

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 769 504**

51 Int. Cl.:

A01N 25/12	(2006.01)
A01N 43/36	(2006.01)
A01N 47/02	(2006.01)
A01N 51/00	(2006.01)
A01N 53/00	(2006.01)
A01N 25/04	(2006.01)
A01P 7/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.12.2013 PCT/US2013/074453**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **19.06.2014 WO14093522**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2013 E 13811757 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019 EP 2931036**

54 Título: **Proceso para la preparación de gránulos de pesticida extruidos adecuados para preparar pesticidas acuosos en casi microemulsión**

30 Prioridad:

12.12.2012 US 201261736151 P
18.12.2012 EP 12197917
29.10.2013 US 201361897018 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.06.2020

73 Titular/es:

BASF CORPORATION (100.0%)
100 Park Avenue
Florham Park, NJ 07932, US

72 Inventor/es:

RICHARDSON, RONALD, O.

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones :

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

ES 2 769 504 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

Proceso para la preparación de gránulos de pesticida extruidos adecuados para preparar pesticidas acuosos en casi microemulsión

Campo de la divulgación

- 5 La presente divulgación se refiere a un proceso para fabricar gránulos de pesticida extruidos que incluyen un vehículo de urea y al menos un agente activo pesticida que cuando se mezclan con agua forman casi microemulsiones estables a largo plazo adecuadas para la aplicación de pesticidas.

Antecedentes de la divulgación

- 10 Los agentes de protección de cultivos y frente a plagas se han formulado convencionalmente en composiciones sólidas o líquidas, por lo general en forma de un concentrado para facilitar su manipulación y transporte. El concentrado generalmente se diluye con agua por el usuario antes de la aplicación. Muchas formulaciones líquidas en forma de concentrados emulsionables o casi emulsionables pueden contener una proporción muy alta de disolventes orgánicos (con frecuencia hasta el 80 por ciento), que se están analizando cada vez más por su posible efecto negativo sobre el medio ambiente.

- 15 Los concentrados en suspensión a base de agua, que son otra forma convencionalmente disponible, con frecuencia son viscosos y dan lugar a problemas de manipulación y pérdida de principio activo a través de la retención en el envase. Las formulaciones sólidas, que también pueden estar disponibles en el mercado, también pueden tener desventajas; los gránulos y polvos más comunes en particular pueden ser difíciles de medir, pero de forma más importante, pueden ser polvorientos y presentar riesgos de inhalación para el formulador y el usuario. Los comprimidos no se han utilizado ampliamente porque con frecuencia se disuelven lentamente. Además, se ha descubierto que las formulaciones sólidas generalmente poseen una actividad biológica menor que las formulaciones líquidas. Además, con técnicas de mezcla poco sofisticadas en el sitio de uso, la tendencia de las formas sólidas a no dispersarse inmediatamente puede provocar no solo la obstrucción del equipo de pulverización con formulación sin dispersar, sino también una aplicación inadecuada del principio activo al cultivo o área que ha de tratarse.

El documento US2004/011262 desvela composiciones agrícolas granulares extruidas que comprenden un pesticida, un tensioactivo, urea y agua. Los tensioactivos que se usan son tensioactivos aniónicos. No se desvelan tensioactivos no iónicos en el mismo.

- 30 El documento WO1998/34482 desvela una composición granular extruida que comprende un herbicida de sulfonilurea, urea, tensioactivo aniónico y silicato de calcio. Para preparar la masa extruible, la mezcla se humedeció con agua y los gránulos extruidos húmedos se secaron en un secador de lecho fluido.

El documento EP0 501 798 desvela una composición granular de pesticida extruida que comprende urea, un tensioactivo no iónico y un pesticida. Los gránulos se descomponen fácilmente y forman dispersiones.

- 35 Basándose en lo anterior, existe la necesidad de formulaciones de pesticidas sólidas de dispersión rápida, que tengan características de manipulación mejoradas y una actividad biológica potenciada con respecto a las formas convencionales, para satisfacer las preocupaciones ambientales y proporcionar un producto pesticida eficaz con niveles de estabilidad comercialmente aceptables para su uso a largo plazo.

Sumario de la divulgación

- 40 La presente divulgación se refiere a un proceso para fabricar agroformulaciones sólidas. Los gránulos de pesticida extruidos preparados de acuerdo con el proceso de la invención incluyen un vehículo de urea en combinación con un tensioactivo no iónico, al menos un principio activo pesticida y una pequeña cantidad de agua residual. Esta combinación novedosa de componentes, cuando se extruye como se describe en el presente documento, se disuelve rápidamente en agua a temperatura ambiente con agitación suave para formar una casi microemulsión que solamente tiene una turbidez muy leve que es sustancialmente resistente a la sedimentación de los materiales. En muchas realizaciones, los gránulos de pesticida extruidos preparados de acuerdo con el proceso de la invención como se describe en el presente documento se disolverán en dos minutos o menos en agua a temperatura ambiente con agitación suave. Debido a estas propiedades de disolución significativas y a la formación de una casi microemulsión y al retraso de la sedimentación durante muchos días, los gránulos de pesticida extruidos que se describen en el presente documento pueden mezclarse fácilmente y usarse "in situ", mejorando de este modo la utilidad de la agroformulación. Adicionalmente, pueden usarse fácilmente en combinación diversos gránulos de pesticidas extruidos que incluyan diferentes agentes activos pesticidas para su formación "in situ" u otras mezclas personalizadas de dos o más agentes activos pesticidas para abordar diversos problemas con una única formulación

acuosa.

5 La presente divulgación se refiere adicionalmente a un proceso para preparar un gránulo de pesticida extruido. El proceso comprende fundir un tensioactivo no iónico, disolver un principio activo pesticida en el tensioactivo no iónico fundido, introducir urea, añadir agua y mezclar para formar una mezcla, extruir la mezcla para formar un extruido y secar el extruido para formar el gránulo de pesticida extruido.

La presente divulgación se refiere adicionalmente a un proceso para preparar un gránulo de pesticida extruido. El proceso comprende introducir urea en agua para humedecer sustancialmente la urea, introducir un agente activo pesticida sustancialmente hidrosoluble en la urea humedecida, añadir un tensioactivo no iónico para producir una mezcla, extruir la mezcla para formar un extruido y secar el extruido para formar el gránulo de pesticida extruido.

10 La presente divulgación se refiere adicionalmente a un método para controlar hongos fitopatógenos y/o vegetación no deseada y/o el ataque no deseado por insectos o ácaros y/o para regular el crecimiento de las plantas, donde se permite que una composición granular de pesticida extruida preparada de acuerdo con el proceso de la invención actúe sobre las plagas respectivas, su entorno, o sobre las plantas de cultivo que han de protegerse de las plagas respectivas, sobre el suelo y/o sobre plantas no deseadas y/o sobre las plantas de cultivo y/o su entorno.

15 Adicionalmente, los gránulos de pesticida extruidos preparados de acuerdo con el proceso de la invención y los métodos de la presente divulgación proporcionan otras ventajas numerosas, incluyendo una eficacia biológica mejorada y tasas de dosis más bajas para controlar plagas; la capacidad de prepararlos fácilmente para que no tengan compuestos orgánicos; y la capacidad de transportarlos fácilmente a un sitio de trabajo y mezclarlos con agua en el sitio para una aplicación fácil y práctica. Además, a través del uso de los componentes específicos que se describen en el presente documento para preparar los gránulos de pesticida extruidos puede obtenerse una
20 reducción aproximada del 66 % en la cantidad de agua utilizada durante la extrusión sin ninguna repercusión negativa en el producto resultante. Esto tiene una repercusión ambiental positiva.

Además, se ha descubierto inesperadamente que, en muchas realizaciones, la energía del proceso de extrusión utilizado para formar los gránulos de pesticida extruidos preparados de acuerdo con el proceso de la invención da
25 como resultado la disolución de urea adicional en la formulación, que modera la temperatura enfriando ligeramente la mezcla. Una vez completada la extrusión, el ligero exceso de urea en la solución comienza a recrystalizar, liberando de este modo calor. Esta liberación de calor calienta gradualmente los gránulos extruidos para, en realidad, ayudar en el proceso de secado de los gránulos extruidos. Se ha descubierto inesperadamente que dicho calentamiento seca los gránulos a un nivel de agua de aproximadamente el 3 % a aproximadamente el 4 % (en
30 peso). Este autosecado reduce la cantidad de secado total necesario para producir el gránulo de pesticida extruido final.

Descripción detallada de la divulgación

Los gránulos de pesticida extruidos preparados de acuerdo con el proceso de la invención proporcionan un gránulo de pesticida fácilmente mezclable que se disuelve/suspende en agua a concentraciones de pesticida adecuadas
35 para formar una casi microemulsión que es estable durante muchos días o incluso una semana. Los gránulos de pesticida extruidos preparados de acuerdo con el proceso de la invención incluyen uno o más principios activos pesticidas en combinación con un tensioactivo no iónico y urea, opcionalmente en forma de perlas de urea. Esta combinación singular de componentes se extruye fácilmente para formar los gránulos de pesticida extruidos preparados de acuerdo con el proceso de la presente invención que tienen numerosas características y usos deseables. En muchas realizaciones de la presente divulgación, los gránulos de pesticida extruidos preparados de acuerdo con el proceso de la presente invención son gránulos de pesticida extruidos sin disolventes orgánicos.

Los gránulos de pesticida extruidos preparados de acuerdo con el proceso de la invención también permiten un transporte fácil, ya que son sólidos granulares cuyo transporte en agua no es necesario, reduciendo de este modo el peso del producto para el transporte y permitiendo transportar, mezclar entre sí, introducir en agua y utilizar
45 fácilmente múltiples tipos diferentes de gránulos (es decir, gránulos con diferentes agentes activos pesticidas). En algunas realizaciones, puede formularse una combinación de pesticidas acuosos en casi microemulsión incluyendo dos o más gránulos extruidos diferentes que incluyan diferentes agentes activos pesticidas.

Se describen en detalle a continuación en el presente documento estos y otros elementos opcionales o limitaciones de los gránulos de pesticida extruidos preparados de acuerdo con el proceso de la presente invención y los métodos de la presente divulgación.
50

La expresión "casi microemulsión", como se usa en el presente documento, se refiere a una solución que contiene un agente activo pesticida acuoso que, tras la preparación y durante un período de al menos 24 horas, forma una solución sustancialmente sin sedimentos ligeramente turbia, a través de la cual puede pasar la luz, pero a través de la cual no pueden distinguirse objetos. En comparación con una microemulsión, que incluye soluciones que son

transparentes y a través de las cuales pueden distinguirse objetos fácilmente, y una emulsión, que es lechosa y a través de la cual la luz no pasa y no pueden distinguirse objetos, una "casi microemulsión" se encuentra entre estas dos y pertenece a su propia clase de emulsiones.

