

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 758 402**

51 Int. Cl.:

**A01N 25/10** (2006.01)  
**A01N 25/04** (2006.01)  
**A01N 43/70** (2006.01)  
**A01N 47/04** (2006.01)  
**A01N 47/14** (2006.01)  
**A01N 47/30** (2006.01)  
**A01P 13/00** (2006.01)  
**A01P 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.06.2012 PCT/AU2012/000661**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **13.12.2012 WO12167321**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2012 E 12796683 (6)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2019 EP 2717682**

54 Título: **Composición para potenciar la estabilidad física de formulaciones de suspensión basada en aceite agrícolas**

30 Prioridad:

**10.06.2011 AU 2011902298**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**05.05.2020**

73 Titular/es:

**HUNTSMAN CORPORATION AUSTRALIA PTY LIMITED (100.0%)  
 61 Market Road  
 Brooklyn, VIC 3012, AU**

72 Inventor/es:

**HOLLIDAY, ANDREW, DAVID;  
 SAYLIK, DILEK;  
 BROWN, ROWAN;  
 VAN DER SANDE, KAREN;  
 KIRBY, ANDREW, F. y  
 BOHUN, ROBERT, E.**

74 Agente/Representante:

**LOZANO GANDIA, José**

ES 2 758 402 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 para potenciar la estabilidad física de formulaciones de suspensión basada en aceite agrícolas

**5 Campo de la invención**

Esta invención se refiere a la estabilización de formulaciones de suspensión basada en aceite de sólidos agrícolamente activos finamente divididos. Más particularmente, la invención se refiere a formulaciones de suspensión basada en aceite que comprenden un sólido agrícolamente activo que tiene una estabilidad mejorada.

10

**Antecedentes de la invención**

Se ha encontrado que formulaciones que comprenden un sólido agrícolamente activo suspendido en un aceite, como componente principal de la fase continua, son ventajosas en el tratamiento de sustratos agrícolas. Ejemplos de tales formulaciones se han denominado por CropLife International como formulaciones de OD ("dispersión en aceite") y OF ("concentrado fluido miscible en aceite").

15

Tales formulaciones proporcionan determinadas ventajas al usuario final. Permiten la formulación de componentes activos en forma suspendida sólida, componentes que no pueden formularse en agua debido a la inestabilidad hidrolítica. Además, tales formulaciones permiten acumular adyuvantes basados en aceite en la formulación para potenciar la eficacia. Además, en muchos casos los componentes activos tienen un límite de solubilidad sobre la cantidad que puede cargarse en una formulación, tal como una formulación de concentrado emulsionable, y por tanto la suspensión en un sistema basado en aceite puede conducir posiblemente a formulaciones con concentración de componente activo superior a lo que sería posible de otro modo.

20

25

Una limitación principal sobre una formulación agrícola basada en aceite, tal como una formulación de OD y OF, es la necesidad de estabilizar físicamente la formulación durante periodos de almacenamiento posiblemente prolongados, de modo que pueda estar en una forma sistemáticamente utilizable para un uso final posterior. Normalmente, una formulación de OD o OF puede mostrar sedimentación de las partículas de componente activo a lo largo del tiempo para dar una fase no dispersable bien compactada, o sedimentación de las partículas en las fases inferiores de la columna de líquido conduciendo a la aparición de separación de fases. Esto es lo que se denomina habitualmente "sinéresis". Dependiendo de la densidad del componente activo y la de la fase de aceite usada, también es posible encontrar que las partículas de componente activo migran a las fases superiores de la columna de líquido. Esto se describe con frecuencia como sinéresis "inversa" o "superior". Tal inestabilidad física puede producirse independientemente de la presencia de un dispersante tensioactivo basado en aceite, que se diseña para evitar la floculación de las partículas dispersadas.

30

35

Con el fin de que el estabilizante sea útil en una suspensión agrícola basada en aceite, debe proporcionar estabilidad física a largo plazo a lo largo de un amplio intervalo de temperatura, normalmente de 0°C a 54°C, mientras que todavía mantiene una viscosidad lo suficientemente baja como para ser práctico para la producción de la formulación y su uso final posterior. Una viscosidad típica requerida será de menos de 2.000 centipoises ("cP") y, preferiblemente, menos de 1200 cP.

40

Se conocen diversos métodos de estabilización de formulaciones basadas en aceite. Los estabilizadores típicos actualmente usados para formulaciones basadas en aceite incluyen arcilla hectorita orgánicamente modificada, tal como la gama Bentone® disponible de Elementis Specialties. En muchos de los sistemas que se han sometido a prueba, los presentes inventores han encontrado que estos estabilizadores no parecen conferir siempre estabilidad a lo largo del intervalo de temperatura deseado sobre el almacenamiento acelerado a una viscosidad aceptable. Además, los espesantes usados en algunos casos parecen inhibir algunos dispersantes no acuosos habituales usados.

45

50

Actualmente también se usan en la técnica sílices hidrófobamente modificadas. Sin embargo, tales estabilizadores están limitados ya que no siempre puede ajustarse adecuadamente el grado de hidrofobicidad requerido al del aceite usado. Además, tales estabilizadores requieren con frecuencia el uso de una pequeña cantidad de agente hidrófilo, tal como agua, para ayudar a formar una estructura espesante en la fase de aceite. El uso de agua con sílice en muchos casos invalida el propósito de que la formulación sea anhidra para evitar la degradación química del componente activo. En muchos casos, la cantidad de estabilizador de sílice requerida para evitar la sedimentación indeseable también conduce a una formulación que es altamente viscosa e impráctica de usar.

55

Además, se ha experimentado dificultad en la estabilización de determinados componentes activos a sus concentraciones más deseables. Por consiguiente, existe una necesidad de estabilizadores mejorados para formulaciones de suspensión agrícola basada en aceite.

60

Se conoce bien el uso de copolímeros de tipo caucho insaturados sintéticos, tales como copolímeros de estireno-butadieno y estireno-polietileno/polipropileno, como espesantes o modificadores de la reología para adhesivos y recubrimientos. Sin embargo, hasta donde sabe el solicitante, tales polímeros no han encontrado anteriormente un

65

uso práctico en formulaciones de suspensión basada en aceite agrícolas. Esto se debe probablemente a que no se ha obtenido un resultado satisfactorio, cuando se han añadido tales polímeros a suspensiones basadas en aceite de una manera convencional, tal como mediante adición de sólido con alta cizalladura tras haberse dispersado y molido el componente activo.

5 La patente estadounidense 3.310.909 se refiere al uso de un látex de caucho diluido con aceite para el tratamiento de la superficie de aceite con referencia particular a combatir la erosión y mejorar la textura del suelo.

10 El documento WO 01/93679 A1 se refiere a concentrados de suspensión agroquímicos, particularmente en medio basado en aceite líquido o acuoso, que comprenden partículas sólidas que incluyen uno o más componentes activos agroquímicos, y un agente dispersante que incluye un copolímero de estireno-ácido (met)acrílico soluble o dispersable en agua.

15 El documento US 6.667.354 B1 se refiere a suspensiones estables de materiales particulados sólidos proporcionadas mediante la adición de tales materiales particulados sólidos a un medio de suspensión que está compuesto por un portador líquido, una resina soluble en portador líquido, una arcilla organófila y un activador.

20 El documento WO 2008/045451 A1 se refiere a composiciones de al menos un copolímero de bloque, en las que el copolímero de bloque tiene al menos un bloque de estireno y al menos un segmento de caucho insaturado, y de un aceite natural.

La presente invención busca proporcionar una formulación de suspensión agrícola basada en aceite estabilizada y mejorada y un método para producir la misma. Más particularmente, la presente invención busca minimizar o mejorar desventajas y problemas encontrados en la técnica anterior.

## 25 Sumario de la invención

Ahora se ha encontrado, inesperadamente, que un copolímero de tipo caucho insaturado basado en monómeros que comprenden, pero no se limitan a, estireno y butadieno; estireno, etileno y propileno; y estireno e isopreno, cuando se formula para dar una composición de premezcla según los métodos descritos en el presente documento, puede proporcionar estabilidad física mejorada en gran medida para una formulación agrícola basada en aceite, tal como una formulación de OD o OF.

35 Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una formulación de suspensión basada en aceite agrícola que comprende: un componente activo suspendido en forma finamente dividida en un aceite; y una composición de premezcla que comprende un copolímero de tipo caucho insaturado que comprende al menos estireno como residuo en aceite y otra molécula de olefina seleccionada de uno o más de butadieno, etileno, propileno, isopreno y butilenos, comprendiendo la composición además un dispersante tensioactivo adecuado para dispersar medios sólidos hidrófobos en un aceite, en la que el dispersante tensioactivo comprende al menos un condensado de polialquilenglicol-ácido graso. Más preferiblemente, el copolímero es un polímero que contiene estireno seleccionado de un copolímero de estireno-butadieno, estireno-polietileno/polipropileno o copolímero de estireno-isopreno. Tales copolímeros pueden estar en forma aleatoria, alternante o de bloque, o mezclas de las mismas.

45 Pueden incluirse monómeros adicionales a niveles que no cambien sustancialmente la forma global de la disolución o dispersión de copolímero en aceite. Tal como se mencionó anteriormente en el presente documento, el copolímero de tipo caucho insaturado comprende además otra molécula de olefina seleccionada de butadieno, etileno, propileno, isopreno o butileno, o mezclas de los mismos. Tales monómeros pueden incluir alfa-olefinas y vinilolefinas. Los ejemplos de tales polímeros incluyen la gama de polímeros KRATON® disponible de Kraton Polymers. Los más preferidos son los polímeros de la serie KRATON® G, tales como el polímero KRATON® G-1701.

50 El componente activo adecuado para su inclusión en una formulación de OD comprende preferiblemente al menos un fungicida, insecticida, herbicida, regulador del crecimiento de plantas, miticida, nematocida, molusquicida, algicida u otro pesticida, o mezclas de los mismos. Más particularmente, el componente activo se selecciona de, pero no se limita a, un fungicida, tal como un alquilenobis(ditiocarbamato), tal como mancozeb (es decir, complejo de etilenobisditiocarbamato con Mg y Zn); zineb (es decir, polímero de (etilenobisditiocarbamato) de cinc) o ziram (es decir, bis(dimetil-ditiocarbamato) de zinc); fosetil-aluminio (es decir, tris-O-etilfosfonato de aluminio); tebuconazol (es decir, (RS)-1-(4-clorofenil)-4,4-dimetil-3-(1H-1,2,4-triazolo-1-ilmetil)-pentan-3-ol); hidróxido de cobre; y oxicloruro de cobre; una ftalimida, tal como captan (es decir, N-(triclorometiltio)-ciclohex-4-en-1,2-dicarboximida); un herbicida, tal como una sulfonilurea, por ejemplo, nicosulfuron (es decir, 2-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-ilcarbamoil)sulfamoil]-N,N-dimetilnicotinamida); y azimsulfuron (es decir, 1-(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)-3-[1-metil-4-(2-metil-2H-tetrazol-5-il)pirazol-5-il-sulfonil]urea); triazolopirimidinas, tales como flumetsulam (es decir, 2',6'-difluoro-5-metil[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-2-sulfonilida); y penoxsulam (es decir 2-(2,2-difluoroetoxi)-N-(5,8-dimetoxi[1,2,4]triazolo[1,5-c]pirimidin-2-il)-6-(trifluoro-metil)benzenosulfonamida); una triazina, tal como atrazina (es decir, 6-cloro-N-etil-N'-(1-metiletil)-1,3,5-triazin-2,4-diamina); un herbicida de fenilurea, tal como diuron (es decir, 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea); un insecticida, tal como aldicarb (es decir, 2-metil-2-(metiltio)propionaldehído-O-metilcarbamoiloxima); carbarilo (es decir, metilcarbamato de 1-naftilo); y diflubenzuron (es decir, N-[(4-clorofenil)-amino]carbonil]-2,6-difluorobenzamida).

Los presentes inventores han encontrado que la adición de determinados ácidos orgánicos de cadena hidrocarbonada larga o sales de los mismos, que tienen restos hidrocarbilo  $C_8-C_{20}$ , a la formulación anteriormente descrita para su uso en un sistema antisedimentación y de estabilización física produce ventajas particulares. Por consiguiente, la formulación de la presente invención puede comprender además al menos un ácido orgánico de cadena hidrocarbonada larga o una sal de ácido.

