

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 729 780**

51 Int. Cl.:

A01N 25/04	(2006.01) A01N 43/70	(2006.01)
A01N 25/10	(2006.01) A01N 43/78	(2006.01)
A01N 25/28	(2006.01) A01N 51/00	(2006.01)
A01N 33/18	(2006.01) A01N 53/00	(2006.01)
A01N 37/22	(2006.01)	
A01N 37/46	(2006.01)	
A01N 41/10	(2006.01)	
A01N 43/40	(2006.01)	
A01N 43/54	(2006.01)	
A01N 43/653	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.06.2011 PCT/US2011/039384**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2011 WO11162944**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.06.2011 E 11798590 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2019 EP 2575790**

54 Título: **Composición química estabilizada**

30 Prioridad:

16.05.2011 US 201161486581 P
07.06.2010 US 352246 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.11.2019

73 Titular/es:

SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (100.0%)
Rosentalstrasse 67
4058 Basel, CH

72 Inventor/es:

FOWLER, JEFFREY, DAVID y
KIM, SEJONG

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 729 780 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición química estabilizada

La presente invención se refiere a composiciones químicas, líquidas, estabilizadas, la preparación de dichas composiciones y un método para la utilización de dichas composiciones, por ejemplo, para combatir plagas o como reguladores del crecimiento de las plantas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

A menudo se proporcionan ingredientes agrícolamente activos (agroquímicos) en forma de concentrados adecuados para la dilución con agua. Se conocen muchas formas de concentrados agrícolas y estos consisten en el ingrediente activo y un portador, el cual puede incluir varios componentes. Los concentrados a base de agua se obtienen mediante la disolución, emulsión y/o suspensión de materiales agrícolamente activos en agua. Debido a la cadena de suministro relativamente compleja para los agentes de protección del cultivo, tales formulaciones de concentrados pueden almacenarse por largos periodos y durante el almacenamiento y envío pueden someterse a variaciones extremas de temperatura, alta tasa de corte y patrones de vibración repetitivos. Tales condiciones de la cadena de suministro pueden aumentar la probabilidad al fracaso de la formulación tal como, por ejemplo, floculación, engrosamiento y sedimentación.

En algunos casos puede ser deseable combinar diferentes agroquímicos en una sola formulación aprovechando las propiedades aditivas de cada agroquímico por separado y opcionalmente un adyuvante o una combinación de adyuvantes que proporcionen un rendimiento biológico óptimo. Por ejemplo, los costos de transporte y almacenamiento pueden minimizarse usando una formulación en la cual la concentración del o de los agroquímicos activos es tan alta como es posible y en la cual cualquier adyuvante deseado es "incorporado" a la formulación en oposición a mezclarlo en tanque por separado. Sin embargo, cuánto más alta es la concentración del o de los agroquímicos activos, mayor es la probabilidad de que la estabilidad de la formulación se vea comprometida, o que uno o más componentes se separen en fases. Además, el fracaso de la formulación puede ser más difícil de evitar cuando múltiples ingredientes activos están presentes debido a incompatibilidades físicas o químicas entre estos químicos tales como, por ejemplo, cuando un ingrediente activo es un ácido, una base, un líquido oleoso, un sólido cristalino hidrófobo o un sólido cristalino hidrófilo y el o los otros ingredientes activos tienen diferentes propiedades.

También puede ser deseable mejorar la efectividad de los agroquímicos mediante el control de la tasa de liberación de agroquímico en el sitio de aplicación de la formulación. En particular, puede ser deseable combinar agroquímicos en una sola formulación y controlar sus tasas de liberación independientemente, por ejemplo en casos donde los modos de acción de los agroquímicos se vuelven antagonistas si ambos son administrados a la misma tasa.

Además, las mezclas en tanques de pulverización pueden contener una variedad de químicos y adyuvantes que pueden interactuar y cambiar la efectividad de uno o más de los agroquímicos incluidos en las mismas. La incompatibilidad, baja calidad de agua e insuficiente agitación de los tanques puede conducir a la reducción de la efectividad de aerosoles, fitotoxicidad y puede afectar el desempeño del equipo.

Se conocen, por ejemplo del documento US 2008/0171658, dispersiones poliméricas acuosas que comprenden pesticidas con un tamaño de partícula medio de las partículas dispersas de <1000 nm que se obtienen de polimerización en miniemulsión de monómeros etilénicamente insaturados. Una limitación de las dispersiones poliméricas de este tipo es que las miniemulsiones se estabilizan mediante tensioactivos convencionales y por lo tanto tienen un tamaño de partícula pequeño y un área superficial específica alta, lo que puede resultar en una liberación rápida del o de los agroquímicos contenidos en las mismas. El documento WO99/00013 (Botts) se refiere a micropartículas que comprenden ingredientes activos agrícolas, pero está claramente orientada a un agente dispersante líquido como dispersante; no se contempla ni sugiere ningún dispersante particulado.

Considerando la variedad de condiciones y situaciones especiales en las cuales la formulación de concentrado líquido agroquímico se almacena, envía y usa alrededor del mundo, sigue existiendo una necesidad de dispersiones poliméricas acuosas que comprendan agroquímicos, incluyendo agroquímicos solubles en agua, dispersables en agua o sensibles al agua, que tengan un tamaño de partícula medio de las partículas dispersas de >1000 nm y que proporcionen beneficios de estabilidad adicionales en al menos alguna de esas condiciones y situaciones. Existe además la necesidad de que dichas formulaciones con una carga alta sean estables cuando se diluyen en agua en un amplio rango de condiciones de campo. Existe además la necesidad de que dichas formulaciones tengan tasas de liberación controladas de agroquímicos en el sitio de aplicación de la formulación y que funcionen en sistemas acuosos complejos y en diversas condiciones.

Se requieren propiedades similares en formulaciones en campos no agrícolas, por ejemplo para la administración controlada de ingredientes farmacéuticamente activos, para la administración controlada de sabores en alimentos, para la administración controlada de colorantes o pigmentos, para la liberación controlada de fragancias de productos cosméticos o domésticos, o para la administración controlada de enzimas y detergentes en productos de limpieza. En estas industrias y otras se necesita la capacidad de preparar formulaciones estables de componentes que puedan liberarse en el sitio objetivo tras la aplicación.

COMPENDIO DE LA INVENCION

Se proporcionan composiciones agroquímicas líquidas estabilizadas que comprenden concentrados de dispersión acuosos fluidos que comprenden: a) una fase líquida acuosa continua; b) al menos una fase sólida dispersa que comprende partículas de matriz polimérica con un tamaño de partícula medio de al menos un (1) micrón, en donde las superficies externas de las partículas de matriz polimérica comprenden un material sólido coloidal y en donde las partículas de matriz polimérica tienen al menos un agente químico distribuido en las mismas. Las partículas de matriz polimérica están preparadas a partir de una resina epoxi. En una realización, el material sólido coloidal está presente en la fase sólida dispersa en una cantidad efectiva para estabilizar la resina de polímero en un estado de emulsión durante el proceso que se usa para preparar la fase dispersa. En otra realización, los tensioactivos se usan en combinación con el material coloidal para controlar más flexiblemente el tamaño de las partículas poliméricas. En otra realización, el agente químico es un sólido y está distribuido dentro de la fase sólida dispersa, o es un líquido y está distribuido dentro de la fase sólida dispersa. En una realización adicional, la fase líquida continua es agua o es una mezcla de agua y un líquido miscible en agua o un sólido soluble en agua. En otra realización, las partículas poliméricas también contienen un químico móvil no reticulable de modo que la extracción de este químico de la fase sólida dispersa la hace porosa en una manera que permite al agente químico difundirse de la fase dispersa. En otra realización, los polímeros que forman las partículas poliméricas contienen grupos hidrófilos que se hidratan tras exponerse al agua, aumentando así la permeabilidad de la matriz de polímero y permitiendo al agente químico difundirse de la fase dispersa. Cuando al menos un agente químico es un ingrediente agroquímicamente activo, las composiciones de la invención pueden usarse directamente o con disolución para combatir plagas o como reguladores del crecimiento de las plantas.

De acuerdo con una realización de la invención, se ha encontrado que concentrados de dispersión acuosa de ingredientes agroquímicamente activos en un líquido acuoso pueden prepararse mediante el uso de resina epoxi polimerizada, curada o solidificada para atrapar los ingredientes agroquímicamente activos en una matriz polimérica cuando se usa un sólido coloidal para estabilizar la resina de polímero en un estado de emulsión durante la reacción de curado o proceso de solidificación. Al menos un ingrediente agroquímicamente activo se puede distribuir en la matriz polimérica que está dispersa como partículas dentro de la fase líquida acuosa continua. Otros ingredientes activos pueden estar opcionalmente dispersos, disueltos, emulsionados, microemulsionados o suspendidos dentro de la fase continua.

La tasa de liberación de ingredientes agroquímicamente activos de la fase sólida dispersa puede controlarse mediante la incorporación opcional dentro de la fase dispersa de moléculas móviles no reticulables, donde estas moléculas se eligen para ser insolubles o parcialmente solubles en la fase continua acuosa, miscible o inmisible con la resina de polímero que formará la matriz polimérica particulada soluble en agua u otro medio al cual se expondrá la formulación tras su uso, y de dimensiones moleculares tales que los vacíos que crean en la fase dispersa tras la extracción permiten la liberación deseada de los ingredientes agroquímicamente activos. Las moléculas móviles no reticulables pueden estar presentes en la fase sólida dispersa como una dispersión molecular (si es miscible con la resina de polímero), o como inclusiones discretas (si es inmisible con la resina de polímero).

La tasa de liberación de ingredientes agroquímicamente activos de la fase sólida dispersa puede ser además controlada mediante la incorporación opcional dentro de la fase dispersa de minerales particulados no porosos como una barrera de difusión. A efectos de la presente invención, "no poroso" significa que el mineral carece de poros mayores a moléculas individuales de los ingredientes agroquímicamente activos, de forma tal que el coeficiente de difusión de agroquímico a través de las partículas del mineral es menor a 10^{-15} m²/s.

Los concentrados de dispersión acuosa de la invención tienen un periodo útilmente largo de protección para agroquímicos solubles en agua, dispersables en agua, sensibles al agua y otros, de forma tal que la estabilidad química y física de la formulación mejora y proporciona una utilidad práctica en términos de almacenamiento, envío y uso. Los concentrados de dispersión de la invención también convenientemente permiten la combinación de múltiples ingredientes activos en una sola formulación, independientemente de que sean líquidos o sólidos, al incorporarlos por separado o juntos en partículas de matriz polimérica que son físicamente compatibles entre sí. Los concentrados de dispersión de la invención también proporcionan la capacidad de controlar la tasa de liberación del agroquímico en el sitio objetivo del concentrado o una formulación de dilución de uso final y la mejora del rendimiento biológico contra plagas objetivo.