5 El término "pesticida" como se usa en el presente documento se refiere a al menos una sustancia activa seleccionada entre el grupo de los fungicidas, insecticidas, nematocidas, herbicidas, protectores, reguladores del crecimiento y combinaciones de los mismos. Los pesticidas preferidos para su uso dentro del alcance de la presente divulgación incluyen fungicidas, insecticidas y herbicidas.

10 Los intervalos numéricos como se usan en el presente documento tienen por objeto incluir cada número y subconjunto de números dentro de ese intervalo, ya sea que se desvelen específicamente o no. Adicionalmente, debe interpretarse que estos intervalos numéricos proporcionan un soporte para una reivindicación referida a cualquier número o subconjunto de números en ese intervalo. Por ejemplo, debe interpretarse que una divulgación de 1 a 10 soporta un intervalo de 2 a 8, de 3 a 7, de 5 a 6, de 1 a 9, de 3,6 a 4,6, de 3,5 a 9,9 y así sucesivamente.

15 Todas las combinaciones de etapas del método o del proceso como se usan en el presente documento pueden realizarse en cualquier orden, a menos que se especifique otra cosa o quede implicado claramente lo contrario por el contexto en el que se realiza la combinación referenciada.

20 Los gránulos de pesticida extruidos preparados de acuerdo con el proceso de la presente invención y los métodos de fabricación y usos correspondientes de la presente divulgación pueden comprender, consistir o consistir esencialmente en los elementos esenciales y limitaciones de la divulgación como se describen en el presente documento, así como cualesquier ingredientes, componentes o limitaciones adicionales u opcionales que se describen en el presente documento o útiles de otro modo en aplicaciones de pesticidas.

Principio activo pesticida

25 Los gránulos de pesticida extruidos preparados de acuerdo con el proceso de la presente invención que se describen en el presente documento incluyen al menos un principio activo pesticida. En algunas realizaciones, los gránulos de pesticida extruidos preparados de acuerdo con el proceso de la presente invención incluirán dos, tres o más principios activos pesticidas. Los principios activos pesticidas adecuados incluyen principios activos pesticidas hidrosolubles (el pesticida tiene una solubilidad en agua de al menos 10 g/l, preferentemente al menos 25 g/l y, en particular, al menos 35 g/l), aunque el principio activo pesticida debería ser sustancial o totalmente soluble en el tensioactivo no iónico que se describe en el presente documento, de manera que no se necesite moler el principio activo pesticida. Se prefieren en particular principios activos insecticidas dentro del alcance de la presente divulgación.

Pueden encontrarse principios activos pesticidas adecuados, por ejemplo, en el *Pesticide Manual*, 15ª Ed. (2009), The British Crop Protection Council, Londres. Pueden seleccionarse ejemplos de pesticidas con una solubilidad en agua de al menos 10 g/l entre la siguiente lista (de A a L son fungicidas):

A) Inhibidores de la respiración

35 Inhibidores del complejo III en el sitio Qo (por ejemplo, estrobilurinas): azoxiestrobina, cumetoxiestrobina, cumoxiestrobina, dimoxiestrobina, enestroburina, fenaminestrobina, fenoxiestrobina/flufoxiestrobina, fluoxaestrobina, kresoxim-metilo, metominoestrobina, orisaestrobina, picoxiestrobina, piracloestrobina, pirametoestrobina, piraoxiestrobina, trifloxiestrobina, éster metílico del ácido 2-[2-(2,5-dimetilfenoximetil)fenil]-3-metoxi-acrílico y 2-(2-(3-(2,6-diclorofenil)-1-metil-alilidenaminoximetil)fenil)-2-metoxiimino-N-metil-acetamida, pibencarb, triclopiricarb/clorodincarb, famoxadona, fenamidona;

40 Inhibidores del complejo III en el sitio Qi: ciazofamid, amisulbrom, 2-metilpropanoato de [(3S,6S,7R,8R)-8-bencil-3-[(3-acetoxi-4-metoxi-piridin-2-carbonil)amino]-6-metil-4,9-dioxo-1,5-dioxonan-7-ilo], 2-metilpropanoato de [(3S,6S,7R,8R)-8-bencil-3-[[3-(acetoximetoxi)-4-metoxi-piridin-2-carbonil]amino]-6-metil-4,9-dioxo-1,5-dioxonan-7-ilo], 2-metilpropanoato de [(3S,6S,7R,8R)-8-bencil-3-[(3-isobutoxicarboniloxi-4-metoxi-piridin-2-carbonil)amino]-6-metil-4,9-dioxo-1,5-dioxonan-7-ilo], 2-metilpropanoato de [(3S,6S,7R,8R)-8-bencil-3-[[3-(1,3-benzodioxol-5-ilmetoxi)-4-metoxipiridin-2-carbonil]amino]-6-metil-4,9-dioxo-1,5-dioxonan-7-ilo];

45 Inhibidores del complejo II (por ejemplo, carboxamidas): benodanilo, bixafeno, boscalid, carboxina, fenfuram, fluopiram, flutolanilo, fluxapiroxad, furametpir, isopirazam, mepronilo, oxicarboxina, penflufeno, pentiopirad, sedaxano, tecloftalam, tifulzamida, N-(4'-trifluorometiltiobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(2-(1,3,3-trimetil-butil)-fenil)-1,3-dimetil-5-fluoro-1H-pirazol-4-carboxamida, N-[9-(diclorometileno)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-5-il]-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida;

50 Otros inhibidores de la respiración (por ejemplo, complejo I, desacopladores): diflumetorim, (5,8-difluoroquinazolin-4-il)-[2-[2-fluoro-4-(4-trifluorometilpiridin-2-iloxi)-fenil]-etil]-amina; derivados de nitrofenilo: binapacril, dinobutón, dinocap, fluazinam; ferimzona; compuestos organometálicos: sales de fentino, tales como fentin-acetato, cloruro de fentino o hidróxido de fentino; ametotradina; y siltiofam;

B) Inhibidores de la biosíntesis de esterol (fungicidas SBI)

Inhibidores de la C14 desmetilasa (fungicidas DMI): triazoles: azaconazol, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, difenoconazol, diniconazol, diniconazol-M, epoxiconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanilo, oxpoconazol, paclobutrazol, penconazol, propiconazol, protioconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefón, triadimenol, triticonazol, uniconazol; imidazoles: imazalilo, pefurazolato, procloraz, triflumizol; pirimidinas, piridinas y piperazinas: fenarimol, nuarimol, pirifenox, triforina;
 5 Inhibidores de la Delta14-reductasa: aldimorf, dodemorf, dodemorf-acetato, fenpropimorf, tridemorf, fenpropidina, piperalina, espiroxamina;
 10 Inhibidores de la 3-ceto reductasa: fenhexamida;

C) Inhibidores de la síntesis de ácidos nucleicos

Fenilamidas o fungicidas de acil aminoácidos: benalaxilo, benalaxil-M, kiralaxilo, metalaxilo, metalaxil-M (mefenoxam), ofurace, oxadixilo;
 15 Otros: himexazol, octilinona, ácido oxolínico, bupirimato, 5-fluorocitosina, 5-fluoro-2-(ptolilmetoxi)pirimidin-4-amina, 5-fluoro-2-(4-fluorofenilmetoxi)pirimidin-4-amina;

D) Inhibidores de la división celular y del citoesqueleto

Inhibidores de tubulina, tales como benzimidazoles, tiofanatos: benomilo, carbendazima, fuberidazol, tiabendazol, tiofanato-metilo; traizolopirimidinas: 5-cloro-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)H1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina Otros inhibidores de la división celular: dietofencarb, etaboxam, pencicurón, fluopicolida, zoxamida, metrafenona, pirfenidona;
 20

E) Inhibidores de la síntesis de aminoácidos y proteínas

Inhibidores de la síntesis de metionina (anilino-pirimidinas): ciprodinilo, mepanipirim, pirimetanilo;
 Inhibidores de la síntesis de proteínas: blastidina-S, kasugamicina, clorhidrato-hidrato de kasugamicina, mildiomicina, estreptomycin, oxitetraciclina, polioxina, validamicina A;
 25

F) Inhibidores de la transducción de señales

Inhibidores de MAP/histidina cinasa: fluoroimid, iprodiona, procimidona, vinclozolina, fenciclonilo, fludioxonilo;
 Inhibidores de la proteína G: quinoxifeno;

G) Inhibidores de la síntesis de lípidos y membranas

Inhibidores de la biosíntesis de fosfolípidos: edifenfós, iprobenfós, pirazofós, isoprotilano;
 30 Peroxidación lipídica: diclorán, quintoceno, tecnazeno, tolclofós-metilo, bifenilo, cloroneb, etridiazol;
 Biosíntesis de fosfolípidos y deposición de la pared celular: dimetomorf, flumorf, mandipropamid, pirimorf, bentiavalicarb, iprovalicarb, valifenalato y éster 4-fluorofenilico del ácido N-(1-(1-(4-ciano-fenil)-etanosulfonil)-but-2-il)carbámico;
 35 Compuestos que afectan a la permeabilidad de la membrana celular y a los ácidos grasos: propamocarb, propamocarb-clorhidrato

H) Inhibidores con acción en múltiples sitios

Sustancias inorgánicas activas: mezcla de Burdeos, acetato de cobre, hidróxido de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre básico, azufre;
 Tio y ditio carbamatos: ferbam, mancozeb, maneb, metam, metiram, propineb, tiram, zineb, ziram; Compuestos organoclorados (por ejemplo, ftalimidas, sulfamidas, cloronitrilos): anilazina, clorotalonilo, captafol, captano, folpet, diclofluanid, diclorofeno, flusulfamida, hexaclorobenceno, pentaclorofenol y sus sales, ftalida, toliifluanid, N-(4-cloro-2-nitro-fenil)-N-etil-4-metil-bencenosulfonamida;
 40 Guanidinas y otros: guanidina, dodina, base libre de dodina, guazatina, guazatina-acetato, iminoctadina, iminoctadinatriacetato, iminoctadina-tris(albesilato), ditianona;

I) Inhibidores de la síntesis de la pared celular

inhibidores de la síntesis de glucano: validamicina, polioxina B; inhibidores de la síntesis de melanina: piroquilón, triciclazol, carpropamid, diciclomet, fenoxanilo;

J) Inductores de defensas vegetales

Acibenzolar-S-metilo, probenazol, isotianilo, tiadinilo, prohexadiona-calcio; fosfonatos: fosetilo, fosetilaluminio, ácido fosforoso y sus sales;