La sal de ácido orgánico se selecciona preferiblemente de una sal de un ácido graso; una sal de un grupo alquilo o alqueniilo, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; y una sal de un grupo arilo sustituido o no sustituido.

Cuando la sal de ácido orgánico comprende una sal de ácido graso, el ácido graso se selecciona preferiblemente de un ácido graso  $C_8-C_{18}$ , tal como ácido oleico, ácido esteárico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido láurico y ácido polihidroxiesteárico. El catión de formación de sal se selecciona de iones de sodio, calcio, magnesio, potasio, aluminio, amonio, alquilamonio o alcanolamonio. La sal de ácido graso se selecciona más preferiblemente de oleato de sodio, oleato de potasio, estearato de sodio, dioleato de calcio, diestearato de calcio y ácido polihidroxiesteárico de calcio.

Cuando la sal de ácido orgánico comprende una sal de un grupo alquilo, el resto hidrocarbilo se selecciona preferiblemente de una cadena de carbono  $C_{10}-C_{18}$ . El grupo alquilo es preferiblemente un grupo alquilo lineal no sustituido. El anión de formación de sal del ácido orgánico se selecciona preferiblemente de un ion sulfato, sulfonato, fosfato o fosfonato; y el catión de formación de sal se selecciona preferiblemente de iones de sodio, calcio, magnesio, potasio, aluminio, amonio, alquilamonio o alcanolamonio. En una realización preferida, la sal de ácido orgánico es laurilsulfato de sodio.

Cuando la sal de ácido orgánico comprende una sal de un grupo alqueniilo, el resto hidrocarbilo se selecciona preferiblemente de una cadena de carbono  $C_{12}-C_{16}$ . El grupo alqueniilo es preferiblemente un grupo alqueniilo lineal no sustituido. El anión de formación de sal del ácido orgánico se selecciona preferiblemente de un ion sulfato, sulfonato, fosfato o fosfonato. El anión de formación de sal del ácido orgánico es lo más preferiblemente un ion sulfonato. El catión de formación de sal se selecciona preferiblemente de iones de sodio, calcio, magnesio, potasio, aluminio, amonio, alquilamonio o alcanolamonio. En otra realización preferida, la sal orgánica que comprende un grupo alqueniilo es una sal de sodio de una combinación de sulfonatos de olefina.

Cuando la sal de ácido orgánico comprende la sal de un grupo arilo, en una forma preferida, el grupo arilo es preferiblemente un grupo alquilarilo, en el que la cadena de alquilo se selecciona preferiblemente de una cadena de carbono  $C_{10}-C_{16}$ . La cadena de alquilo es más preferiblemente lineal. El anión de formación de sal del ácido orgánico se selecciona preferiblemente de un ion sulfato, sulfonato, fosfato o fosfonato. En aún otra realización preferida, la sal de ácido orgánico que comprende un grupo alquilarilo es alquilbencenosulfonato lineal.

Antes de difundirse una formulación de OD normalmente mediante pulverización foliar, se diluye en agua y, por tanto, requiere la presencia de emulsionantes tensioactivos. Sin embargo, en el caso de una formulación de OF, dado que la formulación se diseña para diluirse adicionalmente en un aceite, no se requieren emulsionantes tensioactivos. La formulación es por lo demás similar a una formulación de OD. Un requisito de una formulación de OD es que el componente activo esté presente en un estado finamente dividido en un aceite. Las fases de aceite adecuadas para formulaciones de OD y OF incluyen cualquier líquido a temperatura ambiente, que no disuelva el componente activo lo suficiente como para provocar el crecimiento de cristales o inestabilidad física.

El aceite, que normalmente está presente en un sistema antisedimentación y de estabilización física, puede comprender, pero no se limita a, un aceite de parafina, tal como un queroseno, por ejemplo, uno de la gama EXXSOL® D disponible de Exxon Chemical y, más preferiblemente, EXXSOL® D130; PROPAR®12 disponible de Caltex; e HYDROSEAL® G250H disponible de Total. También son adecuados ésteres de aceite de semilla, tales como oleato de metilo y etilo, éster de soja de metilo y etilo, y sus correspondientes ácidos grasos. También pueden ser adecuados hidrocarburos aromáticos, tales como alquilbencenos y alquilnaftalenos, éteres de polialquilenglicol, diésteres de ácidos grasos, alquilamidas y diamidas grasas, dialquilencarbonatos, cetonas y alcoholes.

La formulación de suspensión de la invención puede comprender aditivos adicionales, tales como un agente emulsionante tensioactivo que va a añadirse una vez que se ha suspendido el componente activo en el aceite; para permitir suministrar la fase de aceite en una forma emulsionada; un dispersante tensioactivo y agentes de estabilidad física distintos de los de la invención, que pueden funcionar como agentes antisedimentación o anti-sinéresis. Cuando está presente, el dispersante tensioactivo puede incluirse en cualquier cantidad adecuada hasta el nivel requerido para la estabilización coloidal de la fase sólida tras la molienda.

Un dispersante tensioactivo adecuado para formulaciones de OD y OF se selecciona de condensados de ácido graso-polialquilenglicol, tales como dispersante TERSPERSE® 2510; condensados de poliamina-ácido graso, tales como dispersante TERSPERSE® 4890; condensados de poliéster al azar, tales como dispersante TERSPERSE® 2520; y sales de condensados de poliolefina, tales como dispersante TERSPERSE® 2422, todos los cuales son productos de Huntsman Corporation.

La elección de emulsionantes para la formulación de OD tiende a estar dictada por el tipo de aceite usado. Generalmente, son adecuados tensioactivos con un bajo equilibrio hidrófobo-lipófilo (“HLB”). El HLB requerido para la mayoría de las fases de aceite usadas en formulaciones de OD o OF es habitualmente inferior a 10. Tales tensioactivos se seleccionan preferiblemente de, pero no se limitan a, uno o más alcoholes grasos etoxilados, ésteres de sorbitano y sus etoxilatos correspondientes, ácidos grasos etoxilados, aceite de ricino etoxilado, sales de calcio y amonio y alquilamonio de alquilbencenosulfonato, sales de alquilsulfosuccinato, copolímeros de bloque de óxido de etileno-óxido de propileno, alquilaminas etoxiladas y alquilfenoles etoxilados.

Los emulsionantes para una formulación de OD que comprende mancozeb como componente activo, por ejemplo, pueden seleccionarse del grupo de etoxilatos de aceite de ricino, en particular emulsionante TERMUL® 3512, etoxilatos de alcohol en particular TERIC® 12A3, 12A4 y 17A2, etoxilatos de ácido graso tales como TERIC® OF6, etoxilatos de éster de sorbitano, tales como ECOTERIC® T85, un sulfosuccinato, tal como emulsionante TERMUL® 3665, sales de amina y calcio de dodecibencenosulfonato, tales como la gama de productos NANSA® EVM, todos los cuales están disponibles de Huntsman Corporation.

Pueden añadirse emulsionantes adicionales según se requiera para mantener la estructura interna y la viscosidad de la formulación. En estas circunstancias, preferiblemente, la formulación de la presente invención comprende además un emulsionante que tiene un HLB de la fase de aceite continua superior al habitual. Aunque no están seguros del mecanismo exacto implicado, los presentes inventores creen que la adición de una molécula más hidrófila puede ayudar en la reorganización estructural interna de la formulación.

Los agentes adicionales se seleccionan más preferiblemente de uno o más alcoxilatos de alquilo o copolímeros de dibloque de óxido de etileno/óxido de propileno o copolímeros de monobloque de óxido de etileno/óxido de propileno iniciados por alquilo, que tienen un HLB que supera el HLB requerido de la fase de aceite continua. Los agentes tienen más preferiblemente un HLB superior a aproximadamente 10 y, lo más preferiblemente, un HLB de aproximadamente 13.

El alcoxilato de alquilo se selecciona preferiblemente de un etoxilato de alcohol, en el que el etoxilato se basa lo más preferiblemente en un alcohol graso que comprende una cadena C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> y en el que el número de moles de óxido de etileno añadidos supera 20. En una realización preferida, el alcoxilato es tensioactivo EMPILAN® KM 20, que está disponible de Huntsman Corporation.

El más preferido de los copolímeros de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno es uno que tiene un HLB superior a aproximadamente 10 y en el que el peso molecular supera 2500 uma, tal como, por ejemplo, un copolímero de dibloque seleccionado de TERIC® PE75, TERIC® PE103 y copolímeros de monobloque iniciados por butilalquilo, tales como TERMUL® 5429, que están todos disponibles de Huntsman Corporation.

Los aditivos adicionales que pueden añadirse a la formulación incluyen colorantes, tales como pigmentos y tintes; tensioactivos adyuvantes; ajustadores del pH y otros estabilizadores químicos; antiespumantes; perfumes; enmascaradores del olor; y disolventes de ajuste de la densidad adicionales. La formulación puede comprender además fitoprotectores.

El alcance de la presente invención también se extiende a la composición de premezcla tal como se definió anteriormente en el presente documento que comprende el copolímero de tipo caucho insaturado, un aceite, un dispersante tensioactivo adecuado para dispersar medios sólidos hidrófobos en un aceite, en la que el dispersante tensioactivo comprende al menos un condensado de polialquilenglicol-ácido graso y, opcionalmente, un ácido orgánico o una sal de ácido orgánico.

El copolímero de tipo caucho en la composición de premezcla está preferiblemente presente en el intervalo del 4 - 20% p/p. El aceite está preferiblemente presente en la composición de premezcla en el intervalo del 80 - 95% de la composición total. Si está presente, la sal de ácido orgánico en la composición de premezcla está preferiblemente presente en el intervalo del 0 - 15% p/p de la composición total y, más preferiblemente, en el intervalo del 10 - 15% p/p de la composición total. La cantidad de dispersante tensioactivo en la composición de premezcla está preferiblemente presente en el intervalo del 2,0 - 3,0% p/p de la composición total.

En aún un aspecto adicional, el alcance de la presente invención se extiende a un método de preparación de una formulación de suspensión basada en aceite a partir de una composición de premezcla inicial. La composición de premezcla se prepara preferiblemente disolviendo el copolímero de tipo caucho insaturado de la invención en el aceite calentando a alta temperatura, normalmente 70 - 100°C, y preferiblemente 80 - 90°C, para dar un líquido homogéneo transparente libre de gel y sólidos no disueltos. Habitualmente se da el caso de que sólo se requiere agitación eficiente para lograr esto. A la disolución en aceite se le puede añadir el ácido orgánico o la sal del mismo, que se dispersa o disuelve sustancialmente en la disolución. Después se enfría preferiblemente la mezcla de copolímero, ácido orgánico o sal del mismo y el aceite hasta 60°C, tras lo cual puede disolverse sustancialmente una cantidad de dispersante en la composición de premezcla. La composición de premezcla puede enfriarse entonces hasta temperatura ambiente y almacenarse para usarse en una fecha posterior. Alternativamente, la fase sólida (componente activo) puede añadirse preferiblemente a la composición de premezcla tras alcanzar 60°C o menos.

En todavía un aspecto preferido adicional, la presente invención se refiere a un método de preparación de una formulación de suspensión agroquímica basada en aceite, tal como una formulación de OD o OF, que comprende las etapas de preparar una composición de premezcla preferiblemente según el método de la invención descrito anteriormente y después dispersar sustancialmente el componente activo en la composición de premezcla sin, o junto con, aceite adicional y, opcionalmente, dispersante adicional. Dado que la composición de premezcla se usa normalmente en la formulación final a una concentración de aproximadamente el 10%, el copolímero de tipo caucho está preferiblemente presente en la formulación final en el intervalo del 0,05 - 2% p/p y, lo más preferiblemente, en el intervalo del 1,0 - 2,0% p/p. De manera similar, si está presente, el ácido orgánico o la sal del mismo en la formulación final está preferiblemente presente en el intervalo del 0 - 1,5% p/p de la composición total y, más preferiblemente, en el intervalo del 0,4 - 1,0% p/p. La cantidad de dispersante tensioactivo en la formulación final está preferiblemente presente en el intervalo del 2,0 - 5% p/p de la composición total. El resto de las formulaciones de OD/OF finales comprende el componente de aceite.