Los concentrados de dispersión acuosa de la invención también tienen utilidad fuera del campo agrícola donde existe una necesidad de preparar formulaciones estables y administrar agentes químicos a un sitio objetivo. A estos efectos los agroquímicos pueden remplazarse por otros agentes químicos, según sea requerido. En el contexto de la presente invención, los agentes químicos, por lo tanto, incluyen cualquier catalizador, adyuvante, vacuna, vector genético, fármaco, fragancia, sabor, enzima, espora u otra unidad formadora de colonias (UFC), detergente, tinte, pigmento, adhesivo u otro componente donde se requiera la liberación del agente químico de la formulación. Además, los concentrados de dispersión acuosa pueden secarse para preparar un producto en polvo o granular según se desee.

5 La matriz polimérica de fase dispersa puede formarse mediante la disolución o suspensión de al menos un ingrediente agroquímicamente activo en una mezcla líquida no acuosa que comprende una fusión de una resina epoxi, emulsionando dicho concentrado de dispersión en un líquido acuoso calentado a un tamaño de gotita medio de 1-200 micrones, conteniendo dicho líquido también un sólido coloidal como estabilizador de emulsión (Pickering); y enfriando la emulsión para producir partículas poliméricas termoplásticas.

La presente memoria descriptiva adicionalmente divulga partículas poliméricas que comprenden un agroquímico atrapado que es distribuido homogéneamente o no homogéneamente dentro de dichas partículas o está presente en forma de dominios dentro de dichas partículas y en donde las regiones superficiales exteriores de las partículas comprenden un material sólido coloidal.

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

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

15 Se divulgan composiciones concentradas de dispersión líquidas acuosas que comprenden:

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

b) al menos una fase sólida dispersa que comprende partículas poliméricas que tienen un tamaño de partícula medio de al menos un micrón, en donde las superficies exteriores de las partículas comprenden un material sólido coloidal presente en una cantidad efectiva para estabilizar las partículas poliméricas en un estado de emulsión durante el proceso que se usa para preparar la fase dispersa, y en donde las partículas poliméricas tienen al menos un agente químico distribuido en las mismas.

20 La presente invención proporciona una composición concentrada de dispersión líquida acuosa que comprende (a) una fase líquida acuosa continua; y (b) al menos una fase sólida dispersa que comprende partículas de matriz polimérica que tienen un tamaño de partícula medio de 1 a 200 μm y preparada a partir de una resina epoxi, donde las superficies externas de las partículas de matriz polimérica comprenden un material sólido coloidal y donde las partículas de matriz polimérica tienen al menos un ingrediente agroquímicamente activo distribuido en ellas.

El material sólido coloidal es un estabilizador de emulsión coloidal de Pickering.

30 En una realización, las partículas de matriz polimérica comprenden un agroquímico atrapado que es distribuido homogéneamente o no homogéneamente dentro de dichas partículas o está presente en forma de dominios dentro de dichas partículas.

En el contexto de la presente invención, el tamaño medio de partícula o gotitas indica la media ponderada por volumen, comúnmente designada $D(v, 0,5)$.

En una realización, el ingrediente agroquímicamente activo es un sólido y está distribuido dentro de la fase sólida dispersa, o es un líquido y está distribuido dentro de la fase sólida dispersa.

35 En una realización, el ingrediente agroquímicamente activo (i.a.) en la fase dispersa es soluble en agua, dispersable en agua o sensible al agua.

40 Se divulgan concentrados de dispersión para su uso en las composiciones agroquímicas líquidas de la presente invención son aquellos que son formados usando agentes de curado, monómeros, oligómeros, prepolímeros o mezclas de los mismos que exhiben un reacción de curado o polimerización lenta cuando se combinan con los agentes de curado en condiciones ambiente. Particularmente adecuados son aquellos agentes de curado, monómeros, oligómeros, prepolímeros o mezclas de los mismos que exhiben un aumento no significativo en viscosidad en condiciones ambiente durante un periodo de al menos 15 minutos, más particularmente 30 minutos, más particularmente 1 hora, después de mezclarlos con un agente de curado.

45 Se entiende que las resinas polimerizables termoestables incluyen todas las moléculas que pueden ser polimerizadas irreversiblemente o curadas para formar una matriz polimérica que no se fusiona o deforma a temperaturas elevadas por debajo del punto de descomposición térmica. La reacción de polimerización puede ser iniciada térmicamente, mediante la adición de agentes de curado químicos o mediante una irradiación adecuada para crear radicales o iones tales como mediante irradiación visible, UV, microondas u otra irradiación electromagnética, o irradiación de haz de electrones. Ejemplos incluyen los fenólicos, ureas, melaminas, epoxis, poliésteres, siliconas, gomas, poliisocianatos, poliaminas y poliuretanos. Además, pueden usarse las resinas termoestables bioplásticas o biodegradables incluyendo resinas epoxi o poliéster derivadas de materiales naturales tales como aceite vegetal, soja o madera y similares.

50 Se entiende que las resinas polimerizables termoplásticas incluyen todas las moléculas que pueden ser polimerizadas o curadas para formar una matriz polimérica que se puede fusionar o deformar a temperaturas

elevadas por debajo del punto de descomposición térmica. La reacción de polimerización puede ser iniciada térmicamente, mediante la adición de agentes de curado químicos o mediante una irradiación adecuada para crear radicales o iones tales como mediante irradiación visible, UV u otra irradiación electromagnética, o irradiación de haz de electrones. Ejemplos de monómeros etilénicamente adecuados incluyen estireno, acetato vinílico, α -metilestireno, metil metacrilato, aquellos descritos en el documento US 2008/0171658 y similares. Ejemplos de polímeros termoplásticos para partículas poliméricas que pueden prepararse a partir de polimerización de mini-emulsión in situ incluyen polimetilmetacrilato, poliestireno, poliestireno-co-butadieno, poliestireno-co-acrilonitrilo, poliácrilato, acrilato de polialquilo, acetato de polialquilo, poliácridonitrilo o sus copolímeros.

Se entiende que las resinas termoplásticas solidificables incluyen todas las moléculas que pueden disolverse en un disolvente volátil de modo tal que el disolvente se puede evaporar al calentarse para crear una matriz polimérica que se puede fusionar o deformar a temperaturas elevadas por debajo del punto de descomposición térmica. El disolvente volátil se elige para ser inmiscible con la fase acuosa continua y suficientemente volátil para que pueda ser convenientemente removido de la composición al calentarse a una temperatura por debajo de la cual ocurre cualquier descomposición importante. Ejemplos incluyen polímeros de los monómeros etilénicamente insaturados descritos anteriormente, así como polímeros tales como acetato de celulosa, poliácridatos, policaprolactona y ácido poliláctico. También pueden mencionarse polimetilmetacrilato, poliestireno, acetato de polietilvinilo, acetato de celulosa, poliácrilato, poliácridonitrilo, poliamida, polietilentereftalato, policarbonato, poliéster, óxido de polifenileno, polisulfona, poliimida, polieterimida, poliuretano, cloruro de polivinilideno, cloruro polivinílico, polipropileno y ceras, etc. Además, los polímeros bioplásticos o biodegradables tales como el almidón termoplástico, ácido poliláctico, polihidroxialcanoatos, policaprolactona, poliésteramida también son adecuados para su uso en la preparación de partículas poliméricas. Ejemplos de disolventes volátiles incluyen alcanos tales como hexano y heptano, disolventes aromáticos tales como benceno y tolueno y disolventes halogenados tales como diclorometano y triclorometano. Otros ejemplos de polímeros y disolventes adecuados se describen en el documento WO 2011/040956A1.

En el contexto de la presente invención, los polímeros para preparar las partículas de matriz polimérica son resinas epoxi.

De acuerdo con la invención, las partículas poliméricas de la fase dispersa tienen un tamaño de partícula medio de 1 a 200 micrones, más particularmente de 1 a 100 micrones y más particularmente de 2 a 80 micrones.

Las resinas polimerizables adecuadas y las soluciones poliméricas son aquellas que son sustancialmente inmiscibles con el líquido acuoso usado en la fase continua.

En el contexto de la presente invención, un material sólido coloidal es aquel cuyas propiedades de interés se determinan mediante las interacciones de la superficie con otros materiales. Los sólidos coloidales, por lo tanto, son necesariamente aquellos con un área superficial específica alta, típicamente superior a $10 \text{ m}^2/\text{g}$. Por ejemplo, los sólidos coloidales son capaces de estabilizar emulsiones de líquidos inmiscibles, como se describe por ejemplo en el documento WO 2008/030749. Cuando cumplen este propósito, tales sólidos coloidales pueden ser llamados coloides de Pickering, estabilizadores de emulsión coloidal, u otros términos equivalentes. Se conocen pruebas funcionales para determinar si un sólido coloidal puede estabilizar una emulsión como se utiliza en la presente. Una de dichas pruebas se describe más adelante en el párrafo [00111]. No todos los sólidos coloidales son capaces de estabilizar una emulsión de cualquier par de líquidos inmiscibles dados, y los expertos en la técnica pueden usar tal prueba funcional para identificar un coloide adecuado.

Como se estableció anteriormente, la tasa de liberación de ingredientes agroquímicamente activos de la fase sólida dispersa puede ser además controlada mediante la incorporación opcional dentro de la fase dispersa de minerales particulados no porosos como una barrera de difusión. En algunas circunstancias el mismo mineral particulado no poroso usado como una barrera de difusión dentro de la fase dispersa también puede servir como estabilizador de emulsión coloidal. En esta situación el mineral particulado puede agregarse en dos puntos separados dentro del proceso de preparación como se describe a continuación: en primer lugar en el concentrado de la fase dispersa a los efectos de que se incorpore dentro de las partículas de la fase dispersa, y en segundo lugar en la fase continua acuosa a efectos de que establezca la emulsión.

En otra realización, la afinidad de los líquidos acuosos adecuados para su uso en la fase continua a) para el ingrediente agroquímicamente activo distribuido en la fase sólida dispersa b) es de tal modo que sustancialmente todos los ingredientes agroquímicamente activos permanecen en la fase sólida dispersa y sustancialmente ninguno migra a la fase continua. Los expertos en la técnica rápidamente podrán determinar si un líquido acuoso particular cumple con estos criterios para un ingrediente agroquímicamente activo específico en cuestión mediante el seguimiento de cualquier procedimiento de prueba estándar para determinar el coeficiente de partición de un compuesto (en este caso, el ingrediente agroquímicamente activo de la fase dispersa) entre la fase continua y la fase sólida dispersa. Por consiguiente, la fase sólida dispersa b) es inmiscible con la fase continua a).

En una realización adicional, los líquidos acuosos adecuados para su uso en la fase continua a) son soluciones de solutos solubles en agua.

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

- 5 En una realización, los líquidos acuosos adecuados para su uso en la fase continua a) son mezclas de agua y un líquido sustancialmente miscible en agua no acuoso. En el contexto de la invención, la expresión "sustancialmente miscible en agua" significa un líquido no acuoso que forma una fase única cuando está presente en agua en una concentración de hasta al menos 50 %p.