K) Modo de acción desconocido

- 5 Bronopol, cinometonol, ciflufenamid, cimoxanilo, dazomet, debacarb, diclomezina, difenzoquat, difenzoquat-metilsulfato, difenilamina, fenpirazamina, flumetover, flusulfamida, flutianilo, metasulfocarb, nitrapirina, nitrotalisopropil, oxin-cobre, proquinazid, tebufloquina, tecloftalam, triazóxido, 2-butoxi-6-yodo-3-propilcromen-4-ona, N-(ciclopropilmetoxiimino-(6-difluoro-metoxi-2,3-difluoro-fenil)-metil)-2-fenil acetamida, N'-(4-(4-cloro-3-trifluorometil-fenoxi)-2,5-dimetil-fenil)-N-etil-N-metil formamidina, N'-(4-(4-fluoro-3-trifluorometil-fenoxi)-2,5-dimetil-fenil)-N-etil-N-metil formamidina, N'-(2-metil-5-trifluorometil-4-(3-trimetilsilanil-propoxi)-fenil)-N-etil-N-metil formamidina, N'-(5-difluorometil-2-metil-4-(3-trimetilsilanil-propoxi)-fenil)-N-etil-N-metil formamidina, metil-(1,2,3,4-tetrahidro-naftalen-1-il)-amida del ácido 2-{1-[2-(5-metil-3-trifluorometil-pirazol-1-il)-acetil]-piperidin-4-il}-tiazol-4-carboxílico, metil-(R)-1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-il-amida del ácido 2-{1-[2-(5-metil-3-trifluorometil-pirazol-1-il)-acetil]-piperidin-4-il}-tiazol-4-carboxílico, 1-[4-[4-[5-(2,6-difluorofenil)-4,5-dihidro-3-isoxazolil]-2-tiazolil]-1-piperidinil]-2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]etanona, éster 6-*terc*-butil-8-fluoro-2,3-dimetil-quinolin-4-ílico del ácido metoxi-acético, N-metil-2-{1-[(5-metil-3-trifluoro metil-1H-pirazol-1-il)-acetil]-piperidin-4-il}-N-[(1R)-1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-il]-4-tiazolcarboxamida, 3-[5-(4-metilfenil)-2,3-dimetil-isoxazolidin-3-il]-piridina, 3-[5-(4-cloro-fenil)-2,3-dimetil-isoxazolidin-3-il]-piridina (pirisoxazol), amida del ácido N-(6-metoxi-piridin-3-il) ciclopropanocarboxílico, 5-cloro-1-(4,6-dimetoxi-pirimidin-2-il)-2-metil-1H-benzimidazol, 2-(4-clorofenil)-N-[4-(3,4-dimetoxi-fenil)-isoxazol-5-il]-2-prop-2-iniloxi-acetamida;

L) Agentes antifúngicos de biocontrol, bioactivadores de plantas:

- Ampelomyces quisqualis* (por ejemplo, AQ 10® de Intrachem Bio GmbH & Co. KG, Alemania), *Aspergillus flavus* (por ejemplo, AFLAGUARD® de Syngenta, CH), *Aureobasidium pullulans* (por ejemplo, BOTECTOR® de bio-ferm GmbH, Alemania), *Bacillus pumilus* (por ejemplo, N.º de acceso de NRRL B-30087 en SONATA® y BALLAD® Plus de AgraQuest Inc., EE.UU.), *Bacillus subtilis* (por ejemplo, aislado N.º de NRRL B-21661 en RHAPSODY®, SERENADE® MAX y SERENADE® ASO de AgraQuest Inc., EE.UU.), *Bacillus subtilis* var. *amyloliquefaciens* FZB24 (por ejemplo, TAEGRO® de Novozyme Biologicals, Inc., EE.UU.), *Candida oleophila* 1-82 (por ejemplo, ASPIRE® de Ecogen Inc., EE.UU.), *Candida saitoana* (por ejemplo, BIOCURE® (en mezcla con lisozima) y BIOCOAT® de Micro Flo Company, EE.UU. (BASF SE) y Arysta), quitosano (por ejemplo, ARMOR-ZEN de BotriZen Ltd., NZ), *Clonostachys rosea* f. *catenulata*, también denominada *Gliocladium catenulatum* (por ejemplo, aislado J1446: PRESTOP® de Verdera, Finlandia), *Coniothyrium minitans* (por ejemplo, CONTANS® de Prophyta, Alemania), *Cryphonectria parasitica* (por ejemplo, *Endothia parasitica* de CNICM, Francia), *Cryptococcus albidus* (por ejemplo, YIELD PLUS® de Anchor BioTechnologies, Sudáfrica), *Fusarium oxysporum* (por ejemplo, BIOFOX® de S.I.A.P.A., Italia, FUSACLEAN® de Natural Plant Protection, Francia), *Metschnikowia fructicola* (por ejemplo, SHEMER® de Agrogreen, Israel), *Microdochium dimerum* (por ejemplo, ANTIBOT® de Agrauxine, Francia), *Phlebiopsis gigantea* (por ejemplo, ROTSOP® de Verdera, Finlandia), *Pseudozyma flocculosa* (por ejemplo, SPORODEX® de Plant Products Co. Ltd., Canadá), *Pythium oligandrum* DV74 (por ejemplo, POLYVERSUM® de Remeslo SSRO, Biopreparaty, República Checa), *Reynoutria sachlinensis* (por ejemplo, REGALIA® de Marrone BioInnovations, EE.UU.), *Talaromyces flavus* V117b (por ejemplo, PROTUS® de Prophyta, Alemania), *Trichoderma asperellum* SKT-1 (por ejemplo, ECO-HOPE® de Kumiai Chemical Industry Co., Ltd., Japón), *T. atroviride* LC52 (por ejemplo, SENTINEL® de Agrimm Technologies Ltd, NZ), *T. harzianum* T-22 (por ejemplo, PLANTSHIELD® de Firma BioWorks Inc., EE.UU.), *T. harzianum* TH 35 (por ejemplo, ROOT PRO® de Mycontrol Ltd., Israel), *T. harzianum* T-39 (por ejemplo, TRICHODEX® y TRICHODERMA 2000® de Mycontrol Ltd., Israel y Makhteshim Ltd., Israel), *T. harzianum* y *T. viride* (por ejemplo, TRICHOPEL de Agrimm Technologies Ltd, NZ), *T. harzianum* ICC012 y *T. viride* ICC080 (por ejemplo, REMEDIER® WP de Isagro Ricerca, Italia), *T. polysporum* y *T. harzianum* (por ejemplo, BINAB® de BINAB Bio-Innovation AB, Suecia), *T. stromaticum* (por ejemplo, TRICOVAB® de C.E.P.L.A.C., Brasil), *T. virens* GL-21 (por ejemplo, SOILGARD® de Certis LLC, EE.UU.), *T. viride* (por ejemplo, TRIECO® de Ecosense Labs. (India) Pvt. Ltd., India, BIO-CURE® F de T. Stanes & Co. Ltd., India), *T. viride* TV1 (por ejemplo *T. viride* TV1 de Agribiotec srl, Italia), *Ulocladium oudemansii* HRU3 (por ejemplo, BOTRY-ZEN® de Botry-Zen Ltd, NZ);

M) Reguladores del crecimiento

- 50 Ácido abscísico, amidoclor, ancimidol, 6-bencilaminopurina, brassinólida, butralina, cloromequat (cloruro de cloromequat), cloruro de colina, ciclanilida, daminozida, dikegulac, dimetipina, 2,6-dimetilpuridina, etefón, flumetralina, flurprimidol, flutiacet, forclorfenurón, ácido giberélico, inabenfida, ácido indol-3-acético, hidrazida maleica, mefluidida, mepiquat (cloruro de mepiquat), ácido naftalenoacético, N-6-benciladenina, paclobutrazol, prohexadiona (prohexadiona cálcica), prohidrojasmon, tidiazurón, triapentenol, fosforotriato de tributilo, ácido 2,3,5-tri-yodobenzoico, trinexapac-etilo y uniconazol;

N) Herbicidas

- Acetamidas: acetoclor, alaclor, butaclor, dimetaclor, dimetenamid, flufenacet, mefenacet, metolaclor, metazaclor, napropamida, naproanilida, petoxamid, pretilaclor, propaclor, tenilclor;
 Derivados de aminoácidos: bilanafós, glifosato, glufosinato, sulfosato;
 Ariloxifenoxipropionatos: clodinafop, cihalofop-butilo, fenoxaprop, fluazifop, haloxifop, metamifop, propaquizaop, quizalofop, quizalofop-P-tefurilo;
 5 Bipiridilos: diquat, paraquat;
 (tio)carbamatos: asulam, butilato, carbetamida, desmedifam, dimepiperato, eptam (EPTC), esprocarb, molinato, orbencarb, fenmedifam, prosulfocarb, piributicarb, tiobencarb, trialato;
 Ciclohexanodionas: butroxidim, cletodim, cicloxidim, profoxidim, setoxidim, tepraloxidim, tralcoxidim;
 10 Dinitroanilinas: benfluralina, etalfluralina, orizalina, pendimetalina, prodiamina, trifluralina;
 Difenil éteres: acifluorfenó, aclonifeno, bifenox, diclofop, etoxifeno, fomesafeno, lactofeno, oxifluorfenó;
 Hidroxibenzonitrilos: bomoxinilo, diclobenilo, ioxinilo;
 Imidazolinonas: imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquí, imazetapir;
 Ácidos fenoxiacéticos: clomeprop, ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), 2,4-DB, diclorprop, MCPA, MCPA-tioetilo, MCPB, Mecoprop;
 15 Pirazinas: cloridazón, flufenpir-etilo, flutiacet, norflurazón, piridato;
 Piridinas: aminopiridid, clopiralid, diflufenicán, ditiopir, fluridona, fluroxipir, picloram, picolinafeno, tiazopir; Sulfonil ureas: amidosulfurón, azimsulfurón, bensulfurón, clorimurón-etilo, clorsulfurón, cinosulfurón, ciclosulfamurón, etoxisulfurón, flazasulfurón, flucetosulfurón, flupirsulfurón, foramsulfurón, halosulfurón, imazosulfurón, yodosulfurón, mesosulfurón, metazosulfurón, metsulfurón-metilo, nicosulfurón, oxasulfurón, primisulfurón, prosulfurón, 20 pirazosulfurón, rimsulfurón, sulfometurón, sulfosulfurón, tifensulfurón, triasulfurón, tribenurón, trifloxisulfurón, triflusulfurón, tritosulfurón, 1-((2-cloro-6-propil-imidazo[1,2-b]piridazin-3-il)sulfonil)-3-(4,6-dimetoxi-pirimidin-2-il)urea;
 Triazinas: ametrina, atrazina, cianazina, dimetametrina, etiozina, hexazinona, metamitrón, metribuzina, prometrina, simazina, terbutilazina, terbutrina, triaziflam;
 25 Ureas: clorotolurón, daimurón, diurón, fluometurón, isoproturón, linurón, metabenzotiazurón, tebutiurón;
 Otros inhibidores de la acetolactato sintasa: bispiribac-sodio, cloransulam-metilo, diclosulam, florasulam, flucarbazona, flumetsulam, metosulam, orto-sulfamurón, penoxsulam, propoxi carbazona, piribambenz-propilo, piribenzoxim, pirifitalid, piriminobac-metilo, pirimisulfano, piritiobac, piroxasulfona, piroxsulam;
 30 Otros: amicarbazona, aminotriazol, anilofós, beflubutamid, benazolina, bencarbazona, benfluresato, benzofenap, bentazona, benzobiciclón, biciclopirona, bromacilo, bromobutida, butafenacilo, butamifós, cafenstrol, carfentrazona, cinidon-etilo, clortal, cinmetilina, clomazona, cumilurón, cipsulfamida, dicamba, difenzoquat, diflufenopir, *Drechslera monoceras*, endotal, etofumesato, etobenzanid, fenoxasulfona, fentrazamida, flumiclorac-pentilo, flumioxazina, flupoxam, flurocloridona, flurtamona, indanofán, isoxabén, isoxaflutol, lenacilo, propanilo, propizamida, quinclorac, quinmerac, mesotriona, ácido metilo arsénico, naptalam, oxadiargilo, oxadiazón, oxaziclomefona, 35 pentoxazona, pinoxadén, piraclonilo, piraflufen-etilo, pirasulfotol, pirazoxifeno, pirazolinato, quinoclamina, saflufenacilo, sulcotriona, sulfentrazona, terbacilo, tefuriltriona, tembotriona, tiencarbazona, topramezona, éster etílico del ácido (3-[2-cloro-4-fluoro-5-(3-metil-2,6-dioxo-4-trifluorometil-5 3,6-dihidro-2Hpirimidin-1-il)-fenoxi]-piridin-2-iloxi)-acético, éster metílico del ácido 6-amino-5-cloro-2-ciclopropil-pirimidina-4-carboxílico, 6-cloro-3-(2-ciclopropil-6-metilfenoxi)-piridazina-4-ol, ácido 4-amino-3-cloro-6-(4-clorofenil)-5-fluoro-piridin-2-carboxílico, éster metílico del ácido 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxi-fenil)-piridin-2-carboxílico y éster metílico del ácido 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-3-dimetilamino-2-fluorofenil)-piridin-2-carboxílico.