El componente activo se dispersa normalmente en la composición de premezcla con mezclado de alta cizalladura, tal como se obtiene mediante una mezcladora Silverson®, y después se muele en condiciones de cizalladura muy alta, tal como se obtiene en un molino de bolas, tal como un dispositivo Dynomill® KDL. Normalmente se requiere molienda para reducir el tamaño de partícula del componente activo a un intervalo adecuado para evitar la sedimentación dentro del plazo de horas y también tal como para proporcionar eficacia adecuada cuando se aplica. Tal tamaño de partícula requerido se ve normalmente influido por las densidades respectivas de la fase activa y de aceite; sin embargo, normalmente se requiere un tamaño promedio de 1 - 10 micrómetros y, preferiblemente, de 1 - 3 micrómetros.

La invención descrita en el presente documento en aún un aspecto adicional es un método de preparación de una formulación de OD que comprende un componente activo que comprende las etapas de:

- a) preparar una composición de premezcla según el método descrito anteriormente;
  - b) dispersar el componente activo en la composición de premezcla sin, o junto con, aceite adicional y, opcionalmente, dispersante adicional;
  - c) moler la dispersión de componente activo para lograr un promedio de tamaño de partícula en el intervalo de 1-12 micrómetros;
  - d) opcionalmente añadir al menos un ácido orgánico adicional o una sal del mismo;
  - e) añadir agentes emulsionantes tensioactivos; y
  - f) opcionalmente ajustar el contenido final del componente activo añadiendo aceite adicional para lograr una fase continua,
- en el que las etapas a) a e) se llevan a cabo en cualquier orden.

En una realización particularmente preferida de la presente invención, el componente activo comprende mancozeb, preferiblemente en una concentración de más de 400 g/l. En otra forma preferida, la formulación comprende mancozeb en una concentración de más de 580 g/l. Los presentes inventores han podido producir ventajosamente una formulación que comprende mancozeb en una concentración de más de 480 g/l, formulación que se ha encontrado que es estable a largo plazo sin efectos adversos sobre la viscosidad. En esta formulación, no se observa ninguna fase bien compactada y la formulación permanece fluida/vertible cuando se almacena durante un periodo de tiempo de más de 6 semanas a 54°C. La ventaja proporcionada por la presente invención es que logra una formulación de suspensión de mancozeb de alta carga, estable, superior, en la que agentes antisedimentación alternativos, tales como arcillas de hectorita modificadas, parecen ser ineficaces.

Los presentes inventores han encontrado que, mediante el uso de una composición de premezcla del estabilizador polimérico en un aceite, que puede constituir o no la parte principal del medio de dispersión, puede obtenerse como resultado una estabilidad potenciada en gran medida en formulaciones de OD y OF difíciles sometidas a prueba. Una vez formulada, se esperará que una formulación de OD o OF producida mediante el método de la presente invención muestre estabilidad en almacenamiento a temperaturas que oscilan entre -5°C y 54°C durante hasta 2 semanas y también estabilidad a temperatura ambiente durante hasta 2 años.

## Descripción detallada de la invención

La siguiente descripción se refiere únicamente a realizaciones específicas de la presente invención y no se pretende de ninguna manera que limite el alcance de la presente invención a esas realizaciones específicas. En particular, la siguiente descripción es de naturaleza a modo de ejemplo en lugar de limitativa. Variaciones y modificaciones de los métodos dados a conocer pueden resultar evidentes para los expertos en la técnica, que no se alejan necesariamente de la esencia de esta invención.

Ahora se describirá la invención con referencia principalmente a formulaciones de suspensión de alta carga de mancozeb, diuron, atrazina y captan, respectivamente. Se prevé que pueden encontrarse resultados similares para formulaciones de suspensión en aceite de otros componentes activos sólidos, que no son solubles en la fase continua.

5 Una formulación de OD típica tendrá una composición tal como se describe en la tabla 1 a continuación.

Tabla 1. Componentes típicos requeridos para una formulación de dispersión en aceite

Componente	Cantidad típica, % p/p	Propósito
Componente activo	< 60	Como agente tóxico
Dispersante (soluble en aceite)	3 - 8	Evitar la agregación de partículas
Emulsionante	5 - 20	Emulsionar la fase de aceite cuando la formulación se añade a agua
Agentes antisedimentación y de estructuración	0,5 - 5	Evitar la sedimentación y sinéresis
Aceite	resto	Formar una fase continua

## 10 Ejemplos

Estudios reológicos

15 Se preparó una combinación de aceite y copolímero de tipo caucho sin componente activo para examinar el efecto de añadir las sales de ácido orgánico incluyendo sales de ácido graso, sales de sulfato y sulfonato; tensioactivos no iónicos de alto HLB; dispersantes y emulsionantes al sistema. Esto da un modelo para las formulaciones posteriores que se demuestran.

20 Medición de flujo y oscilación:

Se han llevado a cabo mediciones usando un reómetro AR 2000ex de TA instruments.

Procedimiento de flujo:

25 Geometría de cono de 4 cm 2°, hueco de 51  $\mu\text{m}$  o geometría de placa de 4 cm, hueco de 150  $\mu\text{m}$ ; temperatura de 20°C; velocidad de cizalladura desde 0  $\text{s}^{-1}$  hasta 100  $\text{s}^{-1}$ , retención de pico a 100  $\text{s}^{-1}$  y velocidad descendente desde 100  $\text{s}^{-1}$  hasta 0  $\text{s}^{-1}$ .

30 Barridos de temperatura:

Geometría de cono de 4 cm 2°, hueco de 51  $\mu\text{m}$  o geometría de placa de 4 cm, hueco de 150  $\mu\text{m}$ ; barrido de temperatura desde 5°C hasta 55°C a una tensión en % definida dentro de LVR y frecuencia de 1 Hz.

35 Los ejemplos 1 a 4 analizan el efecto de dispersantes y emulsionantes sobre el copolímero de tipo caucho en aceite.

Ejemplo 1

Preparación de base de copolímero de tipo caucho

40 A 88 partes p/p de PROPAR® 12 se le añaden 4 partes de KRATON® G1701. Se calienta la combinación resultante con agitación a 70°C durante varias horas hasta que se forma un gel. El gel formado se denomina a continuación en el presente documento base de KRATON®.

45 Ejemplo 2

Al 90% p/p de base de KRATON® G1701 del ejemplo 1 se le añade el 10% p/p de TERPSESE® 2510 con calentamiento a 40°C hasta que se disuelve este último.

50 Ejemplo 3

55 Al 90% p/p de base de KRATON® G1701 del ejemplo 1 se le añade el 10% de una combinación 1:1 de ECOTERIC® T85 (etoxilato de trioleato de sorbitano) y EMPILAN® KBE 3 (etoxilato de alcohol). El nombre de referencia de esta combinación es EDSA 08/09. Estos son emulsionantes de aceite en agua típicos que se usarán en la emulsificación de aceite PROPAR® 12.

Ejemplo 4

Al 90% p/p de base de KRATON® G1701 del ejemplo 1 se le añade el 10% p/p de TERMUL® 3665 (sal de dialquilsulfosuccinato en disolvente aromático); otro emulsionante típico usado en la emulsificación de aceites de tipo PROPARG® 12.

Las curvas de flujo para los ejemplos 1 a 4 se muestran en la figura 1.

El polímero KRATON® G1701, cuando está presente únicamente en el aceite PROPARG® 12, según el ejemplo 1, proporciona suficiente límite de elasticidad y es elástico a lo largo del intervalo de temperatura aplicado. Esto muestra que es adecuado como agente de estructuración para formulaciones de OF.

La adición de dispersante TERSPERSE® 2510, según el ejemplo 2, refuerza el límite de elasticidad, pero el sistema pierde elasticidad por encima de temperatura ambiente. Esto sugiere que TERSPERSE® 2510 proporciona buena viscosidad a temperatura ambiente, pero no proporciona buena estabilización a temperaturas superiores de las condiciones de almacenamiento requeridas para formulaciones de OD.

El uso de emulsionantes típicos, según el ejemplo 3, mostró elasticidad inferior y por tanto estabilidad por debajo de temperatura ambiente, sin embargo pareció mostrarse una mejora a medida que se aumentó la temperatura. Esto sugiere que, en presencia del copolímero de tipo caucho, estos emulsionantes dan como resultado efectos de estructuración inferiores a los óptimos a temperaturas inferiores.

Se mostró que el uso de TERMUL® 3665, según el ejemplo 4, destruía el valor de límite durante el experimento de flujo y la elasticidad a lo largo de todo el intervalo de temperatura. La adición de este emulsionante interfiere con el límite de elasticidad (flujo) y la elasticidad a temperaturas inferiores. Esto sugiere que TERMUL® 3665 en ausencia de otros aditivos inhibe la estructura del copolímero de tipo caucho.

Los ejemplos 5 a 8 muestran el efecto de añadir otros dispersantes a la base de KRATON®.

Ejemplo 5

Al 90% p/p de base de KRATON® del ejemplo 1 se le añade el 10% p/p de ácido polihidroxiesteárico con calentamiento a 40°C hasta que se disuelve.

Ejemplo 6

Al 90% p/p de base de KRATON® del ejemplo 1 se le añade el 10% p/p de polietilenglicol PM 1500 (PEG 1500) con calentamiento a 40°C hasta que se vuelve homogéneo.

Ejemplo 7

Al 90% p/p de base de KRATON® del ejemplo 1 se le añade el 10% p/p de TERSPERSE® 4890 (condensado de poliamina-ácido graso) y se agita hasta que se disuelve.

Ejemplo 8

Al 90% p/p de base de KRATON® del ejemplo 1 se le añade el 10% p/p de TERSPERSE® 2422 (sal de condensado de poliolefina) y se agita hasta que se disuelve.

Las curvas de flujo para los ejemplos 5 a 8 con comparaciones con los ejemplos 1 y 2 se muestran en la figura 2.

La adición de ácido polihidroxiesteárico según el ejemplo 5, TERSPERSE® 4890 según el ejemplo 7 y TERSPERSE® 2422 según el ejemplo 8, presentaron un efecto perjudicial sobre la estructura. La adición de PEG 1500 según el ejemplo 6 mostró algo de efecto beneficioso.

Estos ejemplos sugieren que TERSPERSE® 2510 es el dispersante más óptimo para usarse con el copolímero de tipo caucho en ausencia de cualquier otro aditivo.

Efecto de sales de ácido graso sobre copolímero de tipo caucho

Los ejemplos 9 a 16 muestran el efecto de las diversas sales de ácido graso en combinación con el copolímero de tipo caucho en aceite HYDROSEAL®. (Nota: el aceite HYDROSEAL® es un aceite hidrocarbonado C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>. Tiene una distribución de carbono inferior en comparación con PROPARG® 12 usado en los ejemplos anteriores). El ejemplo 9 se denomina a continuación en el presente documento base de KRATON®/HYDROSEAL®.

Se preparó la premezcla de copolímero de tipo caucho tal como se describió para los ejemplos 1 y 2. Se incorporaron

las sales de ácido graso dispersando fácilmente las sales, usando un agitador de hélice, o cuando se requirió, mediante mezclado de alta cizalladura.

Composiciones usadas en los ejemplos 9 a 16.

5

Componentes	N.º de ejemplo							
	9	10	11	12	13	14	15	16
KRATON® G-1701	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
HYDROSEAL® G250 H	96,00	93,50	93,25	90,75	93,25	90,75	93,25	90,75
Oleato de sodio	-	-	2,75	2,75	-	-	-	-
Estearato de sodio	-	-	-	-	2,75	2,75	-	-
Estearato de calcio	-	-	-	-	-	-	2,75	2,75
TERSPERSE® 2510	-	2,5	-	2,50	-	2,50	-	2,50

Las curvas de flujo para los ejemplos 9 a 16 se muestran en la figura 3 y la figura 4.

10 La figura 3 muestra el efecto de añadir la sal de ácido graso a la base de KRATON®/HYDROSEAL®. En todos los casos, se logró una buena elasticidad a lo largo del intervalo de temperatura requerido con un efecto potenciado con respecto a la base cuando se usó sola.

15 La figura 4 muestra el efecto de añadir sal de ácido graso a la base de KRATON®/HYDROSEAL® en presencia de dispersante TERSPERSE® 2510. Puede observarse que las sales de ácido graso compensan la pérdida de elasticidad de TERSPERSE® 2510 a temperaturas superiores, funcionando oleato de sodio y estearato de calcio de la mejor manera.

Efecto de sales de sulfato y sulfonato sobre el copolímero de tipo caucho

20 Los ejemplos 17 y 18 muestran el efecto de añadir sales de sulfato y sulfonato a la base de KRATON®/HYDROSEAL®. EMPICOL® LZ/B es un tensioactivo de sal de laurilsulfato de sodio. TERWET® 1004 es un tensioactivo de sal de sodio de combinación de sulfonatos de olefina. Se prepararon ejemplos de la manera descrita para los ejemplos 9 - 16.