- 10 Los líquidos no acuosos sustancialmente miscibles en agua adecuados para su uso en la fase continua a) incluyen, por ejemplo, carbonato de propileno; un glicol miscible en agua que se selecciona de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, butilenglicol, hexilenglicol y polietilenglicol que tienen un peso molecular de hasta aproximadamente 800; glicol acetilado tal como acetato de éter metílico de di(propilenglicol) o diacetato de propilenglicol; trietilfosfato; etil lactato, gamma-butirolactona; un alcohol miscible en agua tal como propanol o alcohol tetrahidrofurfúrico; N-metil pirrolidona; dimetilactamida; y mezclas de los mismos. En una
15 realización, el líquido sustancialmente miscible en agua no acuoso usado en la fase continua a) es un disolvente para al menos un ingrediente agroquímicamente activo opcional.

- En otra realización, el líquido sustancialmente miscible en agua acuoso usado en la fase continua a) es completamente miscible en agua en todas las proporciones. Alternativamente, el líquido sustancialmente miscible en agua acuoso usado en la fase continua a) es un sólido ceroso tal como polietilenglicol que tiene un peso molecular superior a aproximadamente 1000 y la mezcla de este sólido ceroso con agua se mantiene en el estado líquido formando la composición a una temperatura elevada.
20

- Los expertos en la técnica apreciarán que las cantidades de agua y la naturaleza y cantidad de líquido miscible en agua no acuoso o soluto soluble en agua puede variar para proporcionar líquidos acuosos mezclados adecuados para su uso en la fase continua a) y estas cantidades pueden determinarse sin demasiada experimentación. En una
25 realización, la fase continua acuosa comprende 5 a 95 %p., más preferiblemente 30 a 90 %p., de etilenglicol siendo el resto agua. En una realización, la fase continua acuosa comprende 5 a 95 %p., más preferiblemente 30 a 90 %p., de glicerol siendo el resto agua.

- En una realización, cuando el concentrado se diluye en agua, algunos de los agroquímicos lentamente se difunden de las partículas de la matriz polimérica. La tasa de liberación de agroquímico de las partículas poliméricas emulsionadas en el tanque de pulverización se puede ajustar, por ejemplo, variando el tamaño de las partículas poliméricas dispersas en el concentrado, la concentración de ingredientes activos en el polímero, el pH de la dispersión del tanque de pulverización, la inclusión opcional de los minerales particulados no porosos (como barreras de difusión) en la matriz polimérica, y la cantidad y naturaleza de los polímeros termoplásticos o resina polimerizable incluyendo monómeros, oligómeros, prepolímeros y/o endurecedores usados para formar las
30 partículas poliméricas.
35

- En este sentido, la fase dispersa también puede incluir uno o más químicos móviles no reticulables de modo que la extracción de este químico de la fase dispersa la hace porosa en una manera que permite al agente químico difundirse desde la fase dispersa. El químico móvil puede elegirse para difundirse rápidamente en el concentrado de formulación, de modo tal que la matriz polimérica se hace tan porosa que el agroquímico se libera rápidamente tras la dilución en agua. Alternativamente el químico móvil puede elegirse para ser de solubilidad limitada en la fase continua acuosa, de modo tal que el químico móvil se difunde de la matriz polimérica lentamente después de que la formulación se diluyó en agua o se aplicó en su ubicación objetivo, para que el agroquímico sea sólo sustancialmente liberado en la ubicación objetivo. Ejemplos incluyen tensioactivos, disolventes, oligómeros, polímeros, copolímeros, ácidos, bases, aceites naturales o sintéticos, alcoholes naturales o sintéticos, compuestos sustancialmente solubles en agua o compuestos sustancialmente insolubles en agua. En una realización específica, el químico móvil se selecciona de modo tal que tenga solubilidad limitada en una fase continua acuosa particular, por ejemplo un ácido orgánico puede elegirse que sea sustancialmente insoluble en una fase continua acuosa ácida aun tras la disolución en agua o aplicación en la ubicación objetivo, que el pH sea mayor que en el concentrado de dispersión de modo que el ácido orgánico (químico móvil) se disuelva de la matriz polimérica que la hace porosa y permita que el ingrediente activo se libere. En otra realización específica el químico móvil se selecciona de modo tal que tiene solubilidad limitada en ambientes acuosos pero solubilidad alta en materiales cerosos tales como una cutícula de una planta, de modo que el químico móvil sólo es sustancialmente extraído de la matriz en contacto con una hoja de la planta, y el ingrediente activo es entonces principalmente liberado sólo en la superficie de la hoja.
40
45
50

- En otra realización, una liberación sensible al pH del activo agroquímico se alcanza mediante la creación de una matriz polimérica con exceso de grupos amino. Cuando se diluyen los grupos amino se hidratan, pero la tasa y el grado de hidratación aumenta con un pH inferior. El pH en dilución en el tanque de pulverización puede controlarse mediante la inclusión de componentes base a la fase dispersa, pero después de la aplicación el pH eventualmente se vuelve neutral y las tasas de liberación aumentan. Alternativamente, una matriz polimérica se crea con exceso de grupos ácidos u otras bases que no sean aminas. La naturaleza de la sensibilidad al pH puede ajustarse además mediante la elección de grupos ácidos o base de diferentes valores pKa o pKb respectivos.
55
60

En otra realización, el perfil de liberación del ingrediente activo de la fase dispersa puede modificarse mediante la incorporación de monómeros reticulables que contengan grupos hidrófilos de modo que cuando se diluyen en agua las partículas de la matriz polimérica se hidratan y expanden de modo tal que la matriz se vuelve más permeable. En una realización particular, los monómeros reticulables son resina epoxi de éter diglicidílico de glicerol. En otra realización particular, los monómeros reticulables son resina epoxi de éter diglicidílico de óxido de polipropileno.

El químico móvil no reticulable en la fase dispersa puede seleccionarse opcionalmente para desempeñarse también como un tensioactivo o dispersante en el concentrado de dispersión líquida que se usa para preparar las composiciones agroquímicas líquidas de la presente invención. Si se elige de esta manera, el químico móvil adsorberá a la superficie de las partículas presentes en el concentrado de dispersión y de este modo estabilizará la dispersión de aquellas partículas. Este comportamiento será observable en al menos una de las siguientes maneras: las partículas se distribuirán individualmente más que como aglomerados dentro del concentrado de dispersión cuando se observan microscópicamente, la viscosidad del concentrado de dispersión se reducirá cuando se agregue el químico móvil, o las partículas tendrán una tendencia mayor a permanecer dentro de la fase dispersa en lugar de estar perdidas en la fase continua cuando se preparan las composiciones agroquímicas líquidas. Ejemplos de químicos móviles adecuados útiles para este propósito incluyen copolímeros de una α -olefina y una N-vinilpirrolidona tal como, por ejemplo, copolímeros de vinilpirrolidona alquilada tal como los Agrimers (por ejemplo, Agrimer® AL-22, basado en 1-etnilhexadecilo-2-pirrolidinona) (International Specialty Products (ISP) Corporation), o copolímeros de una α -olefina y etilenglicol tales como, por ejemplo, Atlox 4914 de Croda Corp., o tensioactivos organosilícicos tales como Silwet L-77 (Momentive Performance Chemicals).

En una realización, las composiciones concentradas de dispersión líquidas acuosas de la presente divulgación comprenden una mezcla de partículas poliméricas cada una conteniendo uno o más de un ingrediente agroquímicamente activo, cada uno de los cuales está contenido dentro de la misma o una diferente partícula de polímero de la fase dispersa, y cada respectiva partícula de la fase dispersa incluye opcionalmente un diferente químico móvil y/o matriz polimérica como se describió anteriormente, de modo que cada agente agroquímico o mezcla de agentes tiene un diferente perfil de liberación. Opcionalmente cada fase dispersa respectiva puede tener diferentes tamaños de partícula.

En una realización, las composiciones concentradas de dispersión líquidas acuosas de la presente invención comprenden una fase sólida en forma de partículas de matriz polimérica suspendidas, divididas finamente que comprenden un material sólido coloidal en su superficie externa y que contienen al menos un ingrediente agroquímicamente activo, donde el diámetro medio de partícula de dichas partículas poliméricas se encuentra particularmente en el rango de 1-100 y especialmente en el rango de 2-80 micrones.

La expresión "ingrediente agroquímicamente activo" se refiere a composiciones químicas y biológicas, tales como aquellas descritas en la presente, que son efectivas en destruir, evitar, o controlar el crecimiento de plagas indeseables, tales como, plantas, insectos, ratones, microorganismos, algas, hongos, bacteria, y similares (tales como ingredientes plaguicidamente activos). El término también puede aplicarse a compuestos que actúan como adyuvantes para promover la captación y administración de otros compuestos activos. El término también puede aplicarse a compuestos que controlan el crecimiento de las plantas en una forma deseada (por ejemplo, reguladores del crecimiento de las plantas), a un compuesto que imita la respuesta de la resistencia activada sistémica, natural encontrada en especies vegetales (por ejemplo, un activador de plantas) o a un compuesto que reduce la respuesta fitotóxica a un herbicida (por ejemplo, un protector). Si más de uno está presente, los ingredientes agroquímicamente activos están presentes independientemente en una cantidad que es biológicamente efectiva cuando la composición se diluye, si es necesario, en un volumen adecuado de un portador líquido, por ejemplo, agua, y aplicado en el objetivo pretendido, por ejemplo, el follaje de una planta o el locus de la misma.

