquilaromáticos, ciclohexano y mezclas industriales de productos alifáticos.
- Los iniciadores de polimerización utilizados para la polimerización de radical libre son preferiblemente solubles en el media de reacción. Se utilizan en cantidades de hasta 30% en peso, preferiblemente de 0,05 a 15% en peso, de manera particularmente preferible de 0,2 a 8% en peso, en base a los monómeros utilizados en la polimerización.
- Si la polimerización se realiza en un solvente que contiene agua, se da preferencia al uso de iniciadores de polimerización solubles en agua tales como el persulfato de sodio, persulfato potasio, persulfato de amonio, peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de terc-butilo, dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidinopropana). Los iniciadores se utilizan ya sea solos o en mezcla, por ejemplo mezclas de peróxido de hidrógeno y persulfato de sodio.
- Los sistemas iniciadores de redox conocidos también pueden utilizarse como iniciadores de polimerización. Tales sistemas iniciadores de redox comprenden al menos un compuesto que contiene peróxido en combinación con un coiniciador de redox, por ejemplo compuesto de azufre que tienen una acción de reducción, por ejemplo bisulfitos, sulfitos, tiosulfatos, ditionitos y tetratonatos de metales alcalinos y compuestos de amonio, hidrato de hidroximetanos sulfinato de sodio y tiourea. De esa forma, es posible utilizar combinaciones de peroxodisulfatos con metal alcalino o sulfitos de hidrógeno de amonio, por ejemplo, peroxodisulfato de amonio y bisulfito de amonio. La relación en peso de compuestos que contienen peróxido a los coiniciadores de redox preferiblemente es desde 30:1 hasta 0,05:1.
- En combinación con los iniciadores o los sistemas iniciadores de redox, es posible utilizar adicionalmente catalizadores de metal de transición tal como hierro, níquel, cobalto, manganeso, cobre, vanadio o sales de cromo, por ejemplo sulfato de hierro (II), cloruro de cobalto (II), sulfato de níquel (II), cloruro de cobre (I), acetato de manganeso (II), acetato de vanadio (III), cloruro de manganeso (II). Con base en los monómeros, estas sales de metal de transición usualmente se utilizan en cantidades desde 0,1 ppm hasta 1000 ppm. De esa forma, es posible utilizar combinaciones de peróxido de hidrógeno con sales de hierro (II), por ejemplo, de 0,5 hasta 30% de peróxido de hidrógeno y de 0,1 hasta 500 ppm de sal de Mohr.
- Para la polimerización en un medio no acuoso, se da preferencia al uso e iniciadores tales como el peróxido de dibenzoilo, peróxido de diclohexilo, peróxido de dilaurilo, peróxido de metil etil cetona, peróxido de acetil acetona, hidroxí eróxido de terc-butilo, hidroxiperóxido de comino, perneodecanoato de tert-butilo, perpivalato de tert-amilo, perpivalato de tert-butilo, perneohexanoato de tert-butilo, tert-butil per-2-etilhexanoato, terc-butil perbenzoato, azobisisobutironitrilo, dihidrocloruro de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobitiramidina), 4,4'-azobis(ácido 4--cianovalérico). En combinación con estos iniciadores, es posible utilizar agentes reductores tal como benzoina, dimetil anilina, ácido ascórbico y si se desea, complejos y sales de metales de transición que son solubles en el medio de reacción.
- La reacción de polimerización preferiblemente se realiza de 50 hasta 160°C y muy particularmente de manera preferible de 80 hasta 120°C. Se da preferencia para llevar a cabo la reacción con exclusión de oxígeno, preferiblemente en atmosfera de nitrógeno. La polimerización realiza a presión atmosférica, pero es posible emplear presiones inferiores o superiores, particularmente cuando las temperaturas de polimerización empleadas están por encima del punto de ebullición del solvente.
- Para establecer el peso molecular deseado de los polímeros tal y como se indicó anteriormente, puede ser necesario llevar a cabo la polimerización en la presencia de un regulador de peso molecular, es decir una sustancia habitual de terminación de cadena. Los reguladores de peso molecular adecuados incluyen, por

ejemplo, formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, n-butiraldehído, isobutilaldehído, ácido fórmico, formato de amonio, hidroxilamina y su sulfato, cloruro o fosfato; compuestos que contienen SH tal como ácido tioglicólico, ácido mercaptopropiónico, mercaptoetanol, mercaptopropanolol, mercaptobutanoles, mercaptoetanol, ácido tiomaleico, tiofenol, 4-terc-butiltiofenol, n-dodecilmercaptano, tert-dodecilmercaptano.

5

Otros ejemplos adicionales de reguladores de polimerización son alcohol alílico, butanol, isopropanolol, n-butanol y, isobutanol, glicol, glicerol, pentaeritritol.

10

Si se requiere el uso de reguladores de polimerización, se emplean en cantidades de hasta 20% en peso, en función de los monómeros. La polimerización preferiblemente se realiza en presencia de 0,5 a 15% en peso de un regulador de polimerización que contiene SH, basado en los monómeros.