Componentes	N.º de ejemplo	
	17	18
KRATON® G-1701	4,00	4,00
HYDROSEAL® G250H	90,75	90,75
EMPICOL® LZ/B	2,75	-
TERWET® 1004	-	2,75
Oleato de Na	-	-
TERSPERSE® 2510	2,50	2,50

25 Las curvas de flujo para los ejemplos 17 y 18 se muestran en la figura 5, mostrándose los ejemplos 9, 10 y 12 para comparación.

30 La adición de EMPICOL® LZ/B es beneficiosa de manera similar con respecto a conservar la elasticidad de la combinación de estructuración que contiene TERSPERSE® 2510. TERWET® 1004 también superó parcialmente la pérdida de elasticidad a alta temperatura encontrada mediante el uso de TERSPERSE® 2510.

35 La conclusión es que las sales de alquilsulfato y alquilsulfonato pueden comportarse de una manera similar a las sales de ácido graso en ayudar adicionalmente a las prestaciones del copolímero de tipo caucho.

Efecto de añadir etoxilatos de alcohol de HLB superior a la base de KRATON®/HYDROSEAL®

40 Este estudio se llevó a cabo con HYDROSEAL® G250H. Se diluyó la base de KRATON®/HYDROSEAL® del ejemplo 9 con el 10% de HYDROSEAL® G250H y el 5% de TERSPERSE 2510 antes de medir la reología.

La serie EMPILAN® KM son etoxilatos de alcohol C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>. El número después de KM indica el número de moles de óxido de etileno presentes.

45 Los ejemplos 19 a 23 muestran el efecto de añadir un etoxilato de alcohol a la base de KRATON®/HYDROSEAL® en presencia de dispersante TERSPERSE® 2510.

Etoxilato de alcohol C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub>	N.º de ejemplo	% añadido a base de KRATON®/HYDROSEAL® + el 10% de HYDROSEAL® G250H + el 5% de TERSPERSE® 2510	HLB
EMPILAN® KM 11	19	5	12,9

## ES 2 758 402 T3

EMPILAN® KM 20	20	5	15,4
EMPILAN® KM 25	21	5	16,2
EMPILAN® KM 50	22	5	17,8
EMPILAN® KM 80	23	5	18,6

Las curvas de flujo para los ejemplos 19 a 23 se muestran en la figura 6.

5 Puede observarse a partir de la figura 6 que la adición de un etoxilato de alcohol extiende de manera similar la temperatura a la que TERSPERSE® 2510 en la base de KRATON®/HYDROSEAL® pierde sustancialmente su elasticidad. Los mejores resultados se encontraron para los intervalos de etoxilación de 20 a 50. Es probable que el etoxilato a 80 moles fuera demasiado insoluble en la fase de aceite, lo cual puede explicar sus prestaciones inferiores a las óptimas.

10 Esto sugiere un efecto beneficioso de añadir un etoxilato de alcohol con un HLB de más de 10, es decir mayor de lo que se requiere para emulsionar el aceite, mostrando un HLB por encima de 13 el mejor efecto.

Ejemplos de formulación

15 Se ha preparado una gama de formulaciones de OD de ejemplo usando KRATON® G-1701 para determinar los efectos reológicos funcionales conferidos sobre formulaciones de modelo de base usando tres componentes activos agrícolas. Se usa KRATON® G-1701 o bien solo como gel previamente preparado con disolvente aromático, como gel previamente preparado usando aceite de parafina, o bien junto con diversas sales de ácido orgánico.

20 Se sometieron todas las formulaciones a almacenamiento acelerado a 54°C a menos que se indique lo contrario y, cuando era posible, se llevaron a cabo mediciones de la capacidad de suspensión antes del almacenamiento al 2% p/v en agua ambiental a 20 ppm según la norma CIPAC MT 161. A pesar de que tales pruebas no son un requisito oficial de la Food and Agriculture Organisation ("FAO") con respecto a formulaciones de OD, en este caso, se determinaron las capacidades de suspensión de residuos para caracterizar de la mejor manera la calidad de la dispersión de aceite/sólido una vez diluida.

25 Ejemplo 24 (comparativo)

Preparación de una formulación de OD que comprende un agente antisedimentación Bentone®

30

Se preparó la formulación de la siguiente manera:

Mancozeb (85% p/p técnico)	567 g/l
Dispersante TERSPERSE® 2510	70
Tensioactivo SURFONIC® LF17	15
Tensioactivo SURFONIC® P3	15
Tensioactivo SURFONIC® TDA3B	10
Dispersante TERSPERSE® 2202	5
Bentone® IPM	5
EXXSOL® D130/HYDRQSEAL® H250G (combinación 50:50)	hasta enrasar (1 litro)

35 Se realizó la formulación de la manera conocida por los expertos en la técnica disolviendo el dispersante de aceite, dispersante TERSPERSE® 2510, en el 90% de la fase de aceite y añadiendo el polvo de mancozeb (85% p/p técnico) al mismo con mezclado de alta cizalladura para formar una suspensión espesa que después se molió mediante molino de bolas para producir una mezcla base a un tamaño de partícula promedio ( $d_{0,5}$ ) de menos de 5 micrómetros ( $\mu\text{m}$ ). Después, a la mezcla base se le añadieron los otros tensioactivos y el espesante Bentone® con agitación.

40 Se colocó la formulación en almacenamiento a 54°C. Aunque la emulsificación de esta formulación era satisfactoria, después de menos de 5 días la formulación formó un gel espeso con una fase de sedimento bien compactada que no podía volver a dispersarse.

45 Esta formulación demuestra que incluso cantidades relativamente altas del espesante Bentone® no pueden evitar la sedimentación y también proporcionan una viscosidad satisfactoria para este producto.

Preparación de formulaciones de OD sin agente de estructuración

50 Ejemplo 25 (comparativo)

Se preparó la formulación de la siguiente manera:

Diuron (98% p/p técnico)	511 g/l
--------------------------	---------

## ES 2 758 402 T3

Dispersante TERSPERSE® 2510	47,5
Emulsionante TERMUL® 3665	75
HYDROSEAL® G250H	hasta enrasar (1 litro)

5 Se preparó la formulación añadiendo el componente activo diuron al aceite y al dispersante TERSPERSE® 2510 con mezclado de cizalladura para producir una premezcla al 58% p/p. Después se molió esta premezcla hasta un tamaño de partícula promedio de menos de 2 micrómetros para dar una mezcla base. A la mezcla base se le añadió emulsionante TERMUL® 3665 con mezclado de alta cizalladura (7000 rpm, 2 minutos), después se añadió HYDROSEAL® G250H adicional hasta enrasar, seguido por mezclado de alta cizalladura adicional hasta que se volvió homogénea.

10 Se colocó la formulación en almacenamiento a 54°C y 20°C y, tras 7 días, se observó una fase bien compactada espesa. La formulación también mostró el 53% de sinéresis.

Ejemplo 26 (comparativo)

15 Formulación de OD preparada usando 400 g/l de diuron como componente activo

Se preparó la formulación de la siguiente manera:

Diuron (95% p/p técnico)	421,05 g/l
TERSPERSE® 2510	40,00
TERIC® 12A3N	100,00
TERMUL® 3665	15,00
Modificador de la reología/agente de estructuración	-
EXXSOL® D130	hasta enrasar (1 litro)

20 A un vaso de precipitados de tamaño apropiado, se le añadieron aproximadamente 150 g/l de EXXSOL® D130, seguido por las cantidades requeridas de TERSPERSE® 2510, TERIC® 12A3N y TERMUL® 3665. Después se sometió la mezcla a calentamiento moderado (aproximadamente 30 - 40°C) durante varios minutos, después se expuso a mezclado de alta cizalladura para formar una dispersión previa homogénea. Una vez enfriada hasta temperatura ambiente, se dispersó la cantidad requerida de diuron sin moler (95% p/p técnico) y se continuó el mezclado de alta cizalladura durante varios minutos. Después se dejó sedimentar la formulación, se llevó hasta el volumen requerido con EXXSOL® D130 adicional (si era necesario) y volvió a someterse a cizalladura hasta que se volvió homogénea.

30 La formulación aparece inicialmente como una dispersión blanca homogénea de viscosidad relativa baja, que cuando se diluye en agua ambiental a 20 ppm se emulsiona fácilmente. Obsérvese el desarrollo de sinéresis dentro del plazo de varios minutos. Tras el almacenamiento durante 14 días a 54°C, se observó que la formulación anterior había desarrollado el 55% de sinéresis en asociación con la presencia de una matriz de tipo gel permeable pero algo rígida que tras la agitación demostró ser difícil de fluidizar.

35 La formulación demuestra estabilidad relativamente escasa proporcionada por una falta de modificador de la reología adecuado.

Ejemplo 27 (comparativo)

40 Formulación de OD preparada usando 400 g/l de atrazina como componente activo

Se preparó la formulación según el método expuesto en el ejemplo 26:

Atrazina	400,00 g/l
TERSPERSE® 2510	40
TERIC® 12A3N	100
TERMUL® 3665	15,00
EXXSOL® D130	hasta enrasar (1 litro)

45 La formulación aparece inicialmente como una dispersión blanca homogénea de una viscosidad relativa intermedia que proporciona una prestación de emulsificación adecuada en agua ambiental a 20 ppm. Tras el almacenamiento durante 14 días a 54°C, la formulación presentó el 48% de sinéresis consistiendo la mayor parte en una estructura de tipo gel homogénea fácilmente permeable que, mediante agitación, podía revertirse a una consistencia fluida similar a su aspecto previo al almacenamiento.

50 Preparación de una formulación de OD usando copolímero de tipo caucho (polímero KRATON® G-1701) como agente antisedimentación directamente

## ES 2 758 402 T3

### Ejemplo 28

El polímero KRATON® G-1701 se describe como un polímero de estireno y polietileno/polipropileno como dibloque.

- 5 Se preparó la siguiente formulación de una manera similar a la usada para el ejemplo 24; sin embargo, el polímero KRATON® G-1701 y el oleato de sodio se añadieron antes de la molienda con mezclado de alta cizalladura:

Mancozeb (85% p/p técnico)	567 g/l
Dispersante TERSPERSE® 2510	70
Polímero KRATON® G-1701	11
Oleato de potasio	5
Emulsionante TERMUL® 5429	15
Tensioactivo SURFONIC® P3	15
Tensioactivo SURFONIC® TDA3B	10
Dispersante TERSPERSE® 2202	5
HYDROSEAL® G250H	hasta enrasar (1 litro)

- 10 Se colocó la formulación en almacenamiento durante 2 semanas a 54°C, tiempo tras el cual mostró un aumento significativo de la viscosidad, pero ningún signo de una fase de floculación bien compactada.

Esta formulación proporciona alguna mejora en la estabilidad en almacenamiento. Sin embargo, las características de emulsificación tras la dilución en agua eran escasas.

- 15 Ejemplos que usan composición de premezcla de agente de estructuración que comprende aceite y sal de ácido graso

### Ejemplo 29

Preparación de la premezcla de agente de estructuración:

- 20 Se preparó la composición de premezcla de la siguiente manera:

Polímero KRATON® G-1701	4% p/p
Dispersante TERSPERSE® 2510	2,5
Oleato de sodio	2,75
EXXSOL® D130	90,75

- 25 Se calienta la cantidad total de aceite requerida hasta 80°C - 90°C. Se añade el polímero KRATON® G-1701 al aceite caliente y, usando agitación eficiente, se solubilizó para dar un líquido transparente, libre de gel/fragmentos.

- 30 Después se dispersa uniformemente el oleato de sodio en la mezcla de polímero KRATON® G-1701/aceite. Se mantiene la mezcla a 80°C - 90°C mientras se agita hasta que se vuelve de aspecto homogéneo antes de dejar que la mezcla se enfríe hasta 60°C.

Cuando la mezcla de aceite alcanza 60°C, se añade dispersante TERSPERSE® 2510 y se disuelve completamente el dispersante en la mezcla de aceite.

- 35 Una vez preparada, puede usarse la mezcla a 60°C o enfriarse hasta temperatura ambiente y almacenarse para su uso posterior. La mezcla permanece bastante estable y fluida en almacenamiento.