Ejemplos de ingredientes agroquímicamente activos adecuados para su uso en la fase continua a) o la fase dispersa b) de acuerdo con la presente invención incluyen, a modo no taxativo: fungicidas tales como azoxistrobina, clorotalonil, ciprodinilo, difenoconazol, fludioxonilo, mandipropamid, picoxistrobina, propiconazol, piraclostrobina, tebuconazol, tiabendazol y trifloxistrobina; herbicidas tales como acetocloro, alacloro, ametrina, anilofós, atrazina, azafenidina, benfluralina, benfuresato, bensulida, benzfendizona, benzofenap, biciclopirona, bromobutida, bromofenoxim, bromoxinilo, butacloro, butafenacilo, butamifós, butralina, butilato, cafenstrol, carbetamida, cloridazón, clorprofam, clortal-dimetilo, clorthiamid, cinidón-etilo, cinmetilina, clomazona, clomeprop, cloransulam-metilo, cianazina, cicloato, desmedifam, desmetrina, diclobenilo, diflufenican, dimepiperato, dimetacloro, dimetametrina, dimetenamida, dimetenamida-P, dinitramina, dinoterb, difenamida, ditiopir, EPTC, esprocarb, etalfluralina, etofumesato, etobenzanid, fenoxaprop-etilo, fenoxaprop-P-etilo, fentrazamida, flamprom-metilo, flamprom-M-isopropilo, fluazolato, flucloralin, flufenacet, flumiclorac-pentilo, flumioxazina, fluorocloridona, flupoxam, flurenol, fluridona, flurtamona, flutiacet-metilo, indanofán, isoxabén, isoxaflutol, lenacil, linurón, mefenacet, mesotriona, metamitron, metazacloro, metabenztiiazurón, metildimrón, metobenzurón, metolacloro, metosulam, metoxurón, metribuzin, molinat, naproanilida, napropamida, neburón, norflurazón, orbencarb, orizalina, oxadiargilo, oxadiazón, oxifluorfén, pebulato, pendimetalina, pentanocloro, petoxamida, pentoxazona, fenmedifam, pinoxadén, piperofós, pretilacloro, prodiamina, profluzol, prometón, prometrina, propacloro, propanilo, propazina, profam, propisocloro, propizamida, prosulfocarb, pirafufen-etilo, pirazogil, pirazolinato, pirazoxifén, piributicarb, piridato, piriminobac-metilo, quinclorac, sidurón, simazina, simetrina, S-metolacloro, sulcotriona, sulfentrazona, tebutam, tebutiurón, terbacilo, terbumetón, terbutilazin, terbutrina, tenilcloro, tiazopir, tidiazimin, tiobencarb, tiocarbazil, trialato,

5 trietazina, trifluralin, y vernolato; protectores contra herbicidas tales como benoxacor, diclormid, fenclorazol-etilo, fenclorim, fiurazol, fluxofenim, furilazol, isoxadifén-etilo, mefenpir; metal alcalino, metal alcalinotérreo, sulfonio o catión de amonio de mefenpir; mefenpir-dietilo y oxabetrinil; insecticidas tales como abamectina, clotianidina, benzoato de emamectina, gamma cihalotrina, imidacloprid, cihalotrina y sus enantiómeros tales como lambda cihalotrina, teflutrina, permetrina, resmetrina y tiametoxam; nematocidas tales como fostiazato, fenamifós y aldicarb.

Adicionalmente, los ingredientes agroquímicamente volátiles tales como aquellos con una presión de vapor de al menos 1 Pa a temperatura ambiente también están retenidos adecuadamente en la fase dispersa b). Ejemplos de dichos ingredientes activos incluyen nematocidas volátiles tales como bromuro de metilo, yoduro de metilo, cloropicrina y 1,3-dicloropropeno.

10 En una realización, los ingredientes activos en la fase continua pueden estar en el estado de una solución, una emulsión, una microemulsión, una microcápsula o una partícula o partícula fina. En el contexto de la presente invención, una partícula fina es una sustancialmente más pequeña que las dimensiones de las partículas poliméricas sólidas de la fase dispersa, de modo que una pluralidad (al menos 10) de partículas de ingredientes activos se encuentran dentro de cada partícula de la fase dispersa, mientras que una partícula no fina es sólo ligeramente más
15 pequeña que las dimensiones de las partículas poliméricas sólidas de la fase dispersa, de modo que cada partícula polimérica contiene sólo algunas partículas de ingredientes activos.

Aspectos adicionales de la invención incluyen un método para evitar o combatir infestaciones de especies vegetales por plagas, y regular el crecimiento de las plantas mediante la dilución de una cantidad de una composición concentrada con un portador líquido adecuado, tal como agua o fertilizante líquido, y aplicarlo a la planta, árbol,
20 animal o locus, como se desee. Las formulaciones de la presente invención también pueden combinarse en un aparato de flujo continuo con agua en equipo de aplicación de aerosol, de modo que no se requiere tanque colector para el producto diluido.

Las composiciones concentradas de dispersión líquidas acuosas pueden almacenarse convenientemente en un recipiente desde el cual son vertidos, o bombeados, o dentro de los cuales se agrega un portador líquido antes de la
25 aplicación.

Las ventajas de las composiciones concentradas de dispersión líquidas acuosas de la presente invención incluyen: capacidad de almacenamiento por periodos extendidos, por ejemplo 6 meses o más a temperatura ambiente; múltiples agroquímicos de diferentes estados físicos pueden ser convenientemente combinados en dispersiones de partículas sólidas compatibles entre sí; los perfiles de liberación de agroquímicos pueden ser controlados
30 flexiblemente e independientemente; la manipulación simple es posible para los usuarios debido a que la dilución se realiza en agua, u otro portador líquido, para la preparación de mezclas de aplicación; sedimentación reducida de la suspensión durante el almacenamiento o cuando se diluye; las composiciones pueden ser fácilmente resuspendidas o redispersadas con sólo una cantidad menor de agitación y no son susceptibles a coalescencia cuando se realiza la dilución con soluciones fertilizantes para la preparación de mezclas de aplicación.

35 La tasa de aplicación de la composición de la invención dependerá de varios factores incluidos, por ejemplo, los ingredientes activos elegidos para su uso, la identidad de la plaga a controlar o las plantas cuyo crecimiento ha de ser inhibido y las formulaciones seleccionadas para su uso y si el compuesto se aplicará al follaje, suelo, mediante captación de raíz o mediante quimigación. Sin embargo, como guía general, es adecuada una tasa de aplicación de 1 a 2000 g de ingrediente activo por hectárea, en particular de 2 a 500 g de ingrediente activo por hectárea.

40 En una realización, las tasas adecuadas para los ingredientes agroquímicamente activos usados en las composiciones de la invención son comparables a las tasas existentes dadas en las etiquetas de los productos actuales para productos que contienen tales activos. Por ejemplo, la azoxistrobina de marca Quadris® puede aplicarse a una tasa de 112 g a 224 g i.a./hectárea y la premezcla de azoxistrobina de marca Quilt™ (75g/L)/propiconazol(125g/L) puede aplicarse a una tasa de 0,75 -1,5 L/ha.

45 En una realización de la presente invención, un componente adicional puede estar presente para controlar el pH del agua usado para diluir la composición antes de usarla.

Si está presente un material activo agroquímicamente sólido, el ingrediente activo sólido puede ser molido al tamaño de partícula deseado antes de la dispersión dentro de la resina polimerizable (monómeros, oligómeros, y/o prepolímeros, etc.) que formarán las partículas de la matriz polimérica. El sólido puede ser molido en un estado seco
50 usando un molino de aire u otro equipo adecuado como sea necesario, para alcanzar el tamaño de partícula deseado. El tamaño de partícula puede ser un tamaño de partícula medio de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 20 micrones, de forma adecuada aproximadamente 0,2 a aproximadamente 15 micrones, de forma más adecuada aproximadamente 0,2 a aproximadamente 10 micrones.

55 Como se usa en la presente, la expresión "cantidad agroquímicamente efectiva" significa la cantidad de un compuesto agroquímicamente activo que adversamente controla o modifica las plagas objetivo o regula el crecimiento de las plantas (PGR). Por ejemplo, en el caso de herbicidas, una "cantidad herbicidamente efectiva" es aquella cantidad de herbicida suficiente para controlar o modificar el crecimiento de la planta. Los efectos de controlar o modificar incluyen todas las desviaciones de desarrollo natural, por ejemplo, destrucción, retardo,

quemadura de hojas, albinismo, enanismo y similares. El término "plantas" se refiere a todas las partes físicas de una planta, incluyendo las semillas, plántulas, plantones, raíces, tubérculos, pedúnculos, tallos, follaje y frutos. En el caso de fungicidas, el término "fungicida" significará un material que destruye o materialmente inhibe el crecimiento, proliferación, división, reproducción, o propagación de hongos. Como se usa en la presente, la expresión "cantidad efectiva de fungicida " o "cantidad efectiva para controlar o reducir los hongos" con relación al compuesto de fungicida es la cantidad que destruirá o materialmente inhibirá el crecimiento, proliferación, división, reproducción, o propagación de un número significativo de hongos. Como se usa en la presente, los términos "insecticida", "nematicida" o "acaricida" significará un material que destruye o materialmente inhibe el crecimiento, proliferación, reproducción, o propagación de insectos, nemátodos o ácaros, respectivamente. Una "cantidad efectiva" del insecticida, nematicida o acaricida es la cantidad que destruirá o materialmente inhibirá el crecimiento, proliferación, reproducción o propagación de un número significativo de insectos, nemátodos o ácaros.

En un aspecto, como se usa en la presente, " regular el crecimiento (de la planta)", "regulador del crecimiento de la planta", "PGR", "regular" o "regulación" incluyen las siguientes respuestas de las plantas; inhibición de la elongación de la célula, por ejemplo reducción en la altura y distancia internodal del pedúnculo, refuerzo de la pared del pedúnculo, por lo tanto aumento de la resistencia al encamado; crecimiento compacto en plantas ornamentales para la producción económica de plantas de mejor calidad; promoción de mejor fructificación; aumento en el número de ovarios con vistas a aumentar el rendimiento; promoción de la senescencia de la formación de tejido que permita que el fruto caiga; defoliación de arbustos de invernadero y ornamentales y árboles para pedidos por correo en otoño; defoliación de árboles para interrumpir las cadenas parasitarias de infección; aceleración de la maduración, con vistas a programar la cosecha mediante la reducción de la cosecha a una o dos recolecciones y la interrupción de la cadena alimenticia para insectos perjudiciales.

En otro aspecto, "regular el crecimiento (de la planta)", "regulador del crecimiento de la planta", "PGR", "regular" o "regulación" también incluyen el uso de una composición como se definió de acuerdo con la presente invención para aumentar el rendimiento y/o mejorar el vigor de una planta agrícola. De acuerdo con una realización de la presente invención, las composiciones de la invención se usan para una tolerancia mejorada contra factores de estrés tales como hongos, bacterias, virus y/o insectos y factores de estrés tales como estrés por calor, estrés nutricional, estrés por frío, estrés por sequía, estrés por UV y/o estrés salino de una planta agrícola.

La selección de tasas de aplicación para proporcionar un nivel deseado de actividad pesticida para una composición de la invención es rutina para un experto en la técnica. Las tasas de aplicación dependerán de factores tales como nivel de presión de plagas, condiciones de la planta, condiciones climáticas y de crecimiento así como de la actividad de los ingredientes agroquímicamente activos y cualquier restricción de la etiqueta de tasa aplicable.

Un aspecto de la divulgación que no es parte de la invención se refiere a una composición de pulverización acuosa diluida para combatir plagas o regular el crecimiento de las plantas en un locus que comprende

- a) una fase acuosa continua que comprende un portador líquido adecuado, tal como agua o un fertilizante líquido, en una cantidad suficiente para obtener la concentración final deseada de cada uno de los ingredientes activos en la composición de pulverización;
- b) al menos una fase sólida dispersa que comprende partículas poliméricas preparadas a partir de una resina curable o polimerizable o un polímero termoplástico solidificable, en donde las superficies exteriores de las partículas comprenden un material sólido coloidal y en donde las partículas tienen al menos un ingrediente agroquímicamente activo distribuido en las mismas; y
- c) opcionalmente, al menos un ingrediente agroquímicamente activo disperso, disuelto, suspendido, microemulsionado y/o emulsionado en el portador líquido.