O) Insecticidas

- Organo(tio)fosfatos: acefato, azametifós, azinfós-metilo, clorpirifós, clorpirifos-metilo, clorfenvifós, diazinón, diclorvós, dicrotofós, dimetoato, disulfotón, etión, fenitrotión, fentión, isoxatión, malatión, metamidofós, metidatión, 45 metilparatión, mevinfós, monocrotofós, oxidemetón-metilo, paraoxón, paratión, fentoato, fosalona, fosmet, fosfamidón, forato, foxim, pirimifós-metilo, profenofós, protiofós, sulprofós, tetraclorvifós, terbufós, triazofós, triclorfón;
 Carbamatos: alanicarb, aldicarb, bendiocarb, benfuracarb, carbarilo, carbofurano, carbosulfán, fenoxicarb, furatiocarb, metiocarb, metomilo, oxamilo, pirimicarb, propoxur, tiodicarb, triazamato;
 50 Piretroides: aletrina, bifentrina, ciflutrina, cihalotriona, cifenotriona, cipermetrina, alfacipermetrina, beta-cipermetrina, zeta-cipermetrina, deltametrina, esfenvalerato, etofenprox, fenpropatrina, fenvalerato, imiprotrina, lambda-cihalotriona, permetrina, praletrina, piretrina I y II, resmetrina, silafluofeno, tau-fluvalinato, teflutrina, tetrametrina, tralometrina, transflutrina, proflutrina, dimeflutrina;
 Reguladores de crecimiento de insectos: a) inhibidores de la síntesis de quitina: benzoilureas: clorfluazurón, 55 ciramazina, diflubenzurón, flucicloxurón, flufenoxurón, hexaflumurón, lufenurón, novalurón, teflubenzurón, triflumurón; buprofezina, diofenolan, hexitiazox, etoxazol, clofentazina; b) antagonistas de la ecdisona: halofenozida, metoxifenozida, tebufenozida, azadiractina; c) juvenoides: piriproxifeno, metopreno, fenoxicarb; d) inhibidoras de la biosíntesis de lípidos: espirodiclofeno, espiromesifeno, espirotetramat;
 Compuestos agonistas/antagonistas del receptor nicotínico: clotianidina, dinotefurano, flupiradifurona, imidacloprid, 60 tiametoxam, nitenpiram, acetamiprid, tiacloprid, 1-(2-cloro-tiazol-5-ilmetil)-2-nitrimino-3,5-dimetil-[1,3,5]triazinano; compuestos antagonistas de GABA: endosulfano, etiprol, fipronilo, vaniliprol, pirafluprol, piriiprol, 5-amino-1-(2,6-dicloro-4-metil-fenil)-4-sulfinaoil-1H-pirazol-3-carbotioicacidamida; Insecticidas macrocíclicos de lactona: abamectina, emamectina, milbemectina, lepimectina, espinosad, espinotoram;

Acaricidas inhibidores del transporte electrónico mitocondrial (METI) I: fenazaquina, piridabén, tebufenpirad, tolfenpirad, flufenerim;

Compuestos METI II y III: acequinocilo, fluaciprim, hidrametilnón;

Desacopladores: clorfenapir;

5 Inhibidores de fosforilación oxidativa: cihexatina, diafentiurón, óxido de fenbutatina, propargita;

Compuestos disruptores de la muda: criomazina;

Inhibidores de oxidasa de función mixta: butóxido de piperonilo;

Bloqueantes de los canales de sodio: indoxacarb, metaflumizona;

10 Otros: benclotiaz, bifenazato, cartap, flonicamid, piridalilo, pimetrozina, azufre, tiociclam, flubendiamida, clorantraniliprol, ciazipir (HGW86), cienopirafeno, flupirazofós, ciflumetofeno, amidoflumet, imiciáfós, bistriflurón, dinotefurano y pirifluquinazona.

Los pesticidas en la lista anterior que comprenden grupos A-O que tienen una solubilidad en agua de menos de 10 g/l son solo de referencia. En el proceso de la invención, se usa un principio activo pesticida hidrosoluble que tiene una solubilidad en agua de al menos 10 g/l.

15 El principio activo pesticida preferido es el dinotefurano. En algunas realizaciones, un principio activo pesticida preferido será un principio activo pesticida que sea soluble, sustancial o totalmente, en el tensioactivo no iónico fundido que se describe a continuación. El principio activo pesticida puede estar presente en los gránulos de pesticida extruidos preparados de acuerdo con el proceso de la presente invención en una cantidad de aproximadamente el 1 % en peso a aproximadamente el 25 % en peso, incluyendo de aproximadamente el 5 % en peso a aproximadamente el 25 % en peso, incluyendo de aproximadamente el 10 % en peso a aproximadamente el 25 % en peso, incluyendo de aproximadamente el 10 % en peso a aproximadamente el 20 % en peso, incluyendo de aproximadamente el 15 % en peso a aproximadamente el 20 % en peso. En una realización específica, el principio activo pesticida puede estar presente en los gránulos de pesticida extruidos preparados de acuerdo con el proceso de la presente invención en una cantidad de aproximadamente el 20 % en peso. En otras realizaciones específicas, el principio activo pesticida puede estar presente en una cantidad de aproximadamente el 1 % en peso a aproximadamente el 50 % en peso, incluyendo de aproximadamente el 10 % en peso a aproximadamente el 50 % en peso.

Tensioactivo no iónico

30 Los gránulos de pesticida extruidos preparados de acuerdo con el proceso de la presente invención de la presente divulgación incluyen adicionalmente al menos un tensioactivo no iónico, que actúa como lubricante durante el proceso de extrusión que se describe en el presente documento y se hincha cuando se humedece. El tensioactivo no iónico es de manera deseable un tensioactivo de polialcoxilato anfífilo no iónico sin grupos iónicos que tiene un punto de fusión de 55 °C o más. El polialcoxilato es anfífilo, lo que por lo general significa que tiene propiedades tensioactivas y disminuye la tensión superficial del agua. Por lo general, el polialcoxilato puede obtenerse mediante alcoxilación usando alquilenóxidos, tales como óxido de alquileo C2-C6, preferentemente óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno. Son ejemplos de polialcoxilatos adecuados polímeros de bloque o compuestos tales como alcoholes, alquilfenoles, aminas, amidas, arilfenoles, ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos que se han alcoxilado con de 1 a 50 equivalentes.

40 El tensioactivo no iónico puede tener un punto de fusión de al menos 35 °C, preferentemente al menos 43 °C, más preferentemente al menos 48 °C y, en particular, al menos 50 °C y, en particular, al menos 55 °C.

El tensioactivo no iónico por lo general es sustancialmente soluble en agua a 20 °C. De manera deseable, la solubilidad en agua del tensioactivo no iónico es de al menos el 3 % en peso, más preferentemente de al menos el 7 % en peso y, en particular, al menos el 10 % en peso.

45 El peso molecular del tensioactivo no iónico está normalmente en el intervalo de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 50.000 Daltons, de manera deseable de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 35.000 Daltons y de manera deseable de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 20.000 Daltons. En una realización particular, el peso molecular del tensioactivo no iónico es de aproximadamente 14.000 Daltons a aproximadamente 15.000 Daltons.

50 El tensioactivo no iónico es de manera deseable un polímero de bloque, que puede contener un bloque hidrófilo y un bloque hidrófobo. Los polímeros de bloque adecuados son polímeros de bloque del tipo A-B o A-B-A que comprenden bloques de óxido de polietileno y óxido de polipropileno, o del tipo A-B-C que comprende alcohol, óxido de polietileno y óxido de polipropileno. De manera deseable, el tensioactivo no iónico es un polímero de bloque que comprende al menos un bloque de polietoxilato y al menos un bloque de poli-alcoxilato C3-C5 (por ejemplo, polipropoxilato o polibutoxilato). En particular, el tensioactivo no iónico puede ser un polímero de tribloque de tipo A-B-A que comprende un bloque de tipo A de polietoxilato y un bloque de poli-alcoxilato C3-C5 (preferentemente polipropoxilato) de tipo B.

Un tensioactivo no iónico particularmente preferido para su uso en los gránulos de pesticida extruidos preparados de acuerdo con el proceso de la presente invención de la presente divulgación es Pluronic F127 (BASF Alemania).

5 El tensioactivo no iónico puede estar presente en los gránulos de pesticida extruidos preparados de acuerdo con el proceso de la presente invención en una cantidad de aproximadamente el 5 % en peso a aproximadamente el 20 % en peso, incluyendo de aproximadamente el 5 % en peso a aproximadamente el 10 % en peso, incluyendo de aproximadamente el 7 % en peso a aproximadamente el 10 % en peso.

En algunas realizaciones deseables, la relación en peso de tensioactivo no iónico con respecto al principio activo pesticida es de aproximadamente 1:1.