### Ejemplo 30

Preparación de una formulación de mancozeb (480 g/l) que comprende la composición de premezcla de OD

- 40 Se preparó la formulación de la siguiente manera:

Mancozeb (85% p/p técnico)	567 g/l
Dispersante TERSPERSE® 2510	67,65
Combinación de agente de estructuración del ejemplo 29	94
Emulsionante TERMUL® 5429	15
Tensioactivo SURFONIC® P3	15
Tensioactivo SURFONIC® TDA3B	10
Dispersante TERSPERSE® 2202	5
EXXSOL® D130	hasta enrasar (1 litro)

- 45 Se añade dispersante TERSPERSE® 2510 adicional a la combinación de aceite preparada en el ejemplo 29 junto con el 90% del aceite restante requerido. Inmediatamente después de solubilizarse el dispersante TERSPERSE® 2510 en

el aceite mediante mezclado de alta cizalladura durante hasta 15 minutos, se añade el mancozeb (85% p/p técnico) a la combinación de aceite continuando el mezclado de alta cizalladura. Se transfiere la premezcla de mancozeb a un molino de bolas y se continúa la molienda hasta que se obtiene un tamaño de partícula promedio ( $d_{0,5}$ ) de menos de 5 micrómetros ( $\mu\text{m}$ ).

5 Después se añaden los emulsionantes de uno en uno a la premezcla molida con mezclado de alta cizalladura garantizando que cada emulsionante se homogeneiza completamente.

Después se enrasa la formulación final con EXXSOL® D130 adicional.

10 Se colocó la formulación en almacenamiento durante 2 semanas a 54°C, tiempo tras el cual mostró únicamente un aumento menor de la viscosidad y ningún signo de fase bien compactada de floculación y sinéresis mínima (<1%). Las características de emulsión tras la dilución en agua en agua mejoraron en comparación con los ejemplos anteriores, pero todavía fueron inferiores a las óptimas.

15 Ejemplo 31

Preparación de una formulación de mancozeb (567 g/l) que comprende la composición de premezcla de OD

20 Se preparó la siguiente formulación según el método descrito en el ejemplo 30:

Mancozeb (85% p/p técnico)	667,06 g/l
Dispersante TERSPERSE® 2510	67,5
Combinación de agente de estructuración del ejemplo 29	100
Emulsionante TERMUL® 3665	70
EXXSOL® D130	hasta enrasar (1 litro)

25 Se colocó la formulación en almacenamiento durante 2 semanas a 54°C. La formulación mostró una excelente estabilidad en almacenamiento sin aumento de la viscosidad de formulación o fase bien compactada y sinéresis (<1%). Las características de emulsión tras la dilución en agua mejoraron en gran medida. Esta formulación todavía mostró buena fluidez después de 6 semanas a 54°C

Ejemplo 32

30 Premezcla que comprende EXXSOL® D-130 sin sal de ácido graso

Se preparó el siguiente agente de estructuración:

Polímero KRATON® G-1701	4% p/p
Dispersante TERSPERSE® 2510	2,5
EXXSOL® D130	93,5

35 Se calienta la cantidad total de aceite requerida hasta 80°C - 90°C. Se añade el polímero KRATON® G-1701 al aceite caliente y, usando agitación eficiente, se solubilizó para dar un líquido transparente, libre de gel/fragmentos.

40 Se mantiene la mezcla a 80°C - 90°C mientras se agita hasta que se vuelve de aspecto homogéneo antes de dejar que la mezcla se enfríe hasta 60°C.

Cuando la mezcla de aceite alcanza 60°C, se añade dispersante TERSPERSE® 2510 y se disuelve completamente el dispersante en la mezcla de aceite.

45 Una vez preparada, la mezcla puede usarse a 60°C o enfriarse hasta temperatura ambiente y almacenarse para su uso posterior. La mezcla permanece bastante estable y fluida en almacenamiento.

Ejemplo 33

Formulación preparada usando la premezcla del ejemplo 32.

50 Se preparó la siguiente formulación mediante el método descrito en el ejemplo 30:

Mancozeb (85% p/p técnico)	667,06 g/l
Dispersante TERSPERSE® 2510	67,5
Combinación de agente de estructuración del ejemplo 32	100
Emulsionante TERMUL® 3665®	70
EXXSOL® D130	hasta enrasar (1 litro)

## ES 2 758 402 T3

Tras el almacenamiento a 54°C durante 2 semanas, la formulación mostró un ligero aumento de la viscosidad sin signos de una fase bien compactada o floculación. Las características de emulsión tras la dilución en agua fueron similares al ejemplo 30.

### 5 Ejemplo 34

Se preparó la siguiente premezcla que comprende SOLVESSO® 150:

KRATON® G-1701	18,18% p/p
SOLVESSO® 150	81,88

10 A un recipiente apropiado se le añade la cantidad requerida de SOLVESSO® 150 y KRATON® G-1701. Después se calienta la mezcla resultante con agitación moderada hasta un punto tal que se observa una consistencia homogénea gelatinosa pero fluida. Al enfriarse, la viscosidad aumenta adicionalmente formando un gel maleable, que se almacena para su uso posterior.

### 15 Ejemplo 35

Se preparó la siguiente formulación de OD:

Diuron (95% p/p técnico)	421,05 g/l
TERSPERSE® 2510	40,00
TERIC® 12A3N	100,00
TERMUL® 3665	15,00
Combinación de estructuración del ejemplo 34 (que comprende KRATON® G-1701 y SOLVESSO® 150)	40,00
EXXSOL® D130	hasta enrasar (1 litro)

20 A un vaso de precipitados de tamaño apropiado, se le añadieron aproximadamente 150 g/l de EXXSOL® D130, seguido por las cantidades requeridas de los componentes inertes restantes. Después se sometió la mezcla a calentamiento de moderado a alto (aproximadamente 50 - 60°C) hasta que se había incorporado el agente de estructuración, después se inició el mezclado de alta cizalladura para formar una dispersión previa homogénea. Una vez enfriada hasta temperatura ambiente, se dispersó la cantidad requerida de diuron sin moler (95% p/p técnico) y se continuó el mezclado de alta cizalladura durante 5 minutos. Después se dejó reposar la formulación, se llevó hasta el volumen requerido con EXXSOL® D130 adicional (si era necesario) y volvió a someterse a cizalladura durante 10 minutos para garantizar la homogeneidad.

30 La formulación aparece inicialmente como una dispersión blanca homogénea de una viscosidad relativa intermedia. Cuando se diluye en agua ambiental a 20 ppm, se observa una capacidad de suspensión del residuo del 78,0% tras 30 minutos. Tras el almacenamiento durante 7 días a temperaturas de laboratorio ambientales, se observó el 45% de sinéresis, mientras que la mayor parte de la suspensión sedimentada restante mostró una matriz de gel fácilmente permeable que, mediante agitación, pudo revertirse proporcionando una dispersión fluida homogénea.

35 La formulación demuestra que, aunque inicialmente se observa modificación de la reología, surge antagonismo a partir de la presencia de emulsionantes de aceite tradicionales y disolvente aromático.

Formulaciones de OF, es decir, ejemplos sin agentes emulsionantes

### 40 Ejemplo 36

Se preparó la siguiente formulación de OF:

Diuron (98% p/p técnico)	511 g/l
Dispersante TERSPERSE® 2510	47,5
Combinación de agente de estructuración del ejemplo 29	80
HYDROSEAL® G250H	hasta enrasar (1 litro)

45 Se preparó la formulación añadiendo el componente activo diuron al aceite y dispersante TERSPERSE® 2510 con mezclado de cizalladura para producir una premezcla al 58% p/p. Después se molió esta premezcla hasta un tamaño de partícula promedio de menos de 2 micrómetros para dar una mezcla base. A la mezcla base se le añadió la premezcla de estructuración del ejemplo 3 con mezclado de alta cizalladura.

50 Se colocó la formulación en almacenamiento a 54°C y 20°C y, tras 7 días, no se observó ninguna fase bien compactada. La formulación también mostró únicamente el 20% de sinéresis, lo cual es una mejora notable con respecto al ejemplo sin agente de estructuración.

Ejemplo 37

Se preparó la siguiente formulación de OF según el método expuesto en el ejemplo 35:

Diuron (98% p/p técnico)	408,16 g/l
TERSPERSE® 2510	40,00
Combinación de estructuración del ejemplo 34	40,00
EXXSOL® D130	hasta enrasar (1 litro)

5 La formulación aparece inicialmente como una dispersión blanca homogénea de una viscosidad relativa baja. Cuando se diluye en agua ambiental a 20 ppm, se observa una escasa capacidad de suspensión debido a la falta de emulsionante apropiado. Tras el almacenamiento durante 6 días a temperaturas de laboratorio ambientales, la formulación permaneció homogénea y fluida con el 7,5% de sinéresis. Tras el mismo periodo a 54°C, la formulación, aunque fluida, presentó el 56,1% de sinéresis.

10 En condiciones ambientales, la formulación demuestra las prestaciones mejoradas esperadas con la exclusión de los emulsionantes de aceite tradicionales en comparación con el ejemplo 35.

15 Ejemplo 38

Se preparó la siguiente formulación de OF según el método expuesto en el ejemplo 35, indicando sin embargo que en este caso se añadió KRATON® G-1701 puro para proporcionar una tasa de uso aumentada:

Diuron (98% p/p técnico)	408,16 g/l
TERSPERSE® 2510	40,00
KRATON® G-1701	14,63
EXXSOL® D130	hasta enrasar (1 litro)

20 La formulación aparece inicialmente como una dispersión blanca homogénea de una viscosidad relativa de baja a intermedia. Cuando se diluye en agua ambiental a 20 ppm, se observa una escasa capacidad de suspensión debido a la falta de emulsionante apropiado. Tras el almacenamiento durante 6 días a temperaturas de laboratorio ambientales, la formulación permaneció fluida observándose trazas de sinéresis. Tras el almacenamiento durante el mismo periodo a 54°C, la mayor parte de la formulación permaneció fluida, observándose el 55,0% de sinéresis.

25 La formulación destaca la estabilidad mejorada con respecto a la exclusión de emulsionante antagonista y disolvente aromático.

30 Ejemplos que usan copolímero de tipo caucho sin ácido graso

Ejemplo 39

Se preparó la siguiente formulación de OD:

Diuron (98% p/p técnico)	520 g/l
Dispersante TERSPERSE® 2510	50
Combinación de agente de estructuración del ejemplo 32	80
Emulsionante TERMUL® 3665	75
HYDROSEAL® G250H	hasta enrasar (1 litro)

35 Se preparó la formulación preparando una mezcla base al 58% p/p, tal como se describió en el ejemplo 36. A la mezcla base se le añadió la premezcla de estructuración del ejemplo 32 y emulsionante TERMUL® 3665 con mezclado de alta cizalladura.

40 Se colocó la formulación en almacenamiento a 54°C y 20°C y, tras 7 días, no se observó ninguna fase bien compactada. La formulación mostró el 32% de sinéresis, lo cual todavía es una mejora notable con respecto al ejemplo sin agente de estructuración.

45 Puede preverse que una optimización adicional del nivel de premezcla de estructuración y dispersante hará que esta formulación logre un nivel aceptable de sinéresis.

Ejemplo 40

50 Se preparó la siguiente formulación de OD según el método expuesto en el ejemplo 35, indicando sin embargo en este caso que se añadió KRATON® G-1701 puro para proporcionar una tasa de uso aumentada:

Diuron (98% p/p técnico)	421,05 g/l
--------------------------	------------

## ES 2 758 402 T3

TERSPERSE® 2510	40,00
TERIC® 12A3N	100,00
TERMUL® 3665	15,00
KRATON® G-1701	20,00
SOLVESSO® 200	15,00
EXXSOL® D130	hasta enrasar (1 litro)

5 La formulación aparece inicialmente como una dispersión blanca homogénea de una viscosidad relativa alta. Cuando se diluye en agua ambiental a 20 ppm, se observa una capacidad de suspensión del residuo del 76,2% tras 30 minutos. Tras el almacenamiento durante 14 días a 54°C, se observó el 41,7% de sinéresis, mientras que la mayor parte de la suspensión sedimentada restante se había espesado para dar un estado no fluido que, mediante agitación, pudo revertirse proporcionando una dispersión fluida homogénea. Tras el mismo periodo a temperaturas de laboratorio ambientales, la formulación presentó las mismas características, sin embargo se midió el 32,1% de sinéresis.