En otra realización divulgada que no es parte de la invención, este documento se refiere a un plaguicida diluido y/o composición de PGR para aplicación de volumen ultra bajo (ULV) que comprende:

- a) una fase continua que comprende un disolvente portador que tiene un punto de inflamación por encima de los 55°C en una cantidad suficiente para obtener la concentración final deseada de cada uno de los ingredientes activos en la composición de ULV;
- b) al menos una fase sólida dispersa que comprende partículas poliméricas preparadas a partir de una resina curable o polimerizable o un termoplástico solidificable, en donde las superficies exteriores de las partículas comprenden un material sólido coloidal y en donde las partículas tienen al menos un ingrediente agroquímicamente activo distribuido en las mismas.

Otro aspecto que no es parte de la invención divulgada en este documento se refiere a un método para combatir o prevenir plagas en los cultivos de plantas útiles o regular el crecimiento de dichos cultivos, comprendiendo dicho método:

- 1) tratar el área deseada, tal como plantas, las partes de plantas o el locus de las mismas con una composición concentrada que comprende:

a) una fase líquida acuosa continua que comprende opcionalmente al menos un ingrediente agroquímicamente activo, y que comprende también opcionalmente al menos un componente ácido o básico;

5 b) al menos una fase sólida dispersa que comprende partículas poliméricas preparadas a partir de una resina curable o polimerizable o un termoplástico solidificable, en donde las superficies exteriores de las partículas comprenden un material sólido coloidal y en donde las partículas tienen al menos un ingrediente agroquímicamente activo distribuido en las mismas; o

10 2) diluir la composición concentrada, en caso de que sea necesario, en un portador adecuado, tal como agua, fertilizante líquido o un disolvente portador que tiene un punto de inflamación por encima de los 55°C, en una cantidad suficiente para obtener la concentración final de cada uno de los ingredientes agroquímicamente activos; y luego tratar el área deseada, tal como las plantas, las partes de plantas o el locus de las mismas con la pulverización diluida o composición de ULV.

15 El término plantas se refiere a todas las partes físicas de una planta, incluidas semillas, plántulas, plantones, raíces, tubérculos, pedúnculos, flores, tallos, follaje y frutos. El término locus se refiere a donde la planta crece o se espera que crezca.

La composición de acuerdo con la invención es adecuada para todos los métodos de aplicación convencionalmente utilizados en agricultura, por ejemplo, aplicación pre-emergencia, aplicación post-emergencia, post-cosecha y tratamiento de semillas. Las composiciones de acuerdo con la invención son adecuadas para aplicaciones pre- o post-emergencia a las áreas de cultivo.

20 Las composiciones de acuerdo con la invención son adecuadas especialmente para combatir y/o prevenir las plagas en cultivos de plantas útiles o para regular el crecimiento de dichas plantas. Cultivos preferidos de plantas útiles incluyen canola, cereales, tales como cebada, avena, centeno y trigo, algodón, maíz, soya, remolachas azucareras, frutos, bayas, nueces, vegetales, flores, árboles, arbustos y césped. Los componentes utilizados en la composición de la invención pueden aplicarse en una variedad de formas conocidas por los expertos en la técnica en varias concentraciones. La tasa en la cual las composiciones se aplican dependerá del tipo particular de plagas a controlar, el grado de control necesario y el momento adecuado y método de aplicación.

30 Se entenderá que cultivos también incluye aquellos cultivos que se volvieron tolerantes a herbicidas o clases de herbicidas (por ejemplo, inhibidores de ALS, GS, EPSPS, PPO, ACCasa y HPPD) mediante métodos convencionales de reproducción o mediante ingeniería genética. Un ejemplo de un cultivo que se volvió tolerante a imidazolinonas, por ejemplo, imazamox, mediante métodos convencionales de reproducción es la colza de verano (canola) Clearfield®. Ejemplos de cultivos que se han vuelto tolerantes a herbicidas mediante métodos de ingeniería genética incluyen, por ejemplo, variedades de maíz resistentes a glifosato y glufosinato disponibles en el mercado con las marcas RoundupReady® y LibertyLink®.

35 También se entenderá que los cultivos son aquellos que se volvieron resistentes a insectos dañinos mediante métodos de ingeniería genética, por ejemplo, maíz Bt (resistente al gusano barrenador europeo), algodón Bt (resistente al gorgojo del algodón) y también papas Bt (resistentes al escarabajo del Colorado). Ejemplos de maíz Bt son los híbridos de maíz 176 Bt de NK® (Syngenta Seeds). La toxina Bt es una proteína que se forma naturalmente por la bacteria del suelo *Bacillus thuringiensis*. Ejemplos de toxinas, o plantas transgénicas capaces de sintetizar dichas toxinas, se describen en los documentos EP-A-451 878, EP-A-374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 40 03/052073 y EP-A-427 529. Ejemplos de plantas transgénicas que comprenden uno o más genes que codifican una resistencia insecticida y expresan una o más toxinas son KnockOut® (maíz), Yield Gard® (maíz), NuCOTIN33B® (algodón), Bollgard® (algodón), NewLeaf® (papas), NatureGard® y Protexcta®. Los cultivos vegetales o materiales de semilla por consiguiente son resistentes a herbicidas y al mismo tiempo a la alimentación de insectos (eventos transgénicos "apilados"). Por ejemplo, la semilla puede tener la capacidad de expresar una proteína Cry3 insecticida 45 mientras que al mismo tiempo es tolerante al glifosato.

Se entenderá que los cultivos incluyen aquellos que se obtienen mediante métodos convencionales de reproducción o ingeniería genética y contienen los denominados rasgos de salida (por ejemplo, estabilidad de almacenamiento mejorada, valor nutritivo más alto y sabor mejorado).

50 Otras plantas útiles incluyen césped turf por ejemplo en campos de golf, céspedes, parques y bordes de carreteras o que se cultivan para comercializarse para césped y plantas ornamentales tales como flores o arbustos.

Las áreas de cultivo son áreas de tierra en las cuales las plantas cultivadas ya están creciendo o en las cuales las semillas de dichas plantas cultivadas han sido sembradas, y también áreas de tierra en las cuales se pretende cultivar dichas plantas cultivadas.

55 Otros ingredientes activos, tales como un herbicida, regulador del crecimiento vegetal, alguicida, fungicida, bactericida, viricida, insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida, pueden estar presentes en las formulaciones de la presente invención o pueden agregarse como un producto de mezcla de tanque con las formulaciones.

Las composiciones de la invención pueden comprender además otros aditivos inertes. Dichos aditivos incluyen espesantes, potenciadores de flujo, dispersantes, emulsionantes, agentes humectantes, agentes antiespumantes, biocidas, lubricantes, cargas, agentes de control de dispersión, potenciadores de deposición, adyuvantes, retardadores de evaporación, agentes de protección de congelación, agentes con olor que atrae insectos, agentes de protección UV, fragancias y similares. El espesante puede ser un compuesto que es soluble o capaz de hincharse en agua, tal como, por ejemplo, polisacáridos de xantanos (por ejemplo, heteropolisacáridos aniónicos tales como RHODOPOL® 23 (goma de xantano) (Rhodia, Cranbury, NJ)), alginatos, gomas guar o celulosas; macromoléculas sintéticas, tales como polímeros a base de celulosa modificados, policarboxilatos, bentonitas, montmorillonitas, hectonitas o atapulgitas. El agente de protección de congelado puede ser, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, glicerol, dietilenglicol, sacarosa, sales solubles en agua tales como cloruro de sodio, sorbitol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, urea o mezclas de los mismos. Agentes antiespumantes representativos son aceites de silicona, polidialquilsiloxanos, en particular, polimetilsiloxanos, ésteres fluoroalifáticos o ácidos perfluoroalquilfosfónicos/perfluoroalquilfosfónicos o las sales de los mismos y mezclas de los mismos. Antiespumantes adecuados son polidimetilsiloxanos, tal como Antifoam A, Antifoam B o Antifoam MSA de Dow Corning®. Biocidas representativos incluyen 1,2-bencisotiazolin-3-ona, disponible como PROXEL® GXL (Arch Chemicals).

Las composiciones de la invención pueden mezclarse con fertilizantes y aun mantener su estabilidad.

Las composiciones de la invención pueden utilizarse en métodos agrícolas convencionales. Por ejemplo, las composiciones de la invención pueden mezclarse con agua y/o fertilizantes y pueden aplicarse pre-emergencia o post-emergencia a un locus deseado mediante cualquier medio, tal como tanques de pulverización de aeroplano, equipos de irrigación, equipo de pulverización de inyección directa, tanques de pulverización de mochila, baños de inmersión para ganado, equipo de granja utilizado en la pulverización del suelo (por ejemplo, pulverizadores de barra, pulverizadores manuales) y similares. El locus deseado puede ser tierra, plantas y similares.

Dentro del alcance de esta divulgación existen cuatro métodos diferentes de producción de partículas poliméricas de fase dispersa que contienen agentes químicos, que se describen de una manera en la que los agentes químicos son ingredientes agrícolaemente activos. Cada método resulta en una fase dispersa que comprende una matriz de polímero sólido con al menos un ingrediente agrícolamente activo distribuido en la misma, un material sólido coloidal en la superficie, opcionalmente un químico móvil no reticulable de forma tal que la extracción de este químico de la fase dispersa lo hace poroso de una manera que permite que el o los ingredientes agrícolamente activos se esparzan de la fase dispersa, opcionalmente una matriz polimérica con grupos hidrófilos que se hidratan al exponerse al agua y hacen la matriz permeable de una manera que permite que el o los ingredientes agrícolamente activos se esparzan de la fase dispersa, y opcionalmente un mineral no poroso que hace la fase dispersa más impermeable al o a los ingredientes agrícolamente activos.

El primer método comprende las etapas de:

1. preparar un concentrado de dispersión mediante la disolución o suspensión de al menos un ingrediente agrícolamente activo en una mezcla de líquido curable no acuosa que comprende al menos una resina reticulable adecuada (que comprende monómeros, oligómeros, prepolímeros o mezclas de los mismos), opcionalmente donde la resina contiene grupos hidrófilos, opcionalmente un endurecedor, catalizador o iniciador adecuado y uno o más componentes opcionales seleccionados de los minerales particulados no porosos tales como químicos móviles de barrera de difusión y/o no reticulables;
2. emulsionar dicho concentrado de dispersión en un líquido acuoso hasta un tamaño de gota medio de 1 - 200 micrones, conteniendo también dicho líquido un sólido coloidal como estabilizante de emulsión (Pickering) y, opcionalmente, cierto endurecedor, catalizador o iniciador adecuado capaz de difundirse en las gotas de resina no curadas dispersas; y
3. efectuar la reticulación o curado de la mezcla de resina reticulable para producir partículas poliméricas termoestables curadas.