15

Las condiciones de reacción de la etapa de esterificación ii) del primer método sintético ya son conocidas y están dentro del campo de aquellos expertos en la materia. Preferiblemente, el poliesterilfenol polialcoxilado limpio se mezcla con la mezcla de reacción obtenida del etapa i); si está presente agua, y si se destila y se lleva a cabo esterificación por adición de un catalizador de esterificación, típicamente ácido p-toluensulfónico, calentando la mezcla entre 100°C y 200°C y destilando el agua de reacción, si corresponde.

20

La cantidad de poliesterilfenol polialcoxilado en el etapa ii) se calcula valorando los grupos ácidos del polímero obtenido del etapa i) y del grado de esterificación final deseado. De forma análoga, la finalización de la reacción se controla mediante la valoración de los grupos ácidos del polímero, hasta que alcancen el valor teórico (calculado a partir de los grupos de ácidos iniciales valorados del polímero y la cantidad de poliesterilfenol polialcoxilado).

25

Los monómeros etilénicamente insaturados derivados de poliesterilfenol polialcoxilado y utilizados para preparar el polímero soluble en agua polimerizado de conformidad con el segundo método sintético habitualmente son el mono o diéster de poliesterilfenol polialcoxilado con ácido (met)acrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico.

30

El polímero soluble en agua obtenido tanto del primer método como del segundo método preferiblemente se hace reaccionar con una base para salificar parcial o totalmente los grupos de ácido carboxílico y mejorar su solubilidad en agua.

35

La base puede ser una base inorgánica, como hidróxido de sodio, potasio o amonio, u orgánica.

Preferiblemente las bases orgánicas y es una amina primaria, secundaria o terciaria. Ejemplos de aminas útiles son trietanolamina, monoetanolamina, dietanolamina, monoetilamina, dietilamina, ciclohexilamina.

40

El polímero soluble en agua puede diluirse, antes o después de la salificación, con un solvente adecuado; los glicoles, y especialmente el monopropilenglicol, son los diluyentes preferidos.

45

El concentrado de suspensión de la invención se prepara habitualmente al diluir en agua el polímero soluble en agua, agregando el pesticida y molienda.

50

El concentrado de suspensión acuosa también puede comprender un agente contra la sedimentación y un anticongelante.

55

Agentes anti-sedimentación habitualmente se añaden a los concentrados de suspensión para prevenir o al menos reducir la sedimentación de micropartículas durante el almacenamiento. Generalmente son polímeros solubles en agua que imparten algo de viscosidad al agua y pueden formar una estructura o gel en donde las partículas permanecen atrapadas y sin unirse. Ejemplos de agentes anti-sedimentación solubles en agua son goma de xantano, derivados de celulosa, por ejemplo hidroxietilcelulosa, gomas naturales, almidones modificados, alcohol polivinílico, óxido de poli(etileno). Entre los anteriores, la goma de xantano es por mucho el agente anti-sedimentación más utilizado. Junto con espesante de polímero soluble en agua, arcillas dispersadas finas (bentonita, atapulgita) y sílices de alta superficie también pueden utilizarse para ayudar a la estabilidad de la suspensión.

60

Los agentes anti-sedimentación usualmente equivalen aproximadamente a 0,05 a 1% en peso del concentrado de suspensión.

Las composiciones agroquímicas de la invención además pueden contener uno o más aditivos con diferentes funciones, tales como:

65

- fertilizantes o micro nutrientes
- tensioactivos
- agentes humectantes

- inhibidores de crecimiento cristal
- otros productos, tal como agentes anti-espuma, colorantes, estabilizadores y amortiguadores
- los aditivos normalmente utilizados en composición agroquímica

5 Las composiciones agroquímicas de la invención ventajosamente no contienen ningún otro agente humectante dispersante, ya que el polímero soluble en agua carboxilado de la invención cumple perfectamente con ambas funciones.

10 EJEMPLOS

Se han utilizado los siguientes productos en la síntesis:

15 PA1 = ácido poliacrílico en agua, que tiene MWw de aproximadamente 2000 daltons como se determinó por GPC con estándar poliacrílico.

PA2 = ácido poliacrílico en agua, que tiene MWw de aproximadamente 7000 daltons como se determinó por GPC con estándar poliacrílico.

20 TSP = 20 moles de triestirilfenol etoxilado.

nP = 20 moles de 4-n-nonilfenol etoxilado.

CS= 25 moles de alcohol cetilestearilo etoxilado.

25

Preparación de los polímeros solubles en agua.

Preparación de polímero soluble en agua 1.

30

Se agregan 304,0 g de polímero acrílico PA1 y 296,0 g de agentes de esterificación TSP en un recipiente de reacción equipado con calentamiento, agitador, termómetro, un sistema de introducción de los reactivos, dicho recipiente de reacción está conectado a un refrigerador provisto de recolector de agua. La mezcla de reacción se calienta lentamente a 130°C bajo agitación y bajo el flujo de nitrógeno hasta que toda el agua de dilución de polímero de ácido acrílico se destila. A continuación, a una temperatura de aproximadamente 130°C, se agrega monohidrato de ácido p-toluensulfónico. La temperatura se ajusta a 180°C. La mezcla de reacción se mantiene a la temperatura de reacción hasta que el índice de acidez alcanza el valor indicado en la tabla 1.

35

40 En este punto, la mezcla de reacción se enfría a 100°C y, bajo agitación, se añaden lentamente 302,4 g de monopropilenglicol y 201,6 g de agua destilada.