Vehículo sólido

10 Los gránulos de pesticida extruidos preparados de acuerdo con el proceso de la presente invención de la presente divulgación incluyen uno o más vehículos sólidos. Algunos vehículos o cargas sólidos adecuados son tierras minerales, por ejemplo, silicatos, geles de sílice, talco, caolines, caliza, cal, creta, arcillas, dolomita, tierra de diatomeas, bentonita, sulfato de calcio, sulfato de magnesio, óxido de magnesio; polisacáridos, por ejemplo, celulosa, metilcelulosa, almidón; fertilizantes, por ejemplo, sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio; productos de origen vegetal, por ejemplo, harina de cereales, harina de corteza de árbol, harina de madera, harina de cáscara de nuez; azúcares, por ejemplo, mono o disacáridos y mezclas de los mismos. Algunos vehículos sólidos
15 útiles son mono o disacáridos, polisacáridos y mezclas de los mismos.

20 Un vehículo sólido particularmente adecuado y deseable es la urea, que opcionalmente puede estar en forma de polvo de urea o perlas de urea (disponibles en el mercado en Cole-Parmer o Acros Organics). La urea es altamente soluble en agua y se enfría tras la disolución en agua para mejorar la solubilidad global de los componentes a través de su interacción con el tensioactivo no iónico descrito anteriormente. En muchas realizaciones, la urea tendrá un tamaño de partícula menor o igual a una malla 60 o incluso una malla 50 mallas o incluso una malla 40 o incluso una malla 30.

25 El material de vehículo y, en muchas realizaciones deseables, el material de material de vehículo de urea, está generalmente presente en los gránulos de pesticida extruidos preparados de acuerdo con el proceso de la presente invención en una cantidad de al menos el 50 % en peso, incluyendo al menos el 60 % en peso, incluyendo al menos el 70 % en peso, incluyendo al menos el 80 % en peso. En algunas realizaciones, el material de vehículo de urea puede estar presente en los gránulos de pesticida extruidos preparados de acuerdo con el proceso de la presente invención en una cantidad de aproximadamente el 50 % en peso a aproximadamente el 95 % en peso, incluyendo
30 de aproximadamente el 70 % en peso a aproximadamente el 90 % en peso, incluyendo de aproximadamente el 70 % en peso a aproximadamente el 80 % en peso e incluyendo aproximadamente el 80 % en peso. En algunas otras realizaciones, el material de vehículo de urea puede estar presente en los gránulos de pesticida extruidos preparados de acuerdo con el proceso de la presente invención en una cantidad de aproximadamente el 40 % en peso a aproximadamente el 80 % en peso.

Disolvente

35 Los gránulos de pesticida extruidos preparados de acuerdo con el proceso de la presente invención de la presente divulgación generalmente incluyen una pequeña cantidad de disolvente que se utiliza durante el proceso de extrusión. Generalmente, la gran mayoría del disolvente utilizado en el proceso de extrusión se retira en la etapa de secado de los gránulos; sin embargo, generalmente no es posible o siempre deseable retirar totalmente todo el disolvente y, por tanto, los gránulos secos contendrán una pequeña traza de disolvente en muchas realizaciones.
40

45 Son disolventes y vehículos líquidos adecuados para su uso en los procesos de extrusión que se describen en el presente documento el agua y disolventes orgánicos, tales como fracciones de aceite mineral de punto de ebullición medio a alto, por ejemplo, queroseno, gasóleo; aceites de origen vegetal o animal; hidrocarburos alifático, cíclicos y aromáticos, por ejemplo tolueno, parafina, tetrahidronaftaleno, naftalenos alquilados; alcoholes, por ejemplo, etanol, propanol, butanol, alcohol bencílico, ciclohexanol; glicoles; DMSO; cetonas, por ejemplo, ciclohexanona; ésteres, por ejemplo, lactatos, carbonatos, ésteres de ácidos grasos, 15 gamma-butirolactona; ácidos grasos; fosfonatos; aminas; amidas, por ejemplo, N-metilpirrolidona, dimetilamidas de ácidos grasos; y mezclas de los mismos. Un disolvente particularmente adecuado y deseable es el agua. Cuando se usa agua como disolvente, el gránulo de pesticida extruido resultante no tiene compuestos orgánicos, sustancialmente o en absoluto.

50 Normalmente, los gránulos de pesticida extruidos secos preparados de acuerdo con el proceso de la presente invención incluirán hasta el 5 % en peso de disolventes y vehículos líquidos (por ejemplo, agua), de manera deseable hasta el 3 % en peso y, en particular, hasta el 1 % en peso. En algunas realizaciones, los gránulos de pesticida extruidos preparados de acuerdo con el proceso de la presente invención incluirán menos del 0,8 % en peso, incluyendo menos del 0,5 % en peso, incluyendo menos del 0,2 % en peso de disolvente (agua).

Componentes/auxiliares opcionales

- Los gránulos de pesticida extruidos preparados de acuerdo con el proceso de la presente invención pueden comprender opcionalmente otros componentes o auxiliares para facilitar las características de fabricación o procesamiento de los gránulos, o mejorar de otro modo una o más propiedades de los mismos. Algunos auxiliares adecuados son tensioactivos, dispersantes, emulsionantes, humectantes, adyuvantes, solubilizantes, potenciadores de la penetración, coloides protectores, agentes de adhesión, espesantes, humectantes, repelentes, atrayentes, estimulantes de la alimentación, compatibilizadores, bactericidas, agentes anticongelantes, agentes antiespumantes, colorantes, adherentes, efervescentes y aglutinantes adicionales.
- La efervescencia adecuada es una combinación de un hidrogenocarbonato y un ácido orgánico, tal como una combinación de ácido cítrico e hidrogenocarbonato de potasio. Los ejemplos del hidrogenocarbonato incluyen hidrogenocarbonato de sodio, hidrogenocarbonato de potasio e hidrogenocarbonato de amonio. Los ejemplos del ácido orgánico incluyen ácido cítrico, ácido succínico, ácido málico, ácido láctico, ácido tartárico, ácido fumárico y ácido maleico. El ácido orgánico se usa preferentemente en una cantidad del 0,5 por ciento en peso al 20 por ciento en peso y, en particular, del 1 por ciento en peso al 10 por ciento en peso basándose en el peso total. El ácido orgánico puede usarse solo o como una mezcla de dos o más de ellos. El carbonato de hidrógeno puede usarse preferentemente en una cantidad de 0,25 veces a 2 veces en relación molar de la cantidad del ácido orgánico.
- Son tensioactivos adecuados los compuestos tensioactivos, tales como tensioactivos aniónicos, catiónico, no iónicos y anfóteros, polielectrolitos y mezclas de los mismos. Son tensioactivos preferidos los tensioactivos aniónicos. Dichos tensioactivos pueden usarse como emulsionantes, dispersantes, solubilizantes, humectantes, potenciadores de la penetración, coloides protectores o adyuvantes. Se enumeran ejemplos de tensioactivos en *McCutcheon's Vol. 1: Emulsifiers & Detergents*, McCutcheon's Directories, Glen Rock, EE.UU., 2008 (Ed. Internacional o Ed. Norteamericana).
- Son tensioactivos aniónicos adecuados las sales alcalinas, alcalinotérricas o de amonio de sulfonatos, sulfatos, fosfatos, carboxilatos y mezclas de las mismas. Son ejemplos de sulfonatos los alquilarilsulfonatos, difenilsulfonatos, sulfonatos de alfa-olefina, sulfonatos de lignina, sulfonatos de ácidos grasos y aceites, sulfonatos de alquifenoles etoxilados, sulfonatos de arifenoles alcoxilados, sulfonatos de naftalenos condensados, sulfonatos de dodecil y tridecibencenos, sulfonatos de naftalenos y alquilnaftalenos, sulfosuccinatos o sulfosuccinamatos. Son ejemplos de sulfatos los sulfatos de ácidos grasos y aceites, de alquifenoles etoxilados, de alcoholes, de alcoholes etoxilados o de ésteres de ácidos grasos. Son ejemplos de fosfatos los ésteres de fosfato. Son ejemplos de carboxilatos los carboxilatos de alquilo y el alcohol carboxilado o los etoxilatos de alquil-fenol.
- Son tensioactivos no iónicos adecuados los alcoxilatos, amidas de ácidos grasos N-sustituidas, óxidos de amina, ésteres, tensioactivos a base de azúcar, tensioactivos poliméricos y mezclas de los mismos. Son ejemplos de alcoxilatos los compuestos tales como alcoholes, alquifenoles, aminas, amidas, arifenoles, ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos que se han alcoxilado con de 1 a 50 equivalentes. Puede emplearse óxido de etileno y/u óxido de propileno para la alcoxilación, preferentemente óxido de etileno. Son ejemplos de amidas de ácidos grasos N-sustituidas las glucamidas de ácidos grasos o las alcanolamidas de ácidos grasos. Son ejemplos de ésteres no ésteres de ácidos grasos, los ésteres de glicerol o los monoglicéridos. Son ejemplos de tensioactivos a base de azúcar los sorbitanos, sorbitanos etoxilados, ésteres de sacarosa y glucosa o poliglucósidos de alquilo. Son ejemplos de tensioactivos poliméricos los homo o copolímeros de vinilpirrolidona, los vinilalcoholes o el acetato de vinilo.
- Son tensioactivos catiónicos adecuados los tensioactivos cuaternarios, por ejemplo, los compuestos de amonio cuaternario con uno o dos grupos hidrófobos o las sales de aminas primarias de cadena larga. Son tensioactivos anfóteros adecuados las alquil betaínas y las imidazolininas. Son polielectrolitos adecuados los poliácidos o polibases. Son ejemplos de poliácidos las sales alcalinas de ácido poliacrílico o polímeros de peine de poliácidos. Son ejemplos de polibases las polivinilaminas o las polietilenaminas.
- Son adyuvantes adecuados los compuestos que tienen una actividad plaguicida insignificante o incluso nula y que mejoran el rendimiento biológico del compuesto I sobre la diana. Son ejemplos los tensioactivos, los aceites minerales o vegetales y otros auxiliares. Se enumeran ejemplos adicionales en Knowles, *Adjuvants and additives*, *Agrow Reports DS256*, T&F Informa UK, 2006, capítulo 5.
- Son adyuvantes preferidos los tensioactivos no iónicos seleccionados entre alcoxilatos. Son ejemplos de alcoxilatos los compuestos tales como alcoholes, alquifenoles, aminas, amidas, arifenoles, ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos que se han alcoxilado con de 1 a 50 equivalentes. Puede emplearse óxido de etileno y/u óxido de propileno para la alcoxilación, preferentemente óxido de etileno. Son adyuvantes más preferidos los alcanoles C6-C20 alifáticos, lineales o ramificados, que se han alcoxilado con óxido de etileno y opcionalmente con óxido de propileno.
- Son espesantes adecuados los polisacáridos (por ejemplo, goma de xantano, carboximetilcelulosa), arcillas

anorgánicas (orgánicamente modificadas o no modificadas), espesantes de policarboxilato y silicatos.

Son bactericidas adecuados el bronopol y los derivados de isotiazolinona tales como alquilisotiazolinonas y benzisotiazolinonas.

Son agentes anticongelantes adecuados el etilenglicol, el propilenglicol, la urea y la glicerina.