El segundo método es básicamente idéntico al primero, excepto que el concentrado de dispersión comprende como líquido no acuoso una resina polimerizable en vez de una resina reticulable. En vez de una reacción de curado en la etapa 3, las partículas de fase dispersa se forman mediante una reacción de polimerización, de forma tal que la fase dispersa resultante comprenda partículas poliméricas termoplásticas en vez de partículas poliméricas termoestables.

El tercer método comprende las etapas de:

1. disolver o suspender al menos un ingrediente agrícolamente activo en una mezcla líquida no acuosa que comprende al menos un polímero solidificable adecuado disuelto en un disolvente volátil, y uno o más componentes opcionales seleccionados de minerales particulados no porosos como barrera de difusión y/o químicos móviles no reticulables;
2. emulsionar dicha solución en un medio acuoso hasta un tamaño de gota medio de 1 - 200 micrones, conteniendo también dicho líquido un sólido coloidal como estabilizador de emulsión (Pickering); y

3. efectuar la evaporación del disolvente volátil calentando la emulsión hasta una temperatura de aproximadamente 30-120°C durante aproximadamente 0,1- 10 h para producir partículas poliméricas termoplásticas sólidas.

El cuarto método de preparación comprende las etapas de:

- 5 1. preparar un concentrado de dispersión disolviendo o suspendiendo al menos un ingrediente agrícolamente activo en una mezcla líquida curable no acuosa que comprende al menos una fusión de al menos un polímero termoplástico solidificable adecuado, y uno o más componentes opcionales seleccionados de minerales particulados no porosos como barrera de difusión y/o químicos móviles no reticulables;
- 10 2. emulsionar dicho concentrado de dispersión en un líquido acuoso calentado hasta un tamaño de gota medio de 1 - 200 micrones, conteniendo también dicho líquido un sólido coloidal como estabilizador de emulsión (Pickering); y
3. enfriar la emulsión para producir partículas poliméricas termoplásticas.

En una realización de la divulgación, el concentrado de dispersión se prepara mediante:

- 15 a. disolución o suspensión de al menos un ingrediente agrícolamente activo en una mezcla líquida no acuosa (premezcla) que comprende al menos una resina curable o polimerizable adecuada (que comprende monómeros, oligómeros, prepolímeros o mezclas de los mismos), opcionalmente un endurecedor, catalizador o iniciador adecuado y uno o más componentes opcionales seleccionados de minerales particulados no porosos (como barrera de difusión) y/o químicos móviles no reticulables,
- 20 b. emulsión de dicha suspensión o dispersión en un líquido acuoso hasta un tamaño de gota medio de 1 - 200 micrones, conteniendo también dicho líquido un sólido coloidal como estabilizador de emulsión (Pickering) y, opcionalmente, cierto endurecedor, catalizador o iniciador adecuado capaz de difundirse en las gotas de resina no curadas dispersas o no polimerizadas; y
- 25 c. realización de la reticulación, curado o polimerización de la mezcla de resina para producir partículas de polímero de resina termoestable o termoplástica polimerizada que tiene al menos un ingrediente agrícolamente activo distribuido en la misma y al menos un material sólido coloidal en sus superficies y que después del curado se dispersan en el líquido acuoso.

En una realización, el concentrado de dispersión se prepara agregando el endurecedor a través de la fase continua, después de que se forma la emulsión de Pickering, de forma tal que la premezcla de fase dispersa sea incapaz de curarse. Alternativamente, un primer endurecedor de reacción muy lenta puede utilizarse en el concentrado de dispersión, y luego puede añadirse un segundo endurecedor de curado rápido, un acelerador o catalizador a través de la fase continua. Estos segundos agentes se agregan a la fase continua después de que la fase dispersa se emulsiona, de forma que debe elegirse que sea miscible en la fase continua. Endurecedores miscibles en agua de curado rápida adecuados incluyen dietilentriamina, trietilentetramina, diamina de xileno, diamina de polietilenglicol y diamina de polioxipropileno. También pueden emplearse mezclas de endurecedores para flexibilidad extra.

35 En una realización, el concentrado de dispersión se prepara agregando una premezcla de la fase dispersa a una premezcla de la fase continua, en donde:

- 40 1) la premezcla de la fase dispersa se prepara mezclando con una mezcladora de alto corte: al menos un ingrediente agrícolamente activo, al menos un monómero, oligómero o prepolímero de resina curable o polimerizable adecuado o mezcla de los mismos, un endurecedor, catalizador o iniciador adecuado, un químico móvil no reticulable opcional y un mineral no poroso particulado opcional como barrera de difusión;
- 2) la premezcla de la fase continua se prepara mezclando con una mezcladora de bajo corte: un líquido acuoso con un sólido coloidal como estabilizador de emulsión.

45 Las mezclas resultantes de la premezcla de fase dispersa y la premezcla de fase continua se agitan en condiciones de alto corte durante un tiempo adecuado para formar una emulsión de Pickering y luego se calientan o exponen a la luz u otras condiciones de radiación electromagnéticas (UV, microondas), según sea necesario, con el fin de polimerizar la fase dispersa. La tasa de corte y duración de la emulsión pueden ser determinadas fácilmente por un experto en la técnica, guiado por las siguientes observaciones: si la tasa de corte es demasiado baja, la emulsión y las partículas de matriz polimérica resultante son relativamente gruesas y pueden ser más grandes de lo deseado; si la tasa de corte es por el contrario demasiado alta o demasiado larga en duración, el coloide de estabilización de emulsión eventualmente se queda sin la fase continua de forma tal que cualquier superficie interfacial nueva entre las fases dispersa y continua está efectivamente desprotegida, momento en el cual ocurre la coalescencia o heterofloculación rápida de la fase dispersa y la emulsión de Pickering efectivamente se pierde.

En una realización, la mezcla de la premezcla de fase dispersa y la premezcla de fase continua se agitan en condiciones de alto corte durante 5-10min y se calientan hasta una temperatura de aproximadamente 30-120°C durante aproximadamente 0,1- 10 hrs con el fin de efectuar la reacción de curado.

En una realización, el concentrado de dispersión se prepara mediante:

- 5 a. disolución o suspensión de al menos un ingrediente agrícolamente activo en una mezcla líquida no acuosa que comprende al menos un polímero adecuado disuelto en un disolvente volátil, y uno o más componentes opcionales seleccionados de minerales particulados no porosos (como barrera de difusión) y/o químicos móviles no reticulables;
- 10 b. emulsión de dicha solución en un medio acuoso hasta un tamaño de gota medio de 1 - 200 micrones, conteniendo también dicho líquido un sólido coloidal como estabilizador de emulsión (Pickering); y
- 15 c. realización de la evaporación del disolvente volátil calentando la emulsión hasta una temperatura de aproximadamente 30-120°C durante aproximadamente 0,1-10 hrs para producir partículas de polímero termoplástico sólidas que tienen al menos un ingrediente agrícolamente activo distribuido en las mismas y sólidos coloidales en sus superficies y que se dispersan en el líquido acuoso. Si es necesario, puede agregarse más líquido a la fase continua para reemplazar cualquier líquido perdido durante el proceso de evaporación.

Resinas polimerizables adecuadas para utilizar en la preparación de las partículas poliméricas sólidas de la fase sólida dispersa incluyen termoestables tales como resinas epoxi, resinas fenólicas, resinas de aminoplastos y resinas de poliéster.

- 20 Otras resinas polimerizables adecuadas para utilizar en la preparación de las partículas poliméricas sólidas de la fase sólida dispersa incluyen resinas termoplásticas tales como estirenos, metacrilatos de metilo y acrílicos.

Polímeros termoplásticos adecuados incluyen polímeros de las resinas termoplásticas descritas anteriormente, así como polímeros tales como acetato de celulosa, poliácridatos, policaprolactona y ácido poliláctico.

- 25 De acuerdo con la invención las resinas epoxi se usan para preparar las partículas de matriz polimérica. Con respecto a los epoxies, todos los monómeros de di y poliepóxido tradicionales o mezclas de los mismos son resinas epoxi adecuadas para la práctica de esta invención. En una realización, resinas epoxi adecuadas son aquellas que son líquidas a temperatura ambiente. Los di y poliepóxidos pueden ser compuestos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. Ejemplos típicos de dichos compuestos son los éteres de diglicidilo o glicerol de bisfenol A o resorcinol, los éteres de glicidilo y éteres de β-metilglicidilo de dioles alifáticos o cicloalifáticos o polioles, incluidos aquellos de bisfenol A hidrogenado, etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, dietilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol, glicerol, trimetilolpropano o 1,4-dimetilolciclohexano o de 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, los éteres de glicidilo de di- y polifenoles, típicamente resorcinol, 4,4'-dihidroxidifenilmetano, 4,4'-dihidroxidifenil-2,2-propano, novolacs y 1,1,2,2-tetrakis(4-hidroxifenil)etano. Ejemplos adicionales son compuestos de N-glicidilo, incluidos compuestos de diglicidilo de urea de etileno, urea de 1,3-propileno o 5-dimetilhidantoína o de 4,4'-metileno-5,5'-tetrametildihidantoína, o aquellos tales como isocianurato de triglicidilo o epoxies biodegradables/bio-derivados (a base de aceite vegetal).
- 30
- 35

- 40 Compuestos de glicidilo adicionales de importancia técnica son los ésteres de glicidilo de ácidos carboxílicos, especialmente ácidos di y policarboxílicos. Ejemplos típicos son los ésteres de glicidilo de ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido tetra y hexahidroftálico, ácido isoftálico o ácido trimelítico o de ácidos grasos parcialmente polimerizados, por ejemplo, dimerizados.

Ejemplos de poliepóxidos que difieren de compuestos de glicidilo son los diepóxidos de vinilciclohexano y dicitlopentadieno, 3-(3',4'-epoxiciclohexil)-8,9-epoxi-2,4-dioxaspiro[5.5]undecano, el éster 3',4'-epoxiciclohexilmetilo de ácido 3,4-epoxiciclohexanocarboxílico, diepóxido de butadieno o diepóxido de isopreno, derivados linoleicos epoxidados o polibutadieno epoxidado.

- 45 Otras resinas epoxi adecuadas son éteres de diglicidilo o éteres de diglicidilo avanzado de fenoles dihidricos o alcoholes alifáticos dihidricos de 2 a 4 átomos de carbono, preferiblemente los éteres de diglicidilo o éteres de diglicidilo avanzado de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano y bis(4-hidroxifenil)metano o una mezclas de estas resinas epoxi.

- 50 Endurecedores de resina epoxi adecuados para la práctica de la presente invención pueden ser cualquier endurecedor de resina epoxi adecuado, típicamente seleccionados de aminas primarias y secundarias y sus aductos, cianamida, diciandiamida, ácidos policarboxílicos, anhídridos de ácidos policarboxílicos, poliaminas, poliamino-amidas, poliaductos de aminas y poliepóxidos y polioles.