La mezcla de reacción se mantiene con agitación hasta que el producto se vuelve homogéneo.

45 A una temperatura de aproximadamente 60°C se agregan en 150 g de trietanolamina para llevar el pH de la solución acuosa del al 1% de la composición resultante a aproximadamente a 7 (polímero soluble en agua a 1, 50% en peso de a.m.).

50 De manera análoga, se prepararon los polímeros solubles en agua 2 a 8 (50% en peso de a.m.), 9 (85% en peso de a.m.) y 10 (80% en peso de a.m.), con los reactivos detallados en la tabla 1. La tabla 1 resume la preparación y estructura química de los polímeros solubles en agua.

Tabla 1

WSP	PA	% de E	E	Acido N°.	E (g)	PA (g)	MPG (g)	Agua (g)	TEA (g)
1	PA1	12,5	TSP	203	296,0	304,0 ¹⁾	302,4	201,6	150,0
2*	PA1	12,5	nP	203	196,8	203,2 ²⁾	252,0	168,0	120,0
3	PA1	6,2	TSP	318	262,4	537,6 ²⁾	540,0	360,0	350,0
4	PA1	25,0	TSP	105	206,5	143,5 ³⁾	168,8	112,5	60,0
5	PA2	25,0	TSP	106	233,3	116,6 ⁴⁾	175,4	117,0	60,0
6*	PA1	12,5	CS	190	181,2	168,8 ²⁾	222,0	148,0	100,0

WSP	PA	% de E	E	Acido N°.	E (g)	PA (g)	MPG (g)	Agua (g)	TEA (g)
7	PA1	50,0	TSP	39	260,0	90,0 ³⁾	120,4	80,2	17,0
8	PA2	50,0	TSP	40	280,0	70,0 ⁴⁾	168,8	112,5	60,0
9*	PA1	75,0	TSP	14	427,0	73,0 ¹⁾	15,8	31,5	12,0
10*	PA2	75,0	TSP	14	342,8	57,2 ⁴⁾	17,6	17,6	7,5

*comparativo
WSP = polímero soluble en agua
PA = ácido poliacrílico
% de E = % de grupos de ácido carboxílico esterificados en el WSP
E = agente esterificante
N° ácido = número de ácido expresado en mg KOH / g
(g) = gramos
MPG = monopropilenglico
TEA = trietanolamina 98%
materia seca del PA: 1) 54% en peso; 2) 55% en peso 3) 42% en peso 4) 53% en peso

Preparación de los concentrados en suspensión.

5 Los polímeros solubles en agua 1 a 10 se utilizan para preparar concentrados de suspensión de principios agroquímicamente activos.

Los concentrados de suspensión se prepararon con el principio listado en las tablas 2 a 9 y de conformidad con el siguiente procedimiento:

- 10
- 1) En un vaso de precipitados se mezclan conjuntamente monopropilenglicol (MPG) y polímero soluble en agua para formar una solución homogénea.
 - 2) Se añade agua y se agita la solución hasta que sea cristalina.
 - 3) Se añade el principio agroquímicamente activo.
- 15
- 4) La suspensión obtenida se mezcla utilizando un mezclador de alto cizallamiento (Ultra Turrax) durante al menos diez minutos.
 - 5) La suspensión se muele con DYBO®-MILL KD hasta tamaño de partícula de los principios activos se inferior a 5 micras, medido como D(90) (véase a continuación).
- 20
- 6) El concentrado de suspensión se completa agregando una goma de xantano para obtener una viscosidad Brookfield de 700 a 1800 mPa*s a 20 rpm, 20°C y mezclando durante al menos una hora (cuando sea posible).

Se midieron las siguientes características de los concentrados de suspensión:

- 25
- Viscosidad Brookfield, en mPas a 20 rpm, 20°C, con un modelo digital de Brookfield DV-I.
 - Diámetro de partícula, D(90) en micras, correspondiente a 90% de la distribución acumulativa en volumen según los definido por el método estándar ISO 13320-1, con un Malvern Mastersizer Hydro 2000S.
- 30
- Espontaneidad, de conformidad con el método de prueba MT 160, CIPAC Handbook (*Spontaneity of dispersion of suspension concentrates* o Espontaneidad de la dispersión de concentrados en suspensión); se basa en la preparación de 250 ml de una mezcla del concentrado de suspensión y agua, mezclado únicamente con una inversión del cilindro de medición. Después de reposar durante 5 minutos bajo condiciones definidas se remueven las primeras nueve décimas, y la décima restante se analiza químicamente, gravimétricamente o por extracción con solvente. El método proporciona un índice de la homogeneidad inmediata del concentrado de suspensión diluido. La homogeneidad inmediata completa corresponde al 100%.
- 35
- Capacidad de suspensión, de conformidad con el método de prueba MT 161, CIPAC Handbook (*Suspensibility of aqueous suspension concentrates* o capacidad de suspensión de concentrado de suspensión acuosa); implica preparar 250 ml de concentrado de suspensión diluida acuosa mezclada con treinta inversiones del cilindro de medición, permitiéndole permanecer por un tiempo especificado en el cilindro (una hora en los ejemplos) en condiciones definidas, y removiendo las primeras nueve décimas. La décima restante entonces se analiza ya sea químicamente, gravimétricamente, o por extracción de solvente. El método proporciona un índice de la estabilidad de la homogeneidad del concentrado de suspensión diluido a lo largo de tiempo. La estabilidad
- 40
- 45

ES 2 711 146 T3

completa de la homogeneidad corresponde al 100%.