- 5 Son agentes antiespumantes adecuados las siliconas, los alcoholes de cadena larga y las sales de ácidos grasos.

Fabricación de gránulos de plaguicidas extruidos preparados de acuerdo con el proceso de la presente invención

10 Los gránulos de plaguicidas extruidos preparados de acuerdo con el proceso de la presente invención que se describen en el presente documento y capaces de formar una casi microemulsión tras la introducción en agua y la agitación suave, pueden fabricarse usando un aparato de extrusión convencional de baja presión, incluyendo una extrusora de cúpula de baja presión. En algunas realizaciones, también pueden utilizarse extrusoras de alta presión dentro del alcance de la presente divulgación para producir gránulos de pesticida extruidos adecuados preparados de acuerdo con el proceso de la presente invención.

15 En realizaciones de la presente divulgación donde se utiliza al menos un agente activo pesticida sustancialmente insoluble en agua (o una combinación de al menos un agente activo pesticida sustancialmente insoluble en agua y un agente activo pesticida sustancialmente hidrosoluble), para preparar una mezcla extruible para la extrusión y el posterior secado, el tensioactivo o tensioactivos pueden fundirse primero a temperatura elevada para proporcionar una composición tensioactiva fundida. Una temperatura adecuada puede ser, por ejemplo, aproximadamente 90 °C. En el tensioactivo fundido se añade el principio activo pesticida o ingrediente activo pesticida. El principio activo pesticida (o principios activos, si hay más de uno) se mezcla en el tensioactivo fundido hasta que el principio activo pesticida se disuelve en el tensioactivo y se obtiene una mezcla sustancialmente homogénea.

20 Una vez que se obtiene una mezcla sustancialmente homogénea del tensioactivo fundido y el principio activo pesticida, el material de vehículo (de manera deseable urea en forma de urea en polvo o de perlas de urea en muchas realizaciones) se mezcla para preparar una mezcla sustancialmente homogénea. Una vez que se completa esto, se añade la cantidad deseada de agua y la mezcla resultante se mezcla y se amasa minuciosamente. Generalmente, de aproximadamente 4 gramos a aproximadamente 10 gramos, incluyendo de aproximadamente 4 gramos a aproximadamente 8 gramos y, de manera deseable, se añaden aproximadamente 6 gramos de agua por cada 100 gramos de tensioactivo no iónico, principio activo pesticida y material de vehículo (urea), para conseguir el contenido de humedad deseado para la extrusión de la mezcla. Esta cantidad de agua produce un polvo húmedo que después puede extruirse adecuadamente a través de una extrusora de cúpula de baja presión usando, por ejemplo, un tamaño de malla de cúpula de aproximadamente 0,5 mm a aproximadamente 1,5 mm, incluyendo aproximadamente 1,0 mm, dependiendo del tamaño de gránulo deseado. La temperatura de la extrusora puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 15,6 °C (60 °F) a aproximadamente 37,8 °C (100 °F), incluyendo aproximadamente 26,7 °C (80 °F). Después, los gránulos resultantes pueden secarse usando medios convencionales para producir los gránulos de pesticida extruidos preparados de acuerdo con el proceso de la presente invención que tienen una alta solubilidad en agua debido a la formación de una casi microemulsión.

25 En realizaciones de acuerdo con la invención donde se utiliza un agente activo pesticida hidrosoluble con una solubilidad en agua de al menos 10 g/l, para preparar una mezcla extruible para la extrusión y el posterior secado, el material de vehículo urea (de manera deseable urea en forma urea en polvo o perlas de urea en muchas realizaciones) se mezcla en primer lugar con agua como disolvente y se deja que el disolvente humedezca y disuelva parcialmente el material de vehículo. Es deseable que el disolvente humedezca totalmente el material de vehículo para la formación eficiente de gránulos. El material de vehículo (urea) se humedece totalmente en la formulación cuando la temperatura deja de caer y comienza a calentarse. Es deseable una mezcla homogénea. En muchas realizaciones, la cantidad de agua estará entre aproximadamente el 3 % y aproximadamente el 5 % del peso total de todos los componentes utilizados para formular los gránulos extruidos, ya que la urea se disuelve hasta aproximadamente el 150 % (en peso) en agua. Una vez que el material de vehículo se ha humedecido totalmente con el disolvente, el agente activo pesticida sustancialmente hidrosoluble se mezcla para preparar una mezcla sustancialmente homogénea. Al agente activo pesticida sustancialmente hidrosoluble se le eliminarán los grumos y se dispersará en la mezcla de material de vehículo/disolvente a medida que se disuelve ligeramente. Después de mezclar homogéneamente, se añade un tensioactivo o tensioactivos para gelificar el ligero exceso de disolvente y evitar una formación de "masa rígida" para preparar de manera deseable un polvo húmedo o una torta húmeda que fluya fácilmente. El tensioactivo o tensioactivos también actúan como lubricante para la extrusión.

30 Después, este polvo húmedo o torta húmeda fluida puede extruirse adecuadamente a través de una extrusora de cúpula de baja presión como se ha descrito anteriormente. La energía de extrusión aplicada al polvo húmedo da como resultado ligeramente más disolución de urea, que modera la temperatura enfriando ligeramente, lo que ayuda

a mantener la temperatura estable. Después de la extrusión, el ligero exceso de urea en la solución comienza a recristalizarse liberando de este modo calor. Después, los gránulos extruidos se calientan y pueden secarse al intervalo del 3 % (en peso) al 4 % (en peso). Después, los gránulos resultantes pueden secarse adicionalmente usando medios convencionales para producir los gránulos de pesticida extruidos preparados de acuerdo con el proceso de la presente invención que tienen una alta solubilidad en agua debido a la formación de una casi microemulsión.

Estos gránulos de pesticida extruidos secos preparados de acuerdo con el proceso de la presente invención pueden usarse para preparar una mezcla acuosa en tanque, en el que se forma un pesticida en casi microemulsión en donde el tamaño de partícula es generalmente inferior a 1,0 micrómetro, introduciendo los gránulos extruidos en agua y aplicando agitación suave. En muchas realizaciones, el tamaño de partícula será inferior a 0,8 micrómetros o incluso inferior a 0,7 micrómetros, o incluso inferior a 0,5 micrómetros.

Los gránulos de pesticida extruidos secos preparados de acuerdo con el proceso de la presente invención pueden introducirse en agua para preparar la mezcla acuosa en el tanque de manera que la mezcla resultante en el tanque de casi microemulsión tenga un nivel de concentración de agente activo pesticida total de aproximadamente el 0,1 % (por peso) a aproximadamente el 1 % (en peso), incluyendo aproximadamente el 0,5 % (en peso). En otras realizaciones, la mezcla de tanque de casi microemulsión puede tener una concentración total de agente activo pesticida de al menos el 0,05 % (en peso), incluyendo al menos el 0,06 % (en peso), incluyendo al menos el 0,07 % (en peso), incluyendo al menos el 0,08 % (en peso). La concentración exacta de agente activo pesticida total, así como el número de diferentes agentes activos pesticidas presente (de gránulos extruidos incluyendo diferentes agentes activos pesticidas), pueden diferir de acuerdo con el uso deseado de la formación acuosa.

La mezcla de los gránulos de pesticida extruidos preparados de acuerdo con el proceso de la presente invención y agua puede hacerse directamente en un aparato de pulverización que contiene un tanque o múltiples tanques. La mezcla puede realizarse a una temperatura de aproximadamente 5 °C a aproximadamente 50 °C, de manera deseable de aproximadamente 10 °C a aproximadamente 30 °C. La mezcla puede hacerse añadiendo la composición sólida al agua ya presente en un tanque y agitando.

Los métodos de la presente divulgación incluyen adicionalmente métodos para controlar hongos fitopatógenos y/o el crecimiento de plantas no deseado y/o el ataque no deseado por insectos o ácaros y/o para regular el crecimiento de plantas, donde a los gránulos de pesticida extruidos obtenidos mediante los métodos que se describen en el presente documento se les permite actuar sobre las plagas particulares, su hábitat o las plantas que han de protegerse de la plaga particular, el suelo y/o las plantas no deseadas y/o las plantas útiles y/o su hábitat.

Un usuario puede aplicar los gránulos de pesticida extruidos preparados de acuerdo con el proceso de la presente invención, después de preparar una mezcla acuosa en tanque, por lo general desde un dispositivo de predosificación, una mochila pulverizadora, un tanque pulverizador, un avión pulverizador o un sistema de riego. En algunas realizaciones, la composición agroquímica se compone de agua, tampón y/o auxiliares adicionales a la concentración de aplicación deseada y se obtiene la composición de pulverización lista para usar.

Cuando se emplea en la protección de cultivos, la tasa de aplicación de la cantidad de pesticidas es de 0,001 a 2 kg por ha, preferentemente de 0,005 a 2 kg por ha, especialmente preferentemente de 0,05 a 0,9 kg por ha y, en particular, de 0,1 a 0,75 kg por ha, dependiendo de la naturaleza del efecto deseado. En el tratamiento de los materiales de propagación vegetal tales como semillas, por ejemplo, mediante empolvado, recubrimiento o maceración de la semilla, generalmente se necesitan cantidades de sustancia activa de 0,1 a 1000 g, preferentemente de 1 a 1000 g, más preferentemente de 1 a 100 g y, mucho más preferentemente, de 5 a 100 g, por 100 kg de material de propagación vegetal (preferentemente semillas). Cuando se usa en la protección de materiales o productos almacenados, la cantidad de sustancia activa aplicada depende del tipo de área de aplicación y del efecto deseado. Las cantidades habitualmente aplicadas en la protección de materiales son de 0,001 g a 2 kg, preferentemente de 0,005 g a 1 kg, de sustancia activa por metro cúbico de material tratado.

Pueden añadirse diversos tipos de aceites, humectantes, adyuvantes, fertilizantes o micronutrientes y pesticidas adicionales (por ejemplo, herbicidas, insecticidas, fungicidas, reguladores del crecimiento, protectores) a la emulsión en forma de una premezcla u opcionalmente solo poco antes del uso (mezcla de tanque). Estos agentes pueden mezclarse con las composiciones de acuerdo con la divulgación en una relación de peso de 1:100 a 100:1, preferentemente de 1:10 a 10:1.

El usuario aplica la composición de acuerdo con la divulgación por lo general desde un dispositivo de predosificación, una mochila pulverizadora, un tanque pulverizador, un avión pulverizador o un sistema de riego. Por lo general, la composición agroquímica se compone de agua, tampón y/o auxiliares adicionales a la concentración de aplicación deseada y, por tanto, se obtiene el licor de pulverización listo para usar o la composición agroquímica de acuerdo con la divulgación. Por lo general, se aplican de 20 a 2000 litros, preferentemente de 50 a 400 litros, del licor de pulverización listo para usar por hectárea de área agrícola útil.