10 La formulación demuestra que, a pesar de la viscosidad alta inicial, la tasa de uso aumentada de KRATON® G-1701 no supera completamente el antagonismo proporcionado por el uso de emulsionantes de aceite típicos.

### Ejemplo 41

15 Se preparó la siguiente formulación de OD según el método expuesto en el ejemplo 35, sin embargo inicialmente sólo se añaden 50 g/l de EXXSOL® D130:

Diuron (98% p/p técnico)	421,05 g/l
TERSPERSE® 2510	40,00
TERIC® 12A3N	100,00
TERMUL® 3665	15,00
Combinación de estructuración usada en el ejemplo 29 que comprende	180,00
KRATON® G-1701, TERSPERSE® 2510, oleato de sodio y EXXSOL® D130	
EXXSOL® D130	hasta enrasar (1 litro)

20 La formulación aparece inicialmente como una dispersión blanca homogénea de viscosidad relativa de baja a intermedia, que cuando se diluye en agua ambiental a 20 ppm se emulsiona fácilmente. Tras el almacenamiento durante 14 días a 54°C, se desarrolló el 44% de sinéresis consistiendo la mayor parte en una estructura de tipo gel homogénea fácilmente permeable que, mediante agitación, pudo revertirse parcialmente a una consistencia fluida. Tras 14 días a temperatura ambiente, la formulación permanece fluida y presenta el 28% de sinéresis.

25 Esta formulación demuestra una estabilidad mejorada mediante el uso de oleato de sodio junto con KRATON® G-1701, mediante lo cual se inhibió el desarrollo de sinéresis. Esto era notable particularmente tanto tras la preparación inicial como dentro de la muestra almacenada a temperatura ambiente.

### Ejemplo 42

30 Se preparó la siguiente composición de premezcla que comprendía más sal de ácido graso y disolvente SOLVESSO® 150:

KRATON® G-1701	11,27% p/p
Oleato de sodio	13,12
SOLVESSO® 150	50,67
EXXSOL® D130	24,94

35 A un recipiente apropiado, se le añade la cantidad requerida de SOLVESSO® 150, EXXSOL® D130 y KRATON® G-1701. Después se calienta la mezcla resultante hasta 60°C con agitación moderada hasta un punto tal que se observa una consistencia viscosa pero homogénea. Después se añade oleato de sodio y se continúa la agitación para formar un gel fluido opaco. Al enfriarse, la viscosidad aumenta adicionalmente formando un gel maleable, que se almacena para su uso posterior.

### 40 Ejemplo 43

Se preparó la siguiente formulación de OD según el método expuesto en el ejemplo 35:

Diuron (98% p/p técnico)	408,16 g/l
TERSPERSE® 2510	40,00
TERIC® 12A3N	100,00
TERMUL® 3665	15,00
Combinación de estructuración del ejemplo 42 que comprende KRATON® G-1701, oleato de sodio, SOLVESSO® 150 y EXXSOL® D130	60,00

EXXSOL® D130

hasta enrasar (1 litro)

5 La formulación aparece inicialmente como una dispersión blanca homogénea de una viscosidad relativa de baja a intermedia. Cuando se diluye en agua ambiental a 20 ppm, la formulación proporciona una capacidad de suspensión del residuo del 61,0% tras 30 minutos. Tras el almacenamiento durante 7 días a 54°C, la formulación presentó el 31,7% de sinéresis permaneciendo la mayor parte fluida a pesar de algunos efectos de espesamiento. Tras 7 días a temperatura ambiente, la formulación permanece fluida y homogénea, midiéndose el 7,9% de sinéresis.

10 Esta formulación demuestra sinéresis mejorada en condiciones de almacenamiento tanto ambientales como a 54°C, particularmente las primeras.

Ejemplo 44

Se preparó la siguiente formulación de OD según el método expuesto en el ejemplo 35:

Diuron (98% p/p técnico)	408,16 g/l
TERSPERSE® 2510	80,00
TERIC® 12A3N	100,00
TERMUL® 3665	15,00
Combinación de estructuración del ejemplo 42 que comprende KRATON® G-1701, oleato de sodio, SOLVESSO® 150 y EXXSOL® D130	60,00
EXXSOL® D130	hasta enrasar (1 litro)

15 La formulación aparece inicialmente como una dispersión blanca homogénea de una viscosidad relativa intermedia. Cuando se diluye en agua ambiental a 20 ppm, la formulación se emulsiona fácilmente para producir una capacidad de suspensión del residuo del 76,7% tras 30 minutos. Tras el almacenamiento durante 5 días a 54°C, la formulación presentó únicamente el 13,8% de sinéresis permaneciendo la mayor parte de la suspensión fluida. Tras el mismo periodo a temperatura ambiente, la formulación permanece fluida mostrando únicamente trazas de sinéresis.

20 La formulación demuestra el efecto mejorado de usar niveles aumentados de TERSPERSE® 2510 junto con la combinación de estructuración del ejemplo 42 que comprende KRATON® G-1701, oleato de sodio, SOLVESSO® 150 y EXXSOL® D130.

25 Ejemplo 45

30 Se preparó la siguiente formulación según el método expuesto en el ejemplo 35, pero en este caso, se usa un condensado de poliamina-ácido graso alternativo conocido como TERSPERSE® 4890 como dispersante principal:

Diuron (98% p/p técnico)	408,16 g/l
TERSPERSE® 4890	40,00
TERIC® 12A3N	100,00
TERMUL® 3665	15,00
Combinación de estructuración del ejemplo 42 que comprende KRATON® G-1701, oleato de sodio, SOLVESSO® 150 y EXXSOL® D130	60,00
EXXSOL® D130	hasta enrasar (1 litro)

35 La formulación aparece inicialmente como una dispersión blanca homogénea de una viscosidad relativa intermedia. Cuando se diluye en agua ambiental a 20 ppm, la formulación se emulsiona fácilmente para producir una capacidad de suspensión del residuo del 71% tras 30 minutos. Tras el almacenamiento durante 2 días a 54°C, la formulación presentó el 30,8% de sinéresis consistiendo la mayor parte en una estructura de tipo gel homogénea fácilmente permeable que, mediante agitación, podía revertirse a una consistencia fluida similar a su aspecto previo al almacenamiento. Tras 7 días a temperatura ambiente, la formulación permanece fluida mostrando únicamente el 6,8% de sinéresis.

40 La formulación demuestra que la combinación de estructuración del ejemplo 42 que comprende KRATON® G-1701, oleato de sodio, SOLVESSO® 150 y EXXSOL® D130 todavía puede proporcionar efectos estabilizantes cuando se usan juntos y dispersante alternativo.

45 Ejemplo 46

Se preparó la siguiente formulación según el método expuesto en el ejemplo 35:

Atrazina	400,00 g/l
TERSPERSE® 2510	32,00
TERIC® 12A3N	105,00
TERMUL® 3665	15,00

## ES 2 758 402 T3

Combinación de estructuración del ejemplo 34 que 20,00  
comprende KRATON® G-1701 y SOLVESSO® 150  
EXXSOL® D130 hasta enrasar (1 litro)

5 La formulación aparece inicialmente como una dispersión blanca homogénea de una viscosidad relativa intermedia que proporciona una prestación de emulsificación adecuada en agua ambiental a 20 ppm. Tras el almacenamiento durante 14 días a 54°C, la formulación presentó el 25% de sinéresis consistiendo la mayor parte en una estructura de tipo gel homogénea fácilmente permeable que, mediante agitación, podía revertirse a una consistencia fluida similar a su aspecto previo al almacenamiento.

10 Esta formulación demuestra una mejora notable en la estabilidad particularmente con respecto a la sinéresis. Esto puede atribuirse al uso de la combinación de estructuración expuesta en el ejemplo 34 que comprende KRATON® G-1701 y SOLVESSO® 150.

15 Ejemplo que muestra el efecto de un copolímero de bloque de EO/PO de alto espesor sobre el copolímero de tipo caucho

15 Ejemplo 47

Se preparó la siguiente formulación:

Mancozeb (85% p/p técnico)	705,88 g/l
TERSPERSE® 2510	40,00
DS 10595 (combinación de condensado de polialquilenglicol-ácido graso)	50,00
TERMUL® 3665	70,00
TERIC® PE103	5,00
Combinación de estructuración del ejemplo 34 que comprende KRATON® G-1701 y SOLVESSO® 150	20,00
HYDROSEAL® G250H	hasta enrasar (1 litro)

20 A un vaso de precipitados de tamaño apropiado, se le añadieron 359,12 g/l de HYDROSEAL® G250H, seguido por las cantidades requeridas de TERSPERSE® 2510, DS 10595, TERMUL® 3665 y TERIC® PE103. Después se sometió la mezcla a calentamiento moderado (aproximadamente 30 - 40°C) durante varios minutos, después se expuso a mezclado de alta cizalladura para formar una dispersión previa homogénea. Una vez enfriada hasta temperatura ambiente, se dispersó la cantidad requerida de mancozeb (85% p/p técnico) seguido por la adición gradual de combinación de estructuración del ejemplo 34 que comprende KRATON® G-1701 y SOLVESSO® 200. Después se sometió la mezcla resultante a alta cizalladura adicional hasta cumplir que se logró una dispersión homogénea libre de grumos. Obsérvese en este caso que se usó una combinación de condensado de éter de polialquilenglicol-ácido graso conocida como DS 10595 como dispersante secundario.

30 La formulación aparece inicialmente como una dispersión amarilla homogénea de viscosidad intermedia. Tras la dilución a 30°C en agua dura a 342 ppm, la formulación proporciona una capacidad de suspensión del residuo del 88,1% tras 30 minutos.

35 Tras el almacenamiento durante 14 días a 54°C, la formulación permaneció parcialmente fluida y presentó el 6,9% de sinéresis además de un ligero aumento de la viscosidad atribuido a la presencia de una matriz de gel débilmente estructurada. También estaba presente una compacidad suave que era fácilmente reversible con agitación menor.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de premezcla para su uso en una formulación de suspensión basada en aceite agrícola, en la que la composición comprende un copolímero de tipo caucho insaturado que comprende al menos estireno como residuo en aceite y otra molécula de olefina seleccionada de uno o más de butadieno, etileno, propileno, isopreno y butilenos, comprendiendo la composición además un dispersante tensioactivo adecuado para dispersar medios sólidos hidrófobos en un aceite, en la que el dispersante tensioactivo comprende al menos un condensado de polialquilenglicol-ácido graso.
- 10 2. Composición de premezcla según la reivindicación 1, en la que el copolímero se selecciona de un copolímero de estireno-butadieno, estireno-polietileno/polipropileno o copolímero de estireno-isopreno.
3. Composición de premezcla según la reivindicación 1, que comprende además al menos un ácido orgánico C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> o una sal del mismo.
- 15 4. Composición de premezcla según la reivindicación 3, en la que la sal de ácido orgánico comprende una sal de un grupo alquilo, en la que el grupo alquilo es una cadena de carbono C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>, en la que el anión de formación de sal se selecciona de un ion sulfato, sulfonato, fosfato o fosfonato; y en la que el catión de formación de sal se selecciona de iones de sodio, calcio, magnesio, potasio, aluminio, amonio, alquilamonio o alcanolamonio.
- 20 5. Composición de premezcla según la reivindicación 4, en la que la sal de ácido orgánico comprende laurilsulfato de sodio.
- 25 6. Composición de premezcla según la reivindicación 1, que comprende además una sal de ácido orgánico seleccionada de una sal de un ácido graso; una sal de un grupo alquilo o alquenido, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; y una sal de un grupo arilo sustituido o no sustituido.
- 30 7. Composición de premezcla según la reivindicación 6, en la que el ácido graso de la sal de ácido graso se selecciona de ácido oleico, ácido esteárico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido láurico y ácido polihidroxiesteárico y en la que el catión de formación de sal se selecciona de iones sodio, calcio, magnesio, potasio, aluminio, amonio, alquilamonio o alcanolamonio.
- 35 8. Composición de premezcla según la reivindicación 7, en la que la sal de ácido graso se selecciona de oleato de sodio, oleato de potasio, estearato de sodio, dioleato de calcio, diestearato de calcio y ácido polihidroxiesteárico de calcio.
- 40 9. Composición de premezcla según la reivindicación 1, que comprende además una sal de ácido orgánico que comprende una sal de un grupo alquenido que comprende una cadena de carbono C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> o un grupo alquilarilo que comprende una cadena de carbono C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>, y en la que el anión de formación de sal del ácido orgánico se selecciona preferiblemente de un ion sulfato, sulfonato, fosfato o fosfonato.
- 45 10. Composición de premezcla según la reivindicación 9, en la que la sal de ácido orgánico es alquilbencenosulfonato lineal.
- 50 11. Composición de premezcla según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el peso molecular del resto alquilenglicol del condensado de polialquilenglicol-ácido graso supera 1500 uma.
- 55 12. Formulación de suspensión basada en aceite agrícola que comprende la composición de premezcla según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, y que comprende un componente activo suspendido en forma finamente dividida en un aceite.
- 60 13. Método de preparación de una composición de premezcla según la reivindicación 1, en el que el copolímero de tipo caucho se calienta en el aceite hasta que se obtiene como resultado un fluido transparente.
- 65 14. Método de preparación de una formulación de suspensión basada en aceite según la reivindicación 12, usando la composición de premezcla según la reivindicación 1.
15. Método según la reivindicación 14, que incluye además la etapa de añadir al menos un agente emulsionante o dispersante tensioactivo para producir una formulación de OD, y opcionalmente en el que el componente activo en la formulación se selecciona de mancozeb, diuron, atrazina o captan.
16. Método de preparación de una formulación de dispersión en aceite (OD) que comprende un componente activo que comprende las etapas de:
  - a) preparar una composición de premezcla según la reivindicación 1;