- 5 • Separación de una fase de agua en el concentrado de suspensión tal como, porcentaje en volumen (visualmente se observa la presencia de una capa de agua de sobrenadante en la parte superior de la suspensión).
- 10 • Sedimentación y aglomeración de sólidos en el concentrado de suspensión como tal (visualmente se observa una pasta suave o revestimiento de arcilla de principio activo en la parte en el fondo de la botella que contiene la suspensión).

La estabilidad de almacenamiento de los concentrados de suspensión se evalúa almacenándolos a 20°C y 54°C durante dos (de conformidad con OPAC 1- MT 46.13) o cuatro semanas, y repitiendo las pruebas relevantes, como se detalla en las tablas a continuación.

- 15 Los datos obtenidos se muestran en los tablas de la 2a-e a la 9a-e.

El asterisco al lado del nombre del concentrado de la suspensión significa "comparativo".

Tabla 2 - Metamitron¹⁾ 500

	M-SC1	M-SC4	M-SC10* ²⁾
Metamitron (98% de tec.)	43,4	43,4	43,4
MPG	5	5	5
WSP 1	1,5		
WSP 4		1,5	
WSP 10			1,5
XG	10	10	-
Antiespumante	0,5	0,5	0,5
Ácido	0,6	0,6	0,6
H ₂ O dest	39	39	39
1) log P = 0,83 2) La mezcla no pudo ser molida, demasiado viscosa. XG = goma xantana 2% en peso en agua Ácido = ácido cítrico 50% en peso en agua H ₂ O dest = agua destilada			

Tabla 2a - Viscosidad

	M-SC1	M-SC4	M-SC10*
V _i	1300	1350	nd
V ₁₂₀ (mPas)	1280	1292	nd
V ₁₅₄ (mPas)	1270	1280	nd
V _i = Viscosidad Brookfiel V ₁₂₀ = Viscosidad Brookfield, después de 4 semanas a 20°C V ₁₅₄ = Viscosidad Brookfield, después de 4 semanas a 54°C			

Tabla 2b - Granulometría

	M-SC1	M-SC4	M-SC10*
D (90) (micras)	4,32	4,5	nd

Tabla 2c - Espontaneidad

ES 2 711 146 T3

	M-SC1	M-SC4	M-SC10 *
Sp _{o_i} (%)	98	98	nd
Sp _{o_{f54}} (%)	92	96	nd
Sp _{o_i} = Espontaneidad Sp _{o_{f54}} = Espontaneidad, después de dos semanas a 54°C			

Tabla 2d - Capacidad de suspensión

	M-SC1	M-SC4	M-SC10 *
Sus _i (%)	92	96	nd
Sus _{f54} (%)	96	95	nd
Sus _i = Capacidad de suspensión Sus _{f54} = Capacidad de suspensión, después de dos semanas a 54°C			

Tabla 2e - Separación

	M-SC1	M-SC4	M-SC10 *
Sep _i (%)	0	0	nd
Sep _{f20} (%)	0	0	Nd
Sep _{f54} (%)	3,0	3,2	
Sep _i = Separación (v/v) Sep _{f20} = Separación (v/v), después de cuatro semanas a 20°C Sep _{f54} = Separación (v/v), después de cuatro semanas a 54°C			

Los concentrados de suspensión de la tabla 2, excepto el comparativo M-SC10 comparativo, no mostraron ninguna sedimentación o aglomeración de sólidos, ni inmediatamente, ni después de 4 semanas a 54°C.

Tabla 3 - Clorotalonil¹⁾

	C-SC1	C-SC2 *	C-SC4	C-SC6 * ²⁾	C-SC9 * ²⁾	C-SC10 * ²⁾	C-A1 *
Clorotalonil (98% tech.)	41	41	41	41	41	41	41
MPG	5	5	5	5	5	5	5
WSP 1	2						
WSP 2		2					
WSP 4			2				
WSP 6				2			
WSP 9					2		
WSP 10						2	
PA1							1
XG	10	10	10	-	-	-	10
Antiespumante	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
H ₂ O dest	41,75	41,75	41,75	41,75	41,75	41,75	42,75
1) logP = 2.9 2) La mezcla sale semisólida del molino XG = goma xantana 2% en agua H ₂ O dist = agua destilada							

Tabla 3a - Viscosidad

	C-SC1	C-SC2 *	C-SC4	C-SC6 *	C-SC9 *	C-SC10 *	C-A1 *
V _i	1150	nd	1120	nd	nd	nd	1135
V _{f20} (mPas)	915	nd	900	nd	nd	nd	nd
V _{f54} (mPas)	630	nd	635	nd	nd	nd	nd

V_i = Viscosidad Brookfield
V_{f20} = Viscosidad Brookfield, después de 4 semanas a 20°C
V_{f54} = Viscosidad Brookfield, después de 4 semanas a 54°C