Las presentes realizaciones han de considerarse en todos los aspectos como ilustrativas y no restrictivas y que todos los cambios y equivalentes también entran dentro de la descripción de la presente divulgación. Los siguientes ejemplos no limitantes ilustrarán adicionalmente las composiciones de pesticida extruidas y los métodos de la presente divulgación.

5 Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran realizaciones y/o características específicas de los gránulos de pesticida extruidos. Los ejemplos se proporcionan con fines ilustrativos. Además de los componentes específicos que se exponen en los Ejemplos, cada gránulo de pesticida extruido seco descrito incluía una pequeña cantidad de agua residual, normalmente menos del 2 % en peso y más normalmente menos del 1 % en peso.

10 Ejemplo 1 (no de acuerdo con la invención)

En este ejemplo, se prepararon gránulos de pesticida extruidos que incluían un agente activo pesticida adecuados para preparar una casi microemulsión en agua.

Se fundieron 20,00 gramos de tensioactivo no iónico Pluronic F-127 a 90 °C para preparar un tensioactivo fundido. A este tensioactivo fundido se le añadieron 20,06 gramos de alfa-cipermetrina y la mezcla resultante se agitó para proporcionar una mezcla sustancialmente homogénea de principio activo pesticida y tensioactivo. A esta mezcla sustancialmente homogénea se le añadieron 159,94 gramos de urea (perlas al 98 %) y la mezcla resultante se amasó bien para producir una mezcla sustancialmente homogénea de principio activo pesticida, tensioactivo y urea. A esta mezcla homogénea se le añadieron 12,0 gramos de agua y la mezcla resultante se mezcló bien. Esto produjo una composición extruible en polvo húmedo.

Después, el polvo húmedo se extruyó usando una extrusora de cúpula de baja presión que tenía un tamiz de cúpula de 1 mm a una temperatura de aproximadamente 27,2 °C (81 °F). Los gránulos resultantes se secaron a temperatura ambiente en una placa de vidrio. Los gránulos secos resultantes tenían un peso específico de aproximadamente 0,5 y una forma cilíndrica (aproximadamente 1,2 mm x aproximadamente 3 mm). Los gránulos tenían aproximadamente un 10,03 % en peso de principio activo pesticida, aproximadamente un 10,0 % en peso de tensioactivo no iónico y aproximadamente un 79,97 % en peso de urea. Los gránulos extruidos pueden añadirse directamente al agua con agitación suave para formar una casi microemulsión.

Ejemplo 2 (no de acuerdo con la invención)

En este ejemplo, se prepararon gránulos de pesticida extruidos que incluían dos agentes activos pesticidas adecuados para preparar una casi microemulsión en agua.

Se fundieron 20,00 gramos de tensioactivo no iónico Pluronic F-127 a 80 °C para preparar un tensioactivo fundido. A este tensioactivo fundido se le añadieron 20,24 gramos de alfa-cipermetrina y la mezcla resultante se agitó para proporcionar una mezcla sustancialmente homogénea de principio activo pesticida y tensioactivo. A esta mezcla sustancialmente homogénea se le añadieron 119,31 gramos de urea (perlas al 98 %) y la mezcla resultante se amasó bien hasta que se enfrió para producir una mezcla sustancialmente homogénea de principio activo pesticida, tensioactivo y urea. Esta mezcla homogénea se mezcló uniformemente en 40,44 gramos de dinotefurano. A esta mezcla uniformemente mezclada se le añadieron 6,0 gramos de agua y la mezcla resultante se mezcló bien. Esto produjo una composición extruible en polvo húmedo.

Después, el polvo húmedo se extruyó usando una extrusora de cúpula de baja presión que tenía un tamiz de cúpula de 0,8 mm a una temperatura de aproximadamente 27,2 °C (81 °F). Los gránulos resultantes se secaron a temperatura ambiente en una placa de vidrio. Los gránulos secos resultantes tenían un peso específico de aproximadamente 0,5 y una forma cilíndrica (aproximadamente 1,2 mm x aproximadamente 3 mm). Los gránulos tenían aproximadamente un 10,12 % en peso de alfa cipermetrina, aproximadamente un 10,0 % en peso de tensioactivo no iónico, aproximadamente un 20,22 % en peso de dinotefurano y aproximadamente un 59,65 % en peso de urea. Los gránulos extruidos pueden añadirse directamente al agua con agitación suave para formar una casi microemulsión.

Ejemplo 3 (no de acuerdo con la invención)

En este ejemplo, se prepararon gránulos de pesticida extruidos que incluían un agente activo pesticida adecuados para preparar una casi microemulsión en agua.

Se fundieron 20,00 gramos de tensioactivo no iónico Pluronic F-127 a 80 °C para preparar un tensioactivo fundido. A este tensioactivo fundido se le añadieron 20,53 gramos de clorfenapir y la mezcla resultante se agitó para proporcionar una mezcla sustancialmente homogénea de principio activo pesticida y tensioactivo. A esta mezcla

sustancialmente homogénea se le añadieron 159,47 gramos de urea (perlas al 98 %) y la mezcla resultante se amasó bien para producir una mezcla sustancialmente homogénea de principio activo pesticida, tensioactivo y urea. A esta mezcla homogénea se le añadieron 6,0 gramos de agua y la mezcla resultante se mezcló bien. Esto produjo una composición extruible en polvo húmedo.

- 5 Después, el polvo húmedo se extruyó usando una extrusora de cúpula de baja presión que tenía un tamiz de cúpula de 0,8 mm a una temperatura de aproximadamente 27,2 °C (81 °F). Los gránulos resultantes se secaron a temperatura ambiente en una placa de vidrio. Los gránulos secos resultantes tenían un peso específico de aproximadamente 0,5 y una forma cilíndrica (aproximadamente 1,2 mm x aproximadamente 3 mm). Los gránulos tenían aproximadamente un 10,27 % en peso de principio activo pesticida, aproximadamente un 10,0 % en peso de tensioactivo no iónico y aproximadamente un 79,73 % en peso de urea. Los gránulos extruidos pueden añadirse directamente al agua con agitación suave para formar una casi microemulsión.

Ejemplo 4 (no de acuerdo con la invención)

En este ejemplo, se prepararon gránulos de pesticida extruidos que incluían un agente activo pesticida adecuados para preparar una casi microemulsión en agua.

- 15 Se fundieron 40,00 gramos de tensioactivo no iónico Pluronic F-127 a 80 °C para preparar un tensioactivo fundido. A este tensioactivo fundido se le añadieron 41,67 gramos de permetrina y la mezcla resultante se agitó para proporcionar una mezcla sustancialmente homogénea de principio activo pesticida y tensioactivo. A esta mezcla sustancialmente homogénea se le añadieron 118,33 gramos de urea (perlas al 98 %) y la mezcla resultante se amasó bien para producir una mezcla sustancialmente homogénea de principio activo pesticida, tensioactivo y urea.
- 20 A esta mezcla homogénea se le añadieron 12,0 gramos de agua y la mezcla resultante se mezcló bien. Esto produjo una composición extruible en polvo húmedo.

- Después, el polvo húmedo se extruyó usando una extrusora de cúpula de baja presión que tenía un tamiz de cúpula de 1 mm a una temperatura de aproximadamente 27,2 °C (81 °F). Los gránulos resultantes se secaron a temperatura ambiente en una placa de vidrio. Los gránulos secos resultantes tenían un peso específico de aproximadamente 0,5 y una forma cilíndrica (aproximadamente 1,2 mm x aproximadamente 3 mm). Los gránulos tenían aproximadamente un 20,83 % en peso de principio activo pesticida, aproximadamente un 20,0 % en peso de tensioactivo no iónico y aproximadamente un 59,17 % en peso de urea. Los gránulos extruidos pueden añadirse directamente al agua con agitación suave para formar una casi microemulsión.

Ejemplo 5 (no de acuerdo con la invención)

- 30 En este ejemplo, se prepararon gránulos de pesticida extruidos que incluían un agente activo pesticida adecuados para preparar una casi microemulsión en agua.

- Se fundieron 20,00 gramos de tensioactivo no iónico Pluronic F-127 a 80 °C para preparar un tensioactivo fundido. A este tensioactivo fundido se le añadieron 22,54 gramos de fipronilo y la mezcla resultante se agitó para proporcionar una mezcla sustancialmente homogénea de principio activo pesticida y tensioactivo. A esta mezcla sustancialmente homogénea se le añadieron 157,46 gramos de urea (perlas al 98 %) y la mezcla resultante se amasó bien para producir una mezcla sustancialmente homogénea de principio activo pesticida, tensioactivo y urea. A esta mezcla homogénea se le añadieron 12,0 gramos de agua y la mezcla resultante se mezcló bien. Esto produjo una composición extruible en polvo húmedo.

- 40 Después, el polvo húmedo se extruyó usando una extrusora de cúpula de baja presión que tenía un tamiz de cúpula de 0,8 mm a una temperatura de aproximadamente 27,2 °C (81 °F). Los gránulos resultantes se secaron a temperatura ambiente en una placa de vidrio. Los gránulos secos resultantes tenían un peso específico de aproximadamente 0,5 y una forma cilíndrica (aproximadamente 1,2 mm x aproximadamente 3 mm). Los gránulos tenían aproximadamente un 11,27 % en peso de principio activo pesticida, aproximadamente un 10,0 % en peso de tensioactivo no iónico y aproximadamente un 78,73 % en peso de urea. Los gránulos extruidos pueden añadirse directamente al agua con agitación suave para formar una casi microemulsión.

Ejemplo 6 (no de acuerdo con la invención)

En este ejemplo, se prepararon gránulos de pesticida extruidos que incluían un agente activo pesticida adecuados para preparar una casi microemulsión en agua.

- 50 Se fundieron 10,00 gramos de tensioactivo no iónico Pluronic F-127 a 65 °C para preparar un tensioactivo fundido. A este tensioactivo fundido se le añadieron 10,53 gramos de lambda cihalotrina y la mezcla resultante se agitó para proporcionar una mezcla sustancialmente homogénea de principio activo pesticida y tensioactivo. A esta mezcla sustancialmente homogénea se le añadieron 74,47 gramos de urea (perlas al 98 %) y la mezcla resultante se amasó

bien para producir una mezcla sustancialmente homogénea de principio activo pesticida, tensioactivo y urea. A esta mezcla homogénea se le añadieron 12,0 gramos de agua y la mezcla resultante se mezcló bien. Esto produjo una composición extruible en polvo húmedo.

5 Después, el polvo húmedo se extruyó usando una extrusora de cúpula de baja presión que tenía un tamiz de cúpula de 1,2 mm a una temperatura de aproximadamente 27,2 °C (81 °F). Los gránulos resultantes se secaron a temperatura ambiente en una placa de vidrio. Los gránulos secos resultantes tenían un peso específico de aproximadamente 0,5 y una forma cilíndrica (aproximadamente 1,2 mm x aproximadamente 3 mm). Los gránulos tenían aproximadamente un 10,56 % en peso de principio activo pesticida, aproximadamente un 10,0 % en peso de tensioactivo no iónico y aproximadamente un 79,47 % en peso de urea. Los gránulos extruidos pueden añadirse
10 directamente al agua con agitación suave para formar una casi microemulsión.