## ES 2 758 402 T3

- b) dispersar el componente activo en la composición de premezcla sin, o junto con, aceite adicional y, opcionalmente, dispersante adicional;
- 5 c) moler la dispersión de componente activo para lograr un promedio de tamaño de partícula en el intervalo de 1-12 micrómetros;
- d) opcionalmente añadir al menos un ácido orgánico adicional o una sal del mismo;
- 10 e) añadir agentes emulsionantes tensioactivos; y
- f) ajustar el contenido final del componente activo añadiendo aceite adicional para lograr una fase continua, y/o añadir al menos un condensado de polialquilenglicol-ácido graso,
- 15 en el que las etapas a) a e) se llevan a cabo en cualquier orden.

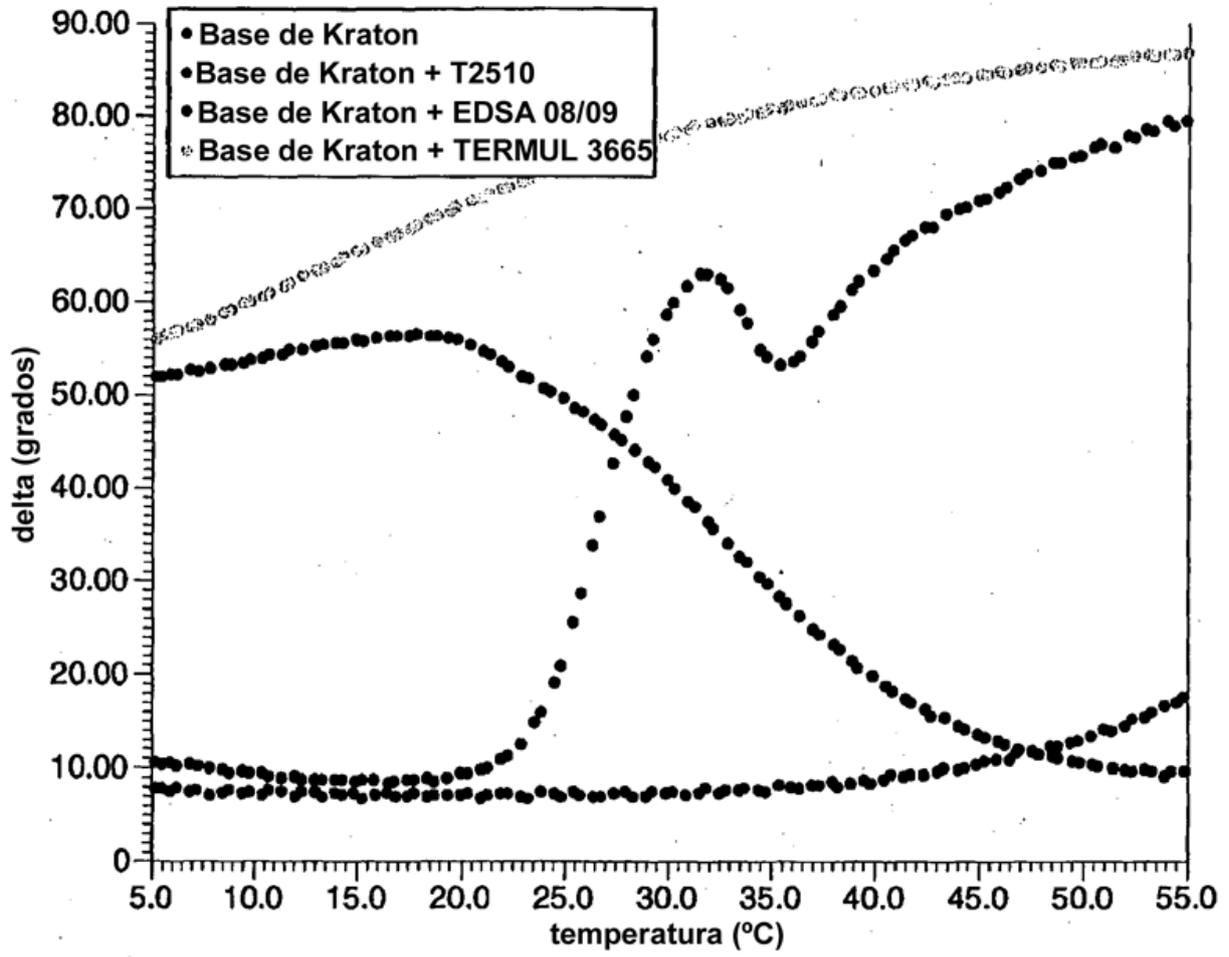


Figura 1

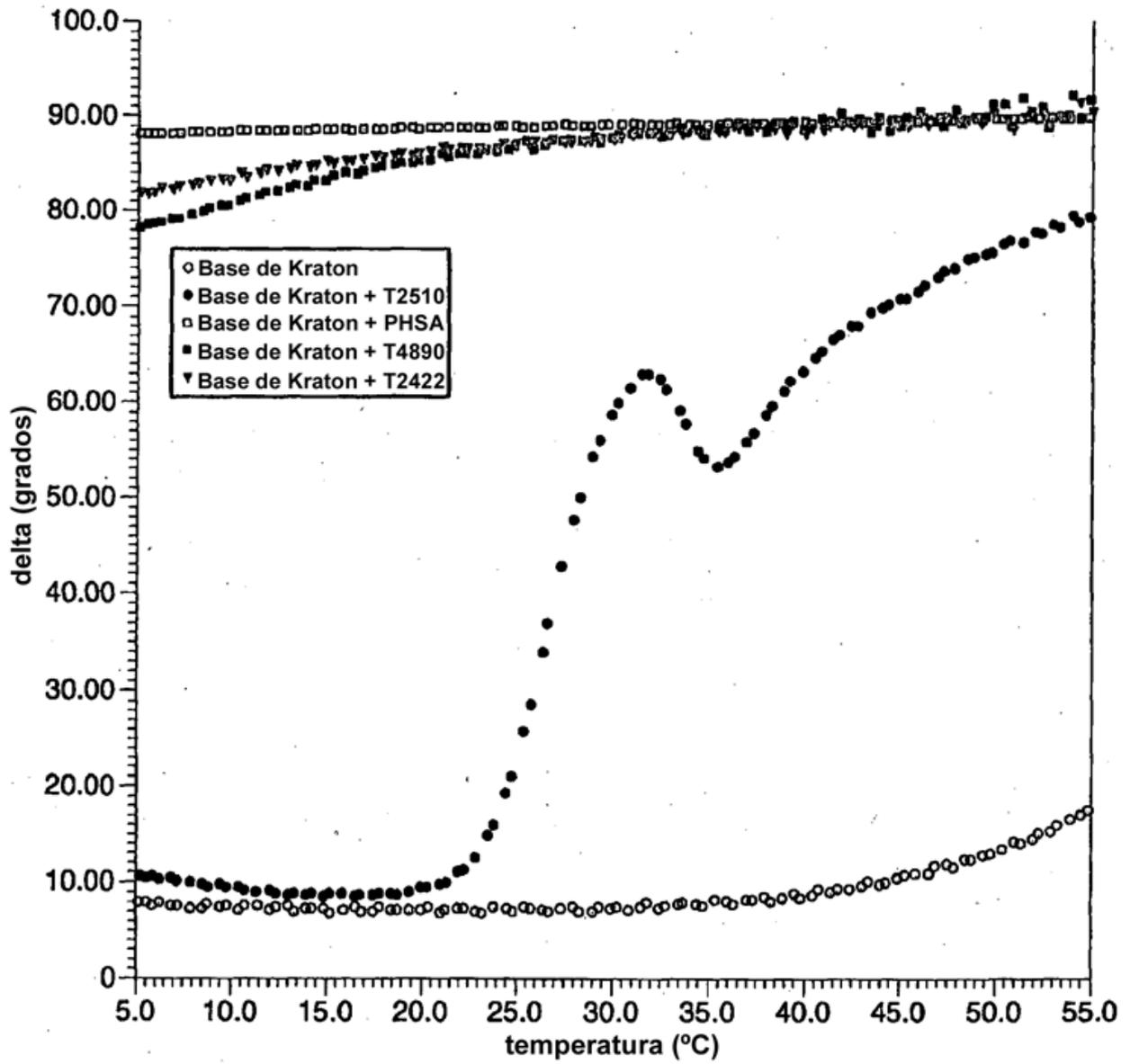


Figura 2

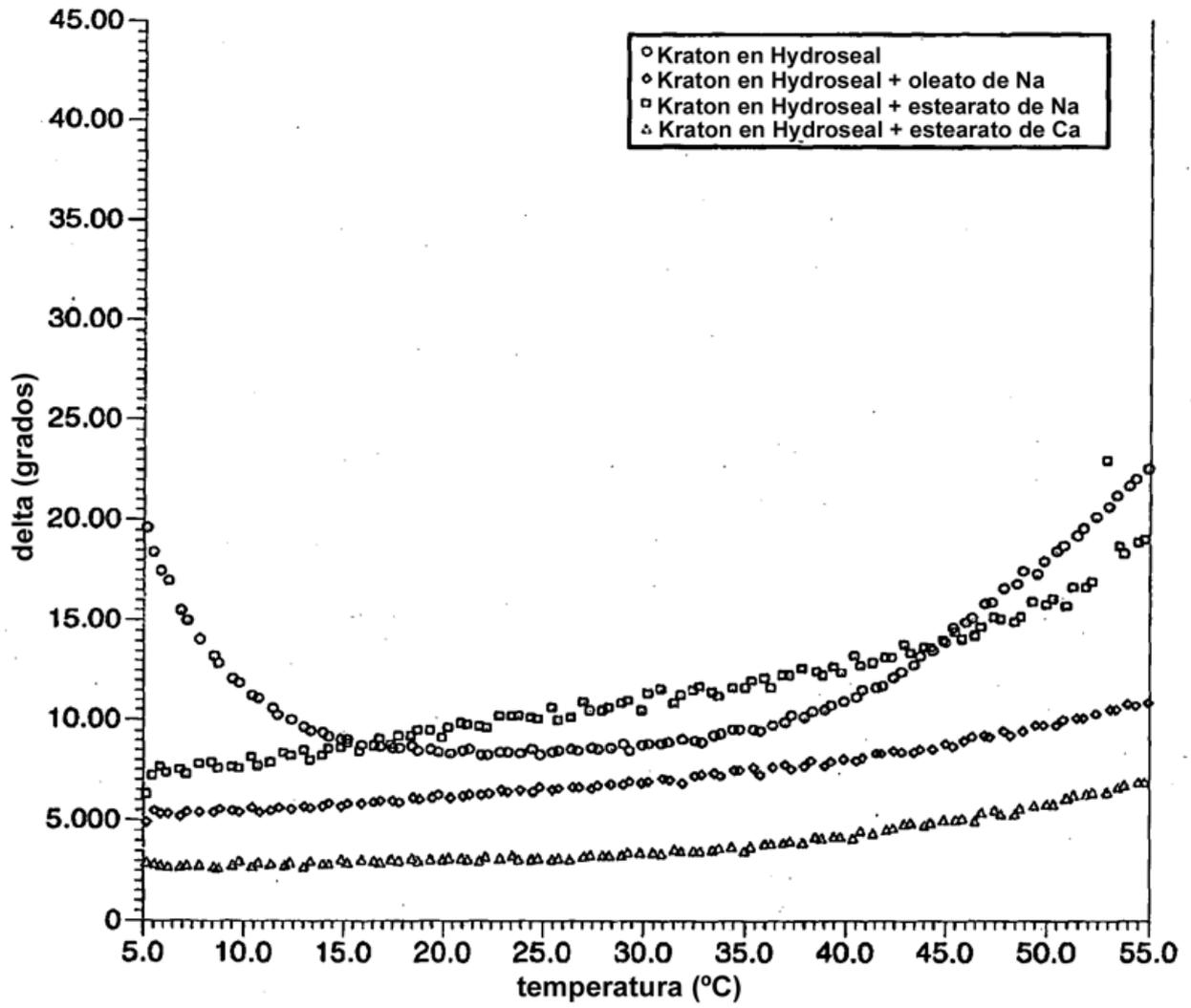


Figura 3

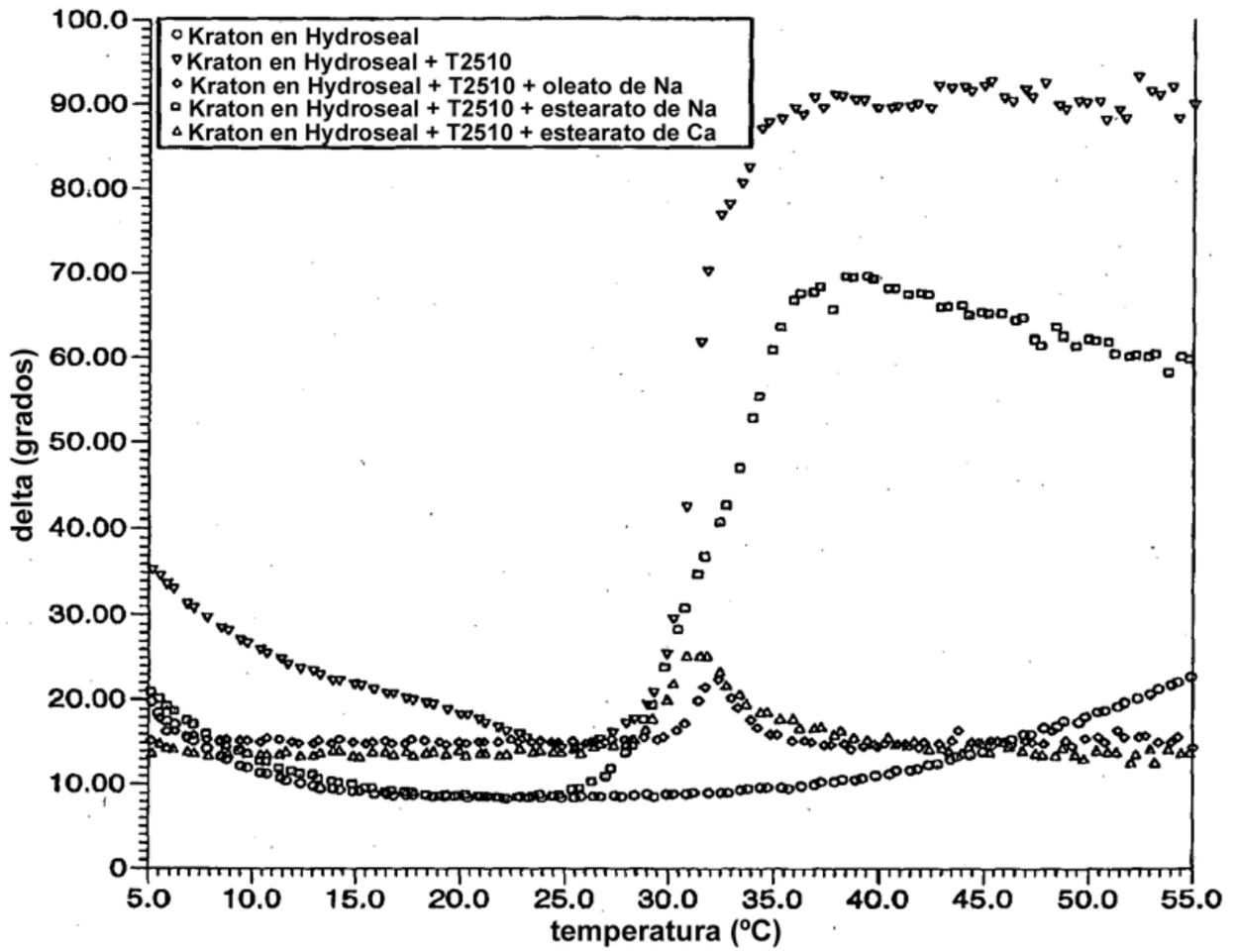


Figura 4

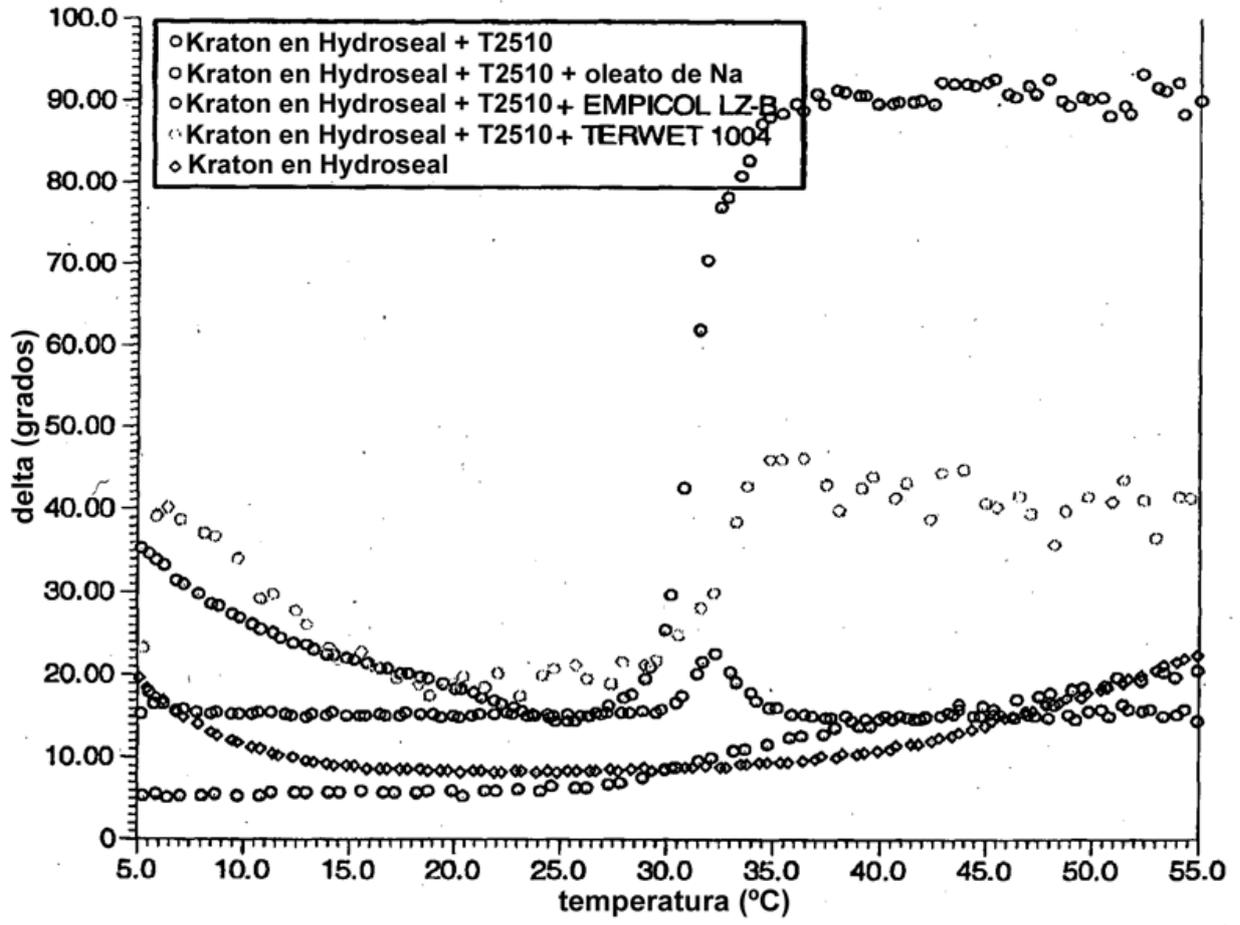


Figura 5

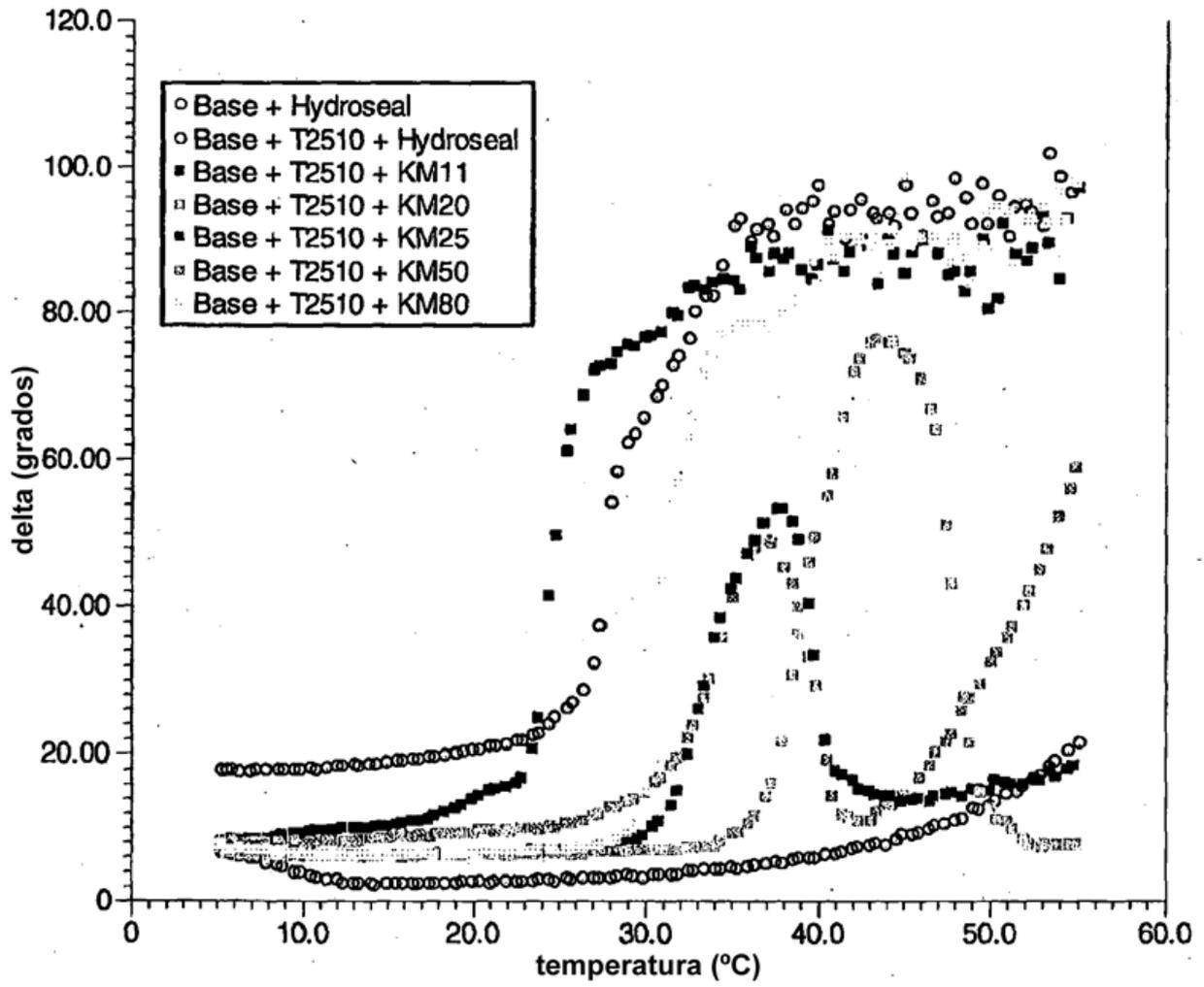


Figura 6