Tabla 3b - Granulometría

	C-SC1	C-SC2 *	C-SC4	C-SC6 *	C-SC9 *	C-SC10 *	C-A1 *
D (90) (micras)	4,29	4,30	4,02	2,46	3,80	3,60	3,02

Tabla 3c - Espontaneidad

	C-SC1	C-SC2 *	C-SC4	C-SC6 *	C-SC9 *	C-SC10 *	C-A1 *
Spo _i (%)	100	63	98	62	60	59	60
Spo _{f54} (%)	98	nd	97	nd	nd	nd	nd

Spo_i = Espontaneidad
Spo_{f54} = Espontaneidad, después de dos semanas a 54°C

Tabla 3d - Capacidad de suspensión

	C-SC1	C-SC2 *	C-SC4	C-SC6 *	C-SC9 *	C-SC10 *	C-A1 *
Sus _i (%)	92	55	96	nd	30	26	30
Sus _{f54} (%)	96	Dakota del Norte	95	nd	nd	nd	nd

Sus_i = Capacidad de suspensión
Sus_{f54} = Capacidad de suspensión, después de dos semanas a 54°C

Tabla 3e - Separación

	C-SC1	C-SC2 *	C-SC4	C-SC6 *	C-SC9 *	C-SC10 *	C-A1 *
Ssep _i (%)	0	0	0	nd	nd	nd	nd
Sep _{f20} (%)	0	0	0	nd	nd	nd	nd
Sep _{f54} (%)	2	2	2,5	nd	nd	nd	nd

Sep_i = Separación (v/v)
Sep_{f20} = Separación (v/v), después de cuatro semanas a 20°C
Sep_{f54} = Separación (v/v), después de cuatro semanas a 54°C

ES 2 711 146 T3

Todos los concentrados de suspensión de la tabla 3, excepto los concentrados de suspensión comparativos, no mostraron ninguna sedimentación o aglomeración de sólidos, ni inmediatamente, ni después de 4 semanas a 54°C.

5

Tabla 4 - Azoxistrobina¹⁾

	A-SC1	A-SC4	A-SC7	A-SC8
Azoxistrobina (98% tech.)	23,4	23,4	23,4	23,4
MPG	10	10	10	10
WSP 1	2			
WSP 4		2		
WSP 7			2	
WSP 8				2
XG	10	10	10	10
Antiespumante	0,2	0,2	0,2	0,2
H ₂ O dest	54,4	54,4	54,4	54,4
1) logP = 2,5 XG = goma xantana al 3% en agua H ₂ O dest=agua destilada				

Tabla 4a - Viscosidad

	A-SC1	A-SC4	A-SC7	A-SC8
V _i (mPas)	1145	1145	1200	1300
V _{f20} (mPas)	1140	1140	1160	1190
V _{f54} (mPas)	785	785	850	842
V _i = Viscosidad Brookfield V _{f20} = Viscosidad Brookfield, después de 4 semanas a 20°C V _{f54} = Viscosidad Brookfield, después de 4 semanas a 54°C				

Tabla 4b - Granulometría

	A-SC1	A-SC4	A-SC7	A-SC8
D (90) (micras)	2,46	2,46	3,2	3,8

Tabla 4c - Espontaneidad

	A-SC1	A-SC4	A-SC7	A-SC8
Spo _i (%)	100	100	100	100
Spo _{f54} (%)	98	98	100	100
Spo _i = Espontaneidad Spo _{f54} = Espontaneidad, después de dos semanas a 54°C				

Tabla 4d - Capacidad de suspensión

	A-SC1	A-SC4	A-SC7	A-SC8
Sus _i (%)	98	98	95	96

	A-SC1	A-SC4	A-SC7	A-SC8
Sus _{f54} (%)	98	98	96	94
Sus _i = Suspensibilidad Sus _{f54} = Suspensibilidad, después de dos semanas a 54°C				

Tabla 4e - Separación

	A-SC1	A-SC4	A-SC8	A-SC8
Sep _i (%)	0	0	0	0
Sep _{f20} (%)	0	0	0	0
Sep _{f54} (%)	0	0	0	0
Sep _i = Separación (v/v) Sep _{f20} = Separación (v/v), después de cuatro semanas a 20°C Sep _{f54} = Separación (v/v), después de cuatro semanas a 54°C				

- 5 Todos los concentrados de suspensión de la Tabla 4, no mostraron ninguna sedimentación o aglomeración de sólidos, ni inmediatamente, ni después de 4 semanas a 54 ° C.