Ejemplo 7 (no de acuerdo con la invención)

En este ejemplo, se sometió a ensayo la eficacia biológica residual de gránulos de pesticida extruidos de la presente divulgación y se comparó con la eficacia del insecticida-termiticida Phantom y un control. Específicamente, los gránulos de pesticida extruidos como se prepararon en el Ejemplo 3 y que incluían aproximadamente un 10 % en peso de clorfenapir y los gránulos de pesticida extruidos como se prepararon en el Ejemplo 3 y que incluían aproximadamente un 20 % en peso de clorfenapir se evaluaron y se compararon con el Phantom y el control (el control era no aplicar ningún tratamiento químico).
15

Los pesticidas se sometieron a ensayo contra cucarachas alemanas (*Blattella germanica*), chinches (*Cimex lectularius*), gorgojos de la harina (*Tribolium castaneum*) y grillos domésticos (*Acheta domestica*). Este ensayo fue un ensayo residual en madera contrachapada sin pintar y madera contrachapada pintada (pintura de exterior semibrillante de color blanco Behr). Los insectos se confinaron en las superficies tratadas con diversas cubas dependiendo del insecto. Se usaron cuatro réplicas con diez insectos para cada réplica. Se registraron la caída y la mortalidad con el tiempo, como se muestra en las siguientes Tablas 1-4. Cada formulación de ensayo se diluyó con agua a un nivel de principio activo del 0,5 % en peso y se aplicó con un atomizador DeVibiss ajustado a 689,48 hPa (10 psi) desde 30,48 cm (12 pulgadas) a una tasa de 3,79 l (1 galón) de producto por 92,90 m² (1000 pies cuadrados). Ambos gránulos de pesticida extruidos de la presente divulgación sometidos a ensayo forman una casi microemulsión en agua. Los ensayos se interrumpieron cuando la mortalidad con control fue superior al 20 %.
20
25

Tabla 2
Porcentaje de mortalidad de chinches en el tiempo en días

Producto	Superficie	Día 1 en el tiempo					Día 28 en el tiempo				
		1	2	3	5	7	1	2	3	5	
Phantom SC	Sin pintar	0,0	10,0	10,0	30,7	41,1	3,3	10,0	26,7	--	
Clorfenapir 10 % WMG		16,1	55,2	64,5	71,5	87,3	23,3	33,3	43,3	--	
Clorfenapir 20 % WMG		3,3	33,3	43,3	76,7	83,3	16,7	36,7	50,0	--	
Control		0,0	0,0	3,3	3,3	6,7	0,0	3,3	16,7	33,3	
Phantom SC	Pintado	0,0	6,7	20,0	40,0	53,3	12,9	--	--	--	
Clorfenapir 10 % WMG		30,0	46,7	50,0	83,3	96,7	42,2	--	--	--	
Clorfenapir 20 % WMG		0,0	23,3	33,3	86,7	93,3	24,6	--	--	--	
Control		0,0	0,0	3,3	6,7	16,7	23,3	26,7	--	--	

Tabla 3
Porcentaje de mortalidad de gorgojos de la harina en el tiempo en días

Producto	Superficie	Día 1 en el tiempo				Día 28 en el tiempo			
		1	2	3	5	1	2	3	5
Phantom SC	Sin pintar	33,3	90,0	--	--	83,3	100,0	--	--
Clorfenapir 10 % WMG		58,7	95,8	--	--	96,7	100,0	--	--
Clorfenapir 20 % WMG		83,6	100,0	--	--	93,3	100,0	--	--
Control		0,0	0,0	--	--	0,0	0,0	0,0	--
Phantom SC	Pintado	26,7	90,0	--	--	20,0	93,3	93,3	100,0
Clorfenapir 10 % WMG		12,4	70,9	--	--	50,0	86,7	90,0	100,0
Clorfenapir 20 % WMG		37,0	96,7	--	--	46,7	96,7	96,7	100,0
Control		0,0	0,0	--	--	0,0	0,0	6,7	13,3

Producto	Superficie	Día 1 en el tiempo				Día 28 en el tiempo			
		1	2	3	5	1	2	3	5
Phantom SC	Sin pintar	70,0	90,0	--	--	70,8	95,0	--	--
Clorfenapir 10 % WMG		90,0	100,0	--	--	51,7	90,0	--	--
Clorfenapir 20 % WMG		100,0	100,0	--	--	95,0	100,0	--	--
Control		5,0	20,0	--	--	0,0	10,0	20,0	--
Phantom SC	Pintado	90,0	100,0	--	--	20,0	85,0	85,0	--
Clorfenapir 10 % WMG		91,7	100,0	--	--	90,8	100,0	--	--
Clorfenapir 20 % WMG		90,0	100,0	--	--	39,2	100,0	--	--
Control		0,0	0,0	--	--	9,2	14,2	14,2	19,2

Como se muestra en las Tablas 1-4 anteriores, para las cucarachas todos los tratamientos fueron eficaces (>90 %) en ambas superficies a 1 y 28 días después del tratamiento. Para las chinches, las chinches no se controlaron (no >90 %) mediante Phantom SC. Ambas formulaciones de gránulos de pesticida extruidos de la presente divulgación tuvieron un buen desempeño el día 1 después del tratamiento. Para los gorgojos de la harina, todos los tratamientos funcionaron en ambas superficies el día 1, con la excepción del gránulo de pesticida extruido al 10 % sobre madera pintada; sin embargo, 28 días después del tratamiento, todos los productos funcionaron bien en ambas superficies. Para los grillos domésticos, todos los tratamientos funcionaron en ambas superficies el día 1. El día 30, las formulaciones de gránulos de pesticida extruidos funcionaron bien en ambas superficies, mientras que el Phantom SC funcionó bien en la madera sin pintar y no funcionó bien en la madera pintada.

10 **Ejemplo 8 (no de acuerdo con la invención)**

En este ejemplo, se sometió a ensayo un ensayo de contacto para determinar la eficacia biológica de los gránulos de pesticida extruidos de la presente divulgación y se comparó con la eficacia del insecticida-termiticida Phantom y un control. Específicamente, los gránulos de pesticida extruidos como se prepararon en el Ejemplo 3 y que incluían aproximadamente un 10 % en peso de clorfenapir y los gránulos de pesticida extruidos como se prepararon en el Ejemplo 3 y que incluían aproximadamente un 20 % en peso de clorfenapir se evaluaron y se compararon con el Phantom y el control (el control era no aplicar ningún tratamiento químico).

Los pesticidas se sometieron a ensayo contra cucarachas alemanas (*Blattella germanica*) y chinches (*Cimex lectularius*). Este ensayo era un ensayo de contacto. Los insectos se confinaron en cubas, se trataron y se trasladaron a cubas limpias. Se usaron cuatro réplicas con diez insectos para cada réplica. Se registraron la caída y la mortalidad con el tiempo como se muestra en las Tablas 1-2. Cada formulación de ensayo se diluyó con agua a un nivel de principio activo del 0,25 % o del 0,5 % en peso y se aplicó con un atomizador DeVibiss ajustado a 689,48 hPa (10 psi) desde 30,48 cm (12 pulgadas) a una tasa de 3,79 l (1 galón) de producto por 92,90 m² (1000 pies cuadrados). Ambos gránulos de pesticida extruidos de la presente divulgación sometidos a ensayo forman una casi microemulsión en agua.

Producto	Horas		
	Tasa	4	24
Phantom SC	0,25 %	2,5	100,0
Clorfenapir 10 % WMG	0,25 %	0,0	100,0
Clorfenapir 20 % WMG	0,25 %	0,0	100,0
Phantom SC	0,5 %	7,5	97,5
Clorfenapir 10 % WMG	0,5 %	22,5	100,0
Clorfenapir 20 % WMG	0,5 %	12,5	100,0
Control	--	0,0	0,0

Producto	Tasa	Réplicas	Horas		Días		
			4	24	2	3	5
Phantom SC	0,25 %	3	7,2	17,4	26,8	44,3	68,1
Clorfenapir 10 % WMG	0,25 %	4	0,0	14,1	33,2	54,8	76,4
Clorfenapir 20 % WMG	0,25 %	4	0,0	15,0	27,5	45,0	50,0
Control	--	1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Como se muestra en las Tablas 1-2, para las cucarachas los tres productos fueron eficaces (>90 %) en ambas tasas de dilución 24 horas después del tratamiento. Para las chinches, las chinches no se controlaron (no >90 %) mediante el Phantom o los gránulos de pesticida extruidos. 5 días después del tratamiento, el Phantom y los gránulos de pesticida extruidos al 10 % tuvieron el mejor control.

5 **Ejemplo 9**

En este ejemplo, se prepararon gránulos de pesticida extruidos que incluían un agente activo pesticida sustancialmente hidrosoluble adecuados para preparar una casi microemulsión en agua que contenga agente activo pesticida.

10 Se introdujeron 159,94 gramos de urea (perlas al 98 %) en 10 gramos de agua y después se mezclaron minuciosamente para permitir que el agua humedeciera totalmente la urea. Una vez que se completó la humidificación de la urea, se mezclaron 20,06 gramos de dinotefurano en la mezcla humedecida de agua/urea y se mezclaron minuciosamente. Después de mezclar, se introdujeron 20 gramos de tensioactivo no iónico Pluronic F-127 y se mezclaron minuciosamente para producir una torta húmeda fluida que fuese adecuada para la extrusión.

15 Después, la torta húmeda fluida se extruyó usando una extrusora de cúpula de baja presión que tenía una pantalla de cúpula de 1 mm a una temperatura de aproximadamente 27,2 °C (81 °F). Los gránulos resultantes se secaron a temperatura ambiente en una placa de vidrio. Los gránulos secos resultantes tenían un peso específico de aproximadamente 0,5 y una forma cilíndrica (aproximadamente 1,2 mm x aproximadamente 3 mm). Los gránulos tenían aproximadamente un 10,03 % en peso de principio activo pesticida, aproximadamente un 10,0 % en peso de tensioactivo no iónico y aproximadamente un 79,97 % en peso de urea. Los gránulos extruidos pueden añadirse
20 directamente al agua con agitación suave para formar una solución de pesticida en casi microemulsión.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para preparar un gránulo de pesticida extruido que comprende introducir urea en agua para humedecer la urea, introducir un agente activo pesticida hidrosoluble en la urea humedecida, añadir un tensioactivo no iónico para producir una mezcla húmeda, extruir la mezcla húmeda para formar un extruido y secar el extruido para formar el gránulo de pesticida extruido, en donde el agente activo pesticida hidrosoluble tiene una solubilidad en agua de al menos 10 g/l.
2. El proceso de la reivindicación 1 en donde el agente activo pesticida hidrosoluble es dinotefurano.