- 55 Pueden utilizarse una variedad de compuestos de amina (mono, di o poliaminas) como endurecedor tales como aminas alifáticas (dietilentriamina, polioxipropilentiamina, etc.), aminas cicloalifáticas (diamina de isoforona, piperazina de aminoetileno o diaminociclohexano, etc.), o aminas aromáticas (metano de diaminodifenilo, diamina de

xileno, diamina de fenileno, etc). Las aminas primarias y secundarias en términos generales pueden servir como agentes endurecedores mientras que las aminas terciarias generalmente actúan como catalizadores.

5 A pesar de que los endurecedores epoxi son típicamente aminas, existen otras opciones y estas darán flexibilidad extra para albergar agentes químicos que podrían ser inestables o solubles en presencia de amina, o permitir que se logre un rango más amplio de tasas de curado.

Por ejemplo, otros endurecedores adecuados son anhídridos de ácidos policarboxílicos, típicamente anhídrido ftálico, anhídrido náico, anhídrido metilnáico, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido metilhexahidroftálico y, además, anhídrido tetrahidroftálico y anhídrido hexahidroftálico.

10 De acuerdo con la invención, pueden utilizarse estabilizadores de la emulsión coloidal de Pickering de cualquier tipo para estabilizar emulsiones antes de la etapa de solidificación de la fase dispersa en una matriz polimérica sólida, independientemente del tipo de matriz polimérica, donde la fase dispersa contiene un agente químico tal como un ingrediente activo agroquímico, y opcionalmente donde la fase dispersa contiene un medio para controlar la permeabilidad de matriz y de esta forma la tasa de liberación del ingrediente activo agroquímico tras la aplicación.

15 Más específicamente, sólidos, tales como sílices y arcillas, se han enseñado en la literatura para utilizar como modificadores de viscosidad en formulaciones agroquímicas para inhibir la sedimentación impulsada por la gravedad o separación de crema mediante la formación de una red o gel en toda la fase continua, aumentando así la viscosidad de bajo corte, y ralentizando el movimiento de pequeñas partículas, micelas de tensioactivo o gotas de emulsión. Los sólidos coloidales de la presente invención, sin embargo, sirven como un auxiliar de procesamiento para estabilizar las gotas que contienen los monómeros de resina durante el curado adsorbidos por la interfaz líquido-líquido transitoria, formando así una barrera alrededor de las gotas de curado para que las gotas de curado en contacto o próximas no sean capaces de combinarse, independientemente de si las gotas de curado se han recolectado en un sedimento o una capa de crema. Es posible distinguir las dos funciones diferentes: modificación reológica o estabilización de emulsión, mediante una prueba funcional tal como se describe a continuación. La efectividad del sólido coloidal en la estabilización de las emulsiones de las gotas de polímero de curado depende del tamaño de partícula, forma de partícula, concentración de partícula, humectabilidad de partícula y las interacciones entre las partículas. Los sólidos coloidales deben ser lo suficientemente pequeños de forma que puedan recubrir las superficies de las gotas de polímero de líquido de curado, y las gotas del líquido de curado deben ser lo suficientemente pequeñas para estabilidad de dispersión aceptable contra la sedimentación de las partículas poliméricas sólidas si el concentrado de dispersión que contiene dichas partículas se diluyen para su uso. Las partículas de polímero final (y, por lo tanto, los sólidos coloidales) también deberán ser lo suficientemente pequeñas para proporcionar una distribución del producto aceptablemente uniforme en el sitio objetivo. El sólido coloidal también debe tener suficiente afinidad por los líquidos que forman las fases dispersa y continua de forma tal que sean capaces de adsorber a la interfaz líquido-líquido transitoria y de esta forma estabilizar la emulsión durante el curado. Esta característica de humectación, la forma de partícula y adecuación para la estabilización de la emulsión de tipo Pickering, puede evaluarse fácilmente preparando una formulación testigo que carece del sólido coloidal como estabilizador de emulsión. En dicho caso, las gotas de polímero líquido de curado se funden y forman una masa consolidada en vez de una dispersión de partículas poliméricas sólidas finas.

25 En una realización, los sólidos coloidales tienen un diámetro de tamaño de partícula medio ponderado por número según se mide mediante microscopía electrónica de barrido de 0,01 - 2,0 micrones, particularmente 0,5 micrones o menos, más particularmente 0,1 micrones o menos.

30 Puede utilizarse una amplia variedad de materiales sólidos como estabilizadores coloidales para la preparación de las dispersiones de la presente invención que incluyen negro de carbón, óxidos de metal, hidróxidos de metal, carbonatos de metal, sulfatos de metal, polímeros, sílice y arcillas. Estabilizadores coloidales adecuados son insolubles en cualquiera de las fases líquidas presentes en la preparación de la formulación concentrada. Si un ingrediente activo agroquímico tiene adecuadamente baja solubilidad en cualquier líquido utilizado para diluir la composición final, y en la fase continua y dispersa (transitoria), que está por debajo de aproximadamente 100 ppm a temperatura ambiente, y puede prepararse a un tamaño de partícula adecuado, y tiene propiedades de humectación adecuada para la interfaz líquido-líquido transitoria como se describe anteriormente, entonces también es posible que este ingrediente activo pueda servir como estabilizador coloidal. Ejemplos de materiales inorgánicos particulados son compuestos oxo de al menos uno de calcio, magnesio, aluminio y silicio (o derivados de dichos materiales), tal como sílice, silicato, mármol, arcillas y talco. Los materiales inorgánicos particulados pueden ser naturales o sintetizarse en reactores. El material inorgánico particulado puede ser un mineral seleccionado de, a modo no taxativo, caolín, bentonita, alúmina, caliza, bauxita, yeso, carbonato de magnesio, carbonato de calcio (molido o precipitado), perlita, dolomita, diatomita, huntita, magnesita, boehmita, sepiolita, paligorskita, mica, vermiculita, ilita, hidrotalcita, hectorita, haloisita y gibbsita. Arcillas adecuadas adicionales (por ejemplo, aluminosilicatos) incluyen aquellas que comprenden caolinita, grupos de montmorillonita o ilita de mineral de arcilla. Otros ejemplos específicos son atapulgita, laponita y sepiolita. Los polímeros que floculan los coloides (tales como xantano en el caso de caolín coloidal) también pueden mejorar la estabilidad de las emulsiones de Pickering.

55 En una realización, los materiales inorgánicos particulados no porosos se distribuyen dentro de las partículas de polímero junto con el ingrediente agroquímicamente activo para servir como una barrera de difusión opcional. La

5 barrera de difusión se prepara disolviendo o suspendiendo dichos materiales junto con el ingrediente agrícolamente activo (por ejemplo, sensible al agua) en la mezcla de líquido curable no acuoso que se utiliza para preparar las partículas de polímero de resina termoestables o termoplásticas que sirven como la fase b) dispersa. Los materiales de barrera de difusión particulados no porosos adecuados incluyen negro de carbón, óxidos de metal, hidróxidos de metal, carbonatos de metal, sulfatos de metal, polímeros, sílice, mica y arcillas.

En un aspecto de la invención, el material inorgánico particulado es arcilla de caolín. La arcilla de caolín también se refiere a una arcilla de porcelana o caolín hidratada, y contiene predominantemente caolinita mineral ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), un silicato de aluminio hidratado (o aluminosilicato).

10 En un aspecto de la invención, el material inorgánico particulado puede ser de superficie modificada. Superficie modificada significa que la superficie de partícula inorgánica ha sido modificada para tener grupos reactivos. La superficie de las partículas pueden modificarse usando una amplia variedad de químicos, con la estructura general X—Y—Z, en la cual X es un resto químico con una afinidad alta para la superficie de partículas; Z es un resto químico (reactivo) con una funcionalidad deseada; e Y es un resto químico que une X y Z.

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

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

Los grupos reactivos Z pueden seleccionarse de cualquier grupo y pueden ser diferentes de Y, que puede usarse para hacer reaccionar con un reticulador.

25 El tipo y la cantidad de sólido coloidal se selecciona para proporcionar una estabilidad física aceptable de la composición durante el curado, la polimerización, evaporación de disolvente u otro proceso de solidificación de polímero. Esto puede ser determinado fácilmente por un experto en la técnica mediante evaluación de rutina de varias composiciones que tienen diferentes cantidades de este componente. Por ejemplo, la capacidad de los sólidos coloidales de estabilizar la composición puede verificarse preparando una muestra de prueba con el sólido coloidal y puede confirmarse que la emulsión de gotas sea estable y no exhiba coalescencia. La coalescencia es
30 aparente por la formación de grandes gotas visibles a la vista, y finalmente por la formación de una capa de monómeros líquidos, fusión de polímero o solución de polímero dentro de la formulación. La estabilidad física de la composición durante el curado, polimerización, evaporación de disolvente u otra solidificación de polímero es aceptable si no es evidente una coalescencia importante y las partículas del polímero sólido están presente como una dispersión fina.

35 Por ejemplo, en una realización, los sólidos coloidales se emplean en una cantidad de 1 a 80%, particularmente de 4 a 50% en peso de la fase dispersa. Pueden emplearse mezclas de sólidos coloidales.

40 En una realización, uno o más tensioactivos pueden utilizarse opcionalmente además de los estabilizadores coloidales de emulsión de Pickering, para controlar convenientemente el tamaño de las gotas de emulsión junto con la tasa de corte aplicada durante el proceso de emulsión. Si está presente, se emplean uno o más tensioactivos en una cantidad de 0,1% a 90%, particularmente de 1% a 60% en peso de los estabilizadores coloidales de emulsión de Pickering. En una realización particular, se seleccionan tensioactivos que tengan un HLB bajo tal como 6 o menos. En otra realización particular, el tensioactivo es alquilamina 2-mol etoxilato, si el grupo alquilo contiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono.

45 Los siguientes ejemplos ilustran mejor algunos de los aspectos de la invención pero no limitan su alcance. Donde no se especifique lo contrario en toda esta memoria descriptiva y reivindicaciones, los porcentajes son en peso.

Ejemplos 1 - 4 - Ilustran el uso de diferentes sólidos de fase continua

[00114] Se preparó una mezcla de resina A de 19,1 g de Resina Epoxi Fina 635 (US Composites de West Palm Beach, FL) y 9,5 g de Endurecedor Epoxi 2:1 556 (también de US Composites). Las siguientes muestras de fase
50 continua líquida de 10 g de líquido se prepararon luego mediante mezclado vorticial con 0,2 g de sílice pirógena Aerosil 200 como estabilizador coloidal: 9:1 de etilenglicol:agua, 9:1 de PEG200:agua, 9:1 de glicerina:agua y agua. Luego se introdujeron 0,2 g de mezcla de resina A en cada muestra de fase continua y se dispersaron mediante mezclado vorticial. Las muestras se colocaron sobre un agitador de plataforma toda la noche a temperatura ambiente y luego se examinaron por microscopía de luz. En cada caso, se confirmó la presencia de una dispersión de partículas de resina epoxi de diámetro aproximadamente 100 micrones. Estos ejemplos muestran que las
55 partículas pequeñas de resina epoxi sólida pueden formarse en una variedad de diferentes fases acuosas continuas líquidas.