Tabla 5 - Metamitron¹⁾+ Quinmerac²⁾+ Cloridazona³⁾

	Mezcla1-SC1
Metamitron (98% tec.)	32,4
Quinmerac (98% tec.)	5,4
Cloridazona (92% tec.)	18,2
WSP 1	5,5
MPG	4,9
XG	3
Antiespumante	0,2
H ₂ O dest	30,4
1) logP = 0,8 2) logP = -1,11 3) logP = 1,19 XG = goma xantana al 3% en agua H ₂ O dist = agua destilada	

Tabla 5a - Viscosidad

	Mezcla1-SC1
V _i (mPas)	1256
V _{f20} (mPas)	1160
V _{f54} (mPas)	1110
V _i = Viscosidad Brookfield V _{f20} = Viscosidad Brookfield, después de 4 semanas a 20°C V _{f54} = Viscosidad Brookfield, después de 4 semanas a 54°C	

Tabla 5b - Granulometría

	Mezcla1-SC1
D (90) (micras)	4,3

Tabla 5c - Espontaneidad

	Mezcla1-SC1
Spo _i (%)	99
Spo _{f54} (%)	99
Spo _i = Espontaneidad Spo _{f54} = Espontaneidad, después de dos semanas a 54°C	

Tabla 5d - Suspensibilidad

	Mezcla1-SC1
Sus _i (%)	98
Sus _{f54} (%)	98
Sus _i = Suspensibilidad Sus _{f54} = Suspensibilidad, después de dos semanas a 54°C	

Tabla 5e - Separación

	Mezcla-SC1
Sep _i (%)	0
Sep _{f20} (%)	0
Ssep _{f54} (%)	2
Sep _i = Separación (v/v) Sep _{f20} = Separación (v/v), después de cuatro semanas a 20°C Ssep _{f54} = Separación (v/v), después de cuatro semanas a 54°C	

El concentrado de suspensión de la tabla 5 no mostró ninguna sedimentación o aglomeración de sólidos, ni inmediatamente, ni después de 4 semanas a 54°C.

Tabla 6-Propizamida¹⁾+ Diflufenican²⁾

	Mezcla2-SC1
Propizamida (98% tec.)	38
Diflufenican (99% tec.)	3,7
MPG	7
WSP 1	5,5
MEA	0,9
XG	3
Preservante	0,4
Antiespumante	0,2
H ₂ O dest	35,3
1) logP = 3.1 2) logP = 4.9 MEA = monoetilenamina XG = goma xantana al 3% en agua Preservante = Carbosan CD 40 de Lamberti SpA, IT. H ₂ O dest = agua destilada	

Tabla 6a - Viscosidad

ES 2 711 146 T3

	Mezcla2-SC1
V_i (mPas)	910
V_{f20} (mPas)	880
V_{f54} (mPas)	525
V_i = Viscosidad Brookfield V_{f20} = Viscosidad Brookfield, después de 4 semanas a 20°C V_{f54} = Viscosidad Brookfield, después de 4 semanas a 54°C	

Tabla 6b -Granulometría

	Mezcla2-SC1
D (90) (micras)	3,8

Tabla 6c - Espontaneidad

	Mezcla2-SC1
Sp_{o_i} (%)	98
$Sp_{o_{f54}}$ (%)	98
Sp_{o_i} = Espontaneidad $Sp_{o_{f54}}$ = Espontaneidad, después de dos semanas a 54°C	

Tabla 6d - Capacidad de suspensión

	Mezcla-SC1
Sus_i (%)	100
Sus_{f54} (%)	100
Sus_i = Capacidad de suspensión Sus_{f54} = Capacidad de suspensión, después de dos semanas a 54°C	

Tabla 6e - Separación

	Mezcla2-SC1
Sep_i (%)	0
Sep_{f20} (%)	0
Sep_{f54} (%)	0
Sep_i = Separación (v/v) Sep_{f20} = Separación (v/v), después de cuatro semanas a 20°C Sep_{f54} = Separación (v/v), después de cuatro semanas a 54°C	

El concentrado de suspensión de la tabla 6 no mostró ninguna sedimentación o aglomeración de sólidos, ni inmediatamente, ni después de 4 semanas a 54°C.

Tabla 7 - Metamitron¹⁾ 700

	MM-SC1	MM-SC3
Metamitron (98% tech.)	59	59
MPG	5	5
WSP 1	4,3	
WSP 4		4,3

ES 2 711 146 T3

	MM-SC1	MM-SC3
XG	4	4
Antiespumante	0,2	0,2
CGI	2,0	2,0
Ácido	0,6	0,6
H ₂ O dist	24,9	24,9
1) logP = 0.83 XG = goma xantano al 3% en agua CGI = Emulson AG TRN 14105, inhibidor del crecimiento de cristales (de Lamberti SpA, IT) Ácido = ácido cítrico 50% en agua. H ₂ O dest = agua destilada		

Tabla 7a - Viscosidad

	MM-SC1	MM-SC3
V _i (mPas)	1780	1770
V _{f20} (mPas)	1700	1680
V _{f54} (mPas)	1645	1650
V _i = Viscosidad Brookfield V _{f20} = Viscosidad Brookfield, después de 4 semanas a 20°C V _{f54} = Viscosidad Brookfield, después de 4 semanas a 54°C		

Tabla 7b - Granulometría

	MM-SC1	MM-SC3
D (90) (micras)	4,5	4,3

Tabla 7c - Espontaneidad

	MM-SC1	MM-SC3
Spo _i (%)	98	96
Spo _{f54} (%)	100	98
Spo _i = Espontaneidad Spo _{f54} = Espontaneidad, después de dos semanas a 54°C		

Tabla 7d - Capacidad de suspensión

	MM-SC1	MM-SC3
Sus _i (%)	99	96
Sus _{f54} (%)	98	97
Sus _i = Capacidad de suspensión Sus _{f54} = Capacidad de suspensión, después de dos semanas a 54°C		

Tabla 7e - Separación

	MM-SC1	MM-SC3
Sep _i (%)	0	0

ES 2 711 146 T3

	MM-SC1	MM-SC3
Sep _{r20} (%)	0	0
Sep _{r54} (%)	2,0	2,5
Sep _i = Separación (v/v) Sep _{r20} = Separación (v/v), después de cuatro semanas a 20°C Sep _{r54} = Separación (v/v), después de cuatro semanas a 54°C		

Los concentrados de suspensión de la Tabla 7 no mostraron ninguna sedimentación o aglomeración de sólidos, ni inmediatamente, ni después de 4 semanas a 54°C.

Tabla 8-Metribuzin¹⁾

	Mz-SC1
Metribuzin (95% tec.)	52,6
WSP 1	3
MPG	5
Antiespumante	0,2
XG	10
H ₂ O dest	29,2
1) logP = 1,6 MEA = monoetilenamina XG = goma xantana 2% en agua H ₂ O dest = agua destilada	

Tabla 8a - Viscosidad

	Mz-SC1
V _i (mPas)	1710
V _{r20} (mPas)	1680
V _{r54} (mPas)	1598
V _i = Viscosidad Brookfield V _{r20} = Viscosidad Brookfield, después de 4 semanas a 20°C V _{r54} = Viscosidad Brookfield, después de 4 semanas a 54°C	

Tabla 8b - Granulometría

	Mz-SC1
D (90) (micras)	3,9

Tabla 8c - Espontaneidad

	Mz-SC1
Sp _{o_i} (%)	98
Sp _{o_{r54}} (%)	96
Sp _{o_i} = Espontaneidad Sp _{o_{r54}} = Espontaneidad, después de dos semanas a 54°C	

Tabla 8d - Capacidad de suspensión

	Mz-SC1
Sus _i (%)	99

	Mz-SC1
Sus _{f54} (%)	98
Sus _i = Capacidad de suspensión Sus _{f54} = Capacidad de suspensión, después de dos semanas a 54°C	

Tabla 8e -Separación

	Mz-SC1
Sep _i (%)	0
Sep _{f20} (%)	0
Sep _{f54} (%)	3
Sep _i = Separación (v/v) Sep _{f20} = Separación (v/v), después de cuatro semanas a 20°C Sep _{f54} = Separación (v/v), después de cuatro semanas a 54°C	

5 El concentrado de suspensión de la tabla 8 no mostró ninguna sedimentación o aglomeración de sólidos, ni inmediatamente, ni después de 4 semanas a 54°C.

Tabla 9-Difenoconazol¹⁾+ Fluodioxonilo²⁾+ Imidacloprid³⁾

	Mezcla-SC1
Difenoconazol (96% tec.)	2,47
Fluodioxonilo (95% tec.)	2,47
Imidacloprid (95% tec.)	30,5
WSP 1	10
MPG	6,76
Neoprint rojo	7,5
XG	4
Antiespumante	0,5
H ₂ O dest	35,8
1) logP = 4,2 2) logP = 4,12 3) logP = 0,57 Neoprint rojo = pigmento de Lamberti SpA, IT. XG = goma xantana al 3% en agua H ₂ O dest = agua destilada	

Tabla 9a - Viscosidad

	Mezcla3-SC1
V _i (mPas)	1720
V _{f20} (mPas)	1654
V _{f54} (mPas)	1490
V _i = Viscosidad Brookfield V _{f20} = Viscosidad Brookfield, después de 4 semanas a 20°C V _{f54} = Viscosidad Brookfield, después de 4 semanas a 54°C	

Tabla 9b - Granulometría

	Mezcla3-SC1
D (90) (micras)	4,3

Tabla 9c - Espontaneidad

	Mezcla3-SC1
Spo _i (%)	97
Spo _{f54} (%)	95
Spo _i = Espontaneidad Spo _{f54} = Espontaneidad, después de dos semanas a 54°C	

Tabla 9d - Capacidad de suspensión

	Mezcla3-SC1
Sus _i (%)	99
Sus _{f54} (%)	98
Sus _i = Capacidad de suspensión Sus _{f54} = Capacidad de suspensión, después de dos semanas a 54°C	

Tabla 9e - Separación

	Mezcla3-SC1
Sep _i (%)	0
Sep _{f20} (%)	0
Sep _{f54} (%)	0
Sep _i = Separación (v/v) Sep _{f20} = Separación (v/v), después de cuatro semanas a 20°C Sep _{f54} = Separación (v/v), después de cuatro semanas a 54°C	