Ejemplos 5 - 7. Ilustran el uso de diferentes coloides para estabilizar la resina antes del curado

[00115] Una mezcla de resina B se preparó mezclando 9 g de Resina Epoxi Fina 635, 1,5 g de defenoconazol finamente molido y 4,5 g de Endurecedor Epoxi 2:1 556. Las siguientes fases continuas líquidas se prepararon luego por mezclado vorticial: 0,2 g de sílice pirógena Aerosil 200 en 9,8 g de agua y 0,2 g de óxido de aluminio pirógeno en 9,8 g de agua. Luego se introdujeron 0,2 g de mezcla de resina B en cada muestra de fase continua y se dispersaron mediante mezclado vorticial. Las muestras se colocaron sobre un agitador de plataforma toda la noche a temperatura ambiente y luego se examinaron por microscopía de luz. En cada caso, se confirmó la presencia de una dispersión de partículas de resina epoxi finas de diámetro aproximadamente 100 micrones. Además, se preparó una muestra donde la fase continua líquida no contiene ningún sólido coloidal, y el resultado fue una gran depósitos de material epoxi sólido adherido a la pared del contenedor. Este ejemplo muestra que puede usarse variedad de diferentes sólidos coloidales para estabilizar las dispersiones de resina epoxi pero que si no se usa sólido coloidal la resina simplemente se une y finalmente se solidifica en una masa sólida.

Ejemplos 8 - 16. Incorporación de diferentes IA en la matriz polimérica

[00116] Nueve mezclas de resina individuales diferentes se prepararon mezclando 8 g de Resina Epoxi Fina 635, 4 g de Endurecedor Epoxi 556 2:1 y entre 1,0 y 1,5 g de los siguientes ingredientes activos finamente molidos: atrazina, azoxistrobina, biciclopirona, ciproconazol, difenoconazol, mesotriona, prodiamina, tiabendazol, tiametoxam. Mediante la inspección fue claro que en estas concentraciones, la bicilipirona y mesotriona se disolvieron completamente en la resina líquida, la mayor parte del ciproconazol se disolvió, y los otros IA no se habían disuelto de manera apreciable. 1 g de cada una de estas mezclas de resina se dispersó por separado mediante mezclado vorticial en 10 g de muestras de líquido de fase continua que contienen cada una 0,2 g de sílice pirógena Aerosil 200 dispersos en 9,8 g de agua. Las muestras se colocaron sobre un agitador de plataforma toda la noche a temperatura ambiente y luego se examinaron por microscopía de luz. En cada caso, se confirmó la presencia de una dispersión de partículas de resina epoxi de diámetro aproximadamente 100 micrones. Los cristales del ingrediente activo fueron visibles dentro de las partículas de epoxi bajo luz polarizada, excepto que en los casos de biciclopirona y mesotriona, los cristales individuales no eran visibles dado que estos ingredientes activos se habían disuelto en la resina epoxi; en estos casos, toda la partícula de resina epoxi era levemente de doble refracción indicando la presencia de dominios de cristal dentro de la matriz. Estos ejemplos muestran que una amplia variedad de diferentes ingredientes activo pueden ser capturados de manera eficiente en las partículas de resina epoxi, independientemente de si son insolubles, parcialmente solubles o completamente solubles en la resina, y sin una modificación importante necesaria en el proceso ni la presencia de otros componentes.

Ejemplos 17-18 Ilustración del atrapamiento de un ingrediente activo en matrices de poliestireno y poliacrilato. Estos ejemplos no son de la presente invención.

A. Preparación de la formulación

[00117] La fase dispersa se premezcla con una mezcladora de corte como se describe en la tabla 1 a continuación. La fase continua se premezcla con una mezcladora de bajo corte. La fase dispersa premezclada se agrega a la fase continua, y luego se mezcla con una mezcladora de alto corte durante 5-10 min. Con el fin de polimerizar, la formulación emulsionada se trata con alta temperatura (70°C) durante 8 h. El diámetro promedio de partículas se determinó mediante un calibrador maestro Malvern®.

Tabla 1:

	Ejemplo 17	Ejemplo 18
Fase dispersa	Atrazina 6% Monómero de estireno 14,7% Peróxido de metil etilcetona 0,3%	Atrazina 6% Monómero de metilmetacrilato 14,7% Peróxido de metil etilcetona 0,3%
Fase continua	Aerosil A300 3% Ácido fosfórico (8%) 0,05% Agua 75,95%	Aerosil A300 3% Ácido fosfórico (8%) 0,05% Agua 75,95%
Diámetro medio de partícula (µm)	13	14

Ejemplos 19-20 Ilustración del control de la tasa de liberación incorporando una molécula no reticulable móvil en la matriz polimérica y los ejemplos 21-22 ilustran el atrapamiento de los ingredientes activos líquidos

A. Preparación de la formulación

ES 2 729 780 T3

[00118] La fase dispersa se premezcla con una mezcladora de bajo corte como se describe en la tabla 2 a continuación. La fase continua se premezcla con una mezcladora de bajo corte. La fase dispersa premezclada se agrega a la fase continua, y luego se mezcla con una mezcladora de alto corte durante 5-10 min. Para acelerar la reacción de curado de epoxi, la formulación mezclada se trató con alta temperatura (70°C) durante 3 h. El diámetro promedio de partículas se determinó mediante un calibrador maestro Malvern®.

5

B. Tasa de liberación

[00119] Las composiciones curadas 19 y 20 se diluyeron en agua con emulsionantes apropiados (Toximul TA-6, Stepfac 8180 y Toximul 8320 etc) en una botella de vidrio y luego se agitó. La concentración del ingrediente activo se monitoreó mediante análisis por HPLC.

10 Tabla 2

	Ejemplo 19	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Ejemplo 22
Fase dispersa	Tiametoxam 5% Epoxi 635 10% Endurecedor 556 5%	Tiametoxam 5% Epoxi 635 9% Endurecedor 556 4,5% Polietilenglicol (Pm=200) 1,5%	Mefenoxam 5% Epoxi 635 10% Endurecedor 556 5%	s-metolacloro 5% Epoxi 635 10% Endurecedor 556 5%
Fase continua	Aerosil A200 2% agua 78%	Aerosil A200 2% agua 78%	Aerosil A200 2% agua 78%	Aerosil A200 2% agua 78%
Diámetro de partícula promedio (µm)	55	45	25	27
% liberación de ia				
0 h				
24 hrs	0,9	1,8	42	
48 hrs	1,2 1,4	2,3 2,5	51 56	

REIVINDICACIONES

1. Una composición concentrada de dispersión líquida acuosa que comprende:
 - (a) una fase líquida acuosa continua; y
 - 5 (b) al menos una fase sólida dispersa que comprende partículas de matriz polimérica con un tamaño de partícula medio de 1 a 200 μm y preparada a partir de una resina epoxi, en donde las superficies exteriores de las partículas de matriz polimérica comprenden un material sólido coloidal y en donde las partículas de matriz polimérica tienen al menos un ingrediente agroquímicamente activo distribuido en las mismas.
- 10 2. Una composición según se reivindica en la reivindicación 1, en donde el ingrediente agroquímicamente activo comprende un sólido y está distribuido dentro de una fase sólida dispersa o es un líquido y está distribuido dentro de una fase sólida dispersa.
- 15 3. Una composición según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde la fase continua (a) comprende además al menos un ingrediente agroquímicamente activo y el ingrediente activo está en el estado seleccionado de una solución, una emulsión, una microemulsión, o una suspensión de microcápsulas o partículas finas.
4. Una composición según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde cada fase sólida dispersa (b) comprende un polímero de resina epoxi curado.
- 20 5. Un método para evitar o combatir la infestación de especies vegetales por plagas, o regular el crecimiento de la planta mediante la dilución de una cantidad efectiva de composición concentrada según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 con un portador líquido acuoso seleccionado de agua y un fertilizante líquido, y aplicar la composición diluida a las especies vegetales o locus de la misma.
- 25 6. Un proceso para hacer un concentrado de dispersión líquido acuoso según se reivindica en la reivindicación 1 que comprende las etapas de:
 - a. disolver o suspender al menos un ingrediente agroquímicamente activo en una resina epoxi curable, solidificable o polimerizable líquida que contiene opcionalmente al menos un químico móvil no reticulable, conteniendo opcionalmente un mineral particulado no poroso, y conteniendo opcionalmente un agente de curado químico;
 - b. combinar dicha solución o suspensión con un líquido acuoso que contiene un estabilizador de emulsión sólido coloidal y opcionalmente un agente de curado químico y aplicar agitación mecánica suficiente para formar una emulsión de dicha solución o suspensión; y
 - 30 c. efectuar el curado, solidificación o polimerización de la resina para producir una dispersión líquida acuosa de partículas de matriz polimérica que contienen al menos un ingrediente agroquímicamente activo y un sólido coloidal distribuido en la superficie de las partículas de matriz polimérica.
- 35 7. Un proceso para hacer un concentrado de dispersión líquido acuoso según se reivindica en la reivindicación 1 que comprende las etapas de:
 - a. disolver o suspender al menos un ingrediente agroquímicamente activo en una solución de un polímero epoxi termoplástico en un disolvente volátil que contiene opcionalmente un mineral particulado no poroso y contiene opcionalmente un químico móvil no reticulable;
 - b. combinar dicha solución o suspensión con un líquido acuoso que contiene un estabilizador de emulsión sólido coloidal y aplicar agitación mecánica suficiente para formar una emulsión de dicha solución o suspensión; y
 - 40 c. aplicar calor para evaporar el disolvente volátil para producir una dispersión líquida acuosa de partículas de matriz polimérica que contienen al menos un ingrediente agroquímicamente activo y un sólido coloidal distribuido en la superficie de las partículas de matriz polimérica.
- 45 8. Un proceso para hacer un concentrado de dispersión líquido acuoso según se reivindica en la reivindicación 1 que comprende las etapas de:
 - a. disolver o suspender al menos un ingrediente agroquímicamente activo en una fusión de una resina epoxi que contiene opcionalmente un mineral particulado no poroso y contiene opcionalmente un químico móvil no reticulable;
 - b. combinar dicha solución o suspensión con un líquido acuoso que contiene un estabilizador de emulsión sólido coloidal y aplicar agitación mecánica suficiente para formar una emulsión de dicha solución o suspensión; y

c. enfriar la emulsión para solidificar la fase dispersa y de este modo producir una dispersión líquida acuosa de partículas de matriz polimérica epoxi que contienen al menos un ingrediente agroquímicamente activo y un sólido coloidal distribuido en la superficie de las partículas de matriz polimérica.