El concentrado de suspensión de la tabla 9 no mostró ninguna sedimentación o aglomeración de sólidos, ni inmediatamente, ni después de 4 semanas a 54°C.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composiciones agroquímicas acuosas que contienen al menos un principio agroquímicamente activo orgánico sólido que es insoluble en agua y un polímero soluble en agua carboxilado en el cual a) al menos el 85% en moles de las unidades monoméricas provienen de ácidos monocarboxílicos C₃-C₅ etilénicamente insaturados, ácidos bi-carboxílicos o sus anhídridos y de 0 hasta 15% en moles de las unidades de monómero derivadas de uno o más monómeros etilénicamente insaturados no carboxilados, b) de 5% a 10 55% de los grupos de ácido carboxílico del polímero se esterifican con al menos un poliestirilfenol polialcoxilado.
- 15 2. Composición agroquímica acuosa según la reivindicación 1, en la que en el polímero carboxilado soluble en agua de 0 hasta 15% en moles de las unidades de monómero proviene de uno o más monómeros etilénicamente insaturados no carboxilados no iónicos.
- 20 3. Composición agroquímica acuosa según la reivindicación 1, en la que en el polímero carboxilado soluble en agua el 100% de las unidades monoméricas se derivan de ácidos monocarboxílicos C₃-C₅ etilénicamente insaturados, ácidos bicarboxílicos o sus anhídridos.
4. Composición agroquímica según la reivindicación 3, en la que en el polímero carboxilado soluble en agua al menos el 85% en moles de las unidades del monómero se derivan de ácido acrílico.
- 25 5. Composición agroquímica acuosa según la reivindicación 4, en la que en el polímero carboxilado soluble en agua el 100% en moles de las unidades monoméricas provienen de ácido acrílico.
- 30 6. Composición agroquímica acuosa según cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 5, en la que los grupos de ácido carboxílico del polímero carboxilado soluble en agua se esterifican con un poliestirilfenol polialcoxilado que es un triestirilfenol polietoxilado.
7. Composición agroquímica acuosa según la reivindicación 6, en la que el triestirilfenol está polietoxilado con 10 hasta 30 moles de óxido de etileno.
- 35 8. Composición agroquímica acuosa según la reivindicación 1, en la que del 8% al 30% de los grupos de ácido carboxílico del polímero soluble en agua carboxilado están esterificados.
- 40 9. Composición agroquímica acuosa según la reivindicación 1, en la que el polímero soluble en agua se obtiene mediante la i) polimerización radical de al menos 85% en moles de ácidos monocarboxílicos C₃-C₅ etilénicamente insaturados, ácidos bi-carboxílicos o sus anhídrido y de 0 hasta 15% en moles de uno o más monómeros etilénicamente insaturados no carboxilados, y mediante la ii) esterificación del polímero carboxilado obtenido de esa forma con de 5% hasta 55% de equivalentes, basado en los grupos de ácido carboxílico del polímero, de un poliestirilfenol polialcoxilado.
- 45 10. Composición agroquímica acuosa según la reivindicación 9, en la que los grupos de ácido carboxílico del polímero soluble en agua están parcial o totalmente salificados.
- 50 11. Composición agroquímica acuosa según cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 10, caracterizada porque es un concentrado en suspensión que contiene de 50 a 1100 g/L de uno o más principios agroquímicamente activos.
- 55 12. Composición agroquímica acuosa según la reivindicación 11, en la que uno o más principios agroquímicamente activos tienen logPOW que va de -1,5 hasta 6,0.
13. Composición agroquímica acuosa de según la reivindicación 11, que comprende más de un principio agroquímicamente activo, al menos dos de ellos difieren del logPOW de más de 1,0 unidades.
- 60 14. Polímero carboxilado soluble en agua en el que a) al menos el 85% en moles de las unidades monoméricas se derivan de ácidos monocarboxílicos C₃-C₅ etilénicamente insaturados, ácidos bi-carboxílicos y sus anhídridos, y de 0 hasta 15% en moles de las unidades monoméricas se derivan de uno o más monómeros etilénicamente insaturados no carboxilados, b) de 5% a 55% de los grupos de ácido carboxílico del polímero están esterificados con al menos un poliestirilfenol polialcoxilado, el polímero soluble en agua se obtiene al i) polimerizar radicalmente al menos el 85% en moles de ácidos monocarboxílicos C₃-C₅ etilénicamente insaturados, ácidos bi-carboxílicos o sus anhídridos y de 0 hasta 65 15% en moles de uno o más monómeros etilénicamente insaturados no carboxilados, ii) esterificar el polímero carboxilado así obtenido con 5% hasta 55% de equivalentes, basado en los grupos de ácido carboxílico del polímero, de un poliestirilfenol polialcoxilado.

- 5 15. Polímero carboxilado soluble en agua según la 14, en el que de 0 hasta 15% en moles de las unidades monoméricas se derivan de uno o más monómeros etilénicamente insaturados no carboxilados no iónicos.
16. Polímero carboxilado soluble en agua según la reivindicación 14, en el que el 100% en moles de las unidades monoméricas provienen de ácidos monocarboxílicos C₃-C₅ etilénicamente insaturados, ácidos carboxílicos o sus anhídridos.
- 10 17. Polímero carboxilado soluble en agua según la reivindicación 16, en el que al menos el 85% en moles de las unidades monoméricas se derivan del ácido acrílico.
18. Polímero carboxilado soluble en agua según la reivindicación 17, en el que el 100% en moles de las unidades monoméricas se derivan del ácido acrílico.
- 15 19. Polímero carboxilado soluble en agua según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 18, en el que los grupos de ácido carboxílico del polímero soluble en agua están esterificados con un poliestirilfenol polialcoxilado que es triestirilfenol polietoxilado de 10 hasta 30 moles de óxido de etileno.
- 20 20. Polímero carboxilado soluble en agua según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 19, en el que del 8% al 30% de los grupos de ácido carboxílico están esterificados.