

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 805 830**

51 Int. Cl.:

A01N 25/02 (2006.01)

A01N 25/28 (2006.01)

A01N 43/10 (2006.01)

A01N 43/80 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.07.2017 PCT/EP2017/067964**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.02.2018 WO18019629**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.07.2017 E 17737616 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2020 EP 3493672**

54 Título: **Agroformulación de microcápsulas con un codispersante C6-C10 aniónico**

30 Prioridad:

27.07.2016 EP 16181385

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

15.02.2021

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**STEINBRENNER, ULRICH y
VOLLAND, THORSTEN**

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 2 805 830 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

Agroformulación de microcápsulas con un codispersante C6-C10 aniónico

Descripción

5 La presente invención se refiere a una composición acuosa que comprende en la fase acuosa microcápsulas que comprenden una cubierta y un núcleo, en donde el núcleo contiene un pesticida; y un codispersante de fórmula (I)



10 en la que R tiene de 6 a 10 átomos de carbono y es alquilo, arilalquilo o alquilarilo; X es -O-PO₃H₂, -CO₂H, -O-SO₃H, -SO₃H, o sales de los mismos. La invención se refiere además a un método de preparación de la composición sintetizando las microcápsulas en la fase acuosa en presencia del codispersante; y a un método de control de hongos fitopatógenos y/o crecimiento vegetal no deseado y/o ataque de ácaros o insectos no deseado y/o para regular el crecimiento de plantas, en el que se permite que la composición actúe sobre las plagas respectivas, su entorno o las plantas de cultivo que van a protegerse de la plaga respectiva, sobre el suelo y/o sobre plantas no deseadas y/o sobre las plantas de cultivo y/o sobre su entorno. Las realizaciones preferidas de la invención mencionadas a continuación en el presente documento ha de entenderse que son preferidas o bien independientemente entre sí o bien en combinación entre sí.

15 Las agroformulaciones acuosas de microcápsulas pesticidas son productos muy útiles en la protección de cultivos.

Ina Maria *et al.* (Journal of Colloid and Interface Science, 478, 2016, págs. 296-302) dan a conocer la preparación de microcápsulas en presencia de 2-etilhexilsulfato de sodio en agua.

El documento WO 2012/071248 da a conocer suspensiones de microcápsulas herbicidas acuosas.

20 Es un desafío continuo identificar nuevas formulaciones con propiedades mejoradas.

El objeto se solucionó mediante una composición acuosa que comprende en la fase acuosa

- microcápsulas que comprenden una cubierta y un núcleo, en donde el núcleo contiene un pesticida;
- y un codispersante de fórmula (I)



25 en la que

R tiene de 6 a 10 átomos de carbono y es alquilo, arilalquilo o alquilarilo;

X es -O-PO₃H₂, -CO₂H, -O-SO₃H, -SO₃H, o sales de los mismos.

La composición acuosa puede comprender al menos el 15% en peso, preferiblemente al menos el 25% en peso y en particular al menos el 35% en peso agua. La composición es habitualmente un líquido a 20°C.

30 La composición comprende una fase acuosa, que es habitualmente una fase acuosa continua. La composición puede comprender al menos una fase adicional, tal como al menos una fase sólida discontinua (por ejemplo las microcápsulas, o partículas de pesticida suspendidas).

35 La composición comprende en la fase acuosa las microcápsulas y el codispersante. Normalmente, la composición comprende en la fase acuosa continua las microcápsulas en forma de una fase discontinua, tal como microcápsulas suspendidas. Normalmente, la composición comprende en la fase acuosa continua el codispersante en forma disuelta.

El codispersante es habitualmente soluble en agua, por ejemplo a 20°C, hasta al menos 10 g/l, preferiblemente al menos 50 g/l y en particular al menos 100 g/l.

La composición comprende habitualmente de 0,5 a 50 g/l, preferiblemente de 1 a 30 g/l y en particular de 2 a 15 g/l del codispersante.

40 La razón en peso de las microcápsulas con respecto al codispersante está habitualmente en el intervalo de desde 400:1 hasta 20:1, preferiblemente desde 200:1 hasta 40:1 y en particular desde 150:1 hasta 60:1.

R es habitualmente un residuo monovalente. Normalmente, R es un hidrocarburo (es decir, está libre de heteroátomos). El residuo R tiene de 6 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 9 y en particular de 6 a 8 átomos de carbono. Preferiblemente, R está libre de heteroátomos. Preferiblemente, R tiene de 6 a 10 átomos de carbono y es alquilo o alquilarilo. En particular, R tiene de 6 a 10 átomos de carbono y es alquilo.

- Los grupos alquilo pueden ser lineales o ramificados, saturados o insaturados. El grupo alquilo está preferiblemente saturado. El grupo alquilo está preferiblemente ramificado. También son posibles mezclas de diferentes grupos, tales como mezclas de diferentes longitudes de cadena de alquilo, y/o de grupos saturados e insaturados.
- 5 El arilalquilo tiene normalmente una posición monovalente en el resto alquilo. Preferiblemente, el resto arilo en el alquilarilo es fenilo. En particular, el alquilarilo es fenilalquilo.
- El alquilarilo tiene normalmente una posición monovalente en el resto arilo. Preferiblemente, el resto arilo en el alquilarilo es fenilo. En particular, el alquilarilo es alquilfenilo.
- Ejemplos típicos de alquilo son hexilo, heptilo, octilo (por ejemplo 2-etilhexilo), nonilo o decilo lineal o ramificado, o mezcla de los mismos. Cuando R es 2-etilhexilo la fórmula (I) puede corresponder a $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH(Et)CH}_2\text{-X}$.
- 10 Ejemplos típicos de alquilarilo son metilfenilo ($\text{CH}_3\text{-Ph}$), etilfenilo (Et-Ph-), propilfenilo (por ejemplo cumilo) o butilfenilo lineal o ramificado, o mezcla de los mismos. Cuando R es cumilo la fórmula (I) puede corresponder a $(\text{CH}_3)_2\text{CH-Ph-X}$.
- Preferiblemente, R es un alquilo $\text{C}_6\text{-C}_8$ o alquilarilo $\text{C}_8\text{-C}_{10}$.
- Más preferiblemente, R es alquilo C_8 o alquilarilo C_9 lineal o ramificado.
- En particular, R es cumilo o alquilo C_8 ramificado. En otra forma preferida particular R es 2-etilhexilo.
- 15 X es preferiblemente una sal de $\text{-O-PO}_3\text{H}_2$, $\text{-CO}_2\text{H}$, $\text{-O-SO}_3\text{H}$, $\text{-SO}_3\text{H}$. Sales adecuadas son sales de metales alcalinos y/o sales de metales alcalinotérreos y/o sales de amonio, por ejemplo las sales de amonio, sodio, potasio, calcio o magnesio. Se prefieren las sales de sodio y potasio. Se entiende que, dependiendo del pH de la composición acuosa, la forma protonada puede desprotonarse parcialmente y formar una sal.
- X es más preferiblemente $\text{-O-SO}_3\text{H}$ o $\text{-SO}_3\text{H}$, o sales de los mismos.
- 20 X es en particular $\text{-O-SO}_3\text{H}$, o una sal del mismo.
- En una posible forma de la composición
- R es hexilo, heptilo, octilo, nonilo o decilo, metilfenilo, etilfenilo, propilfenilo (por ejemplo cumilo), butilfenilo lineal o ramificado, o mezcla de los mismos; y
- X es $\text{-O-PO}_3\text{H}_2$, $\text{-CO}_2\text{H}$, $\text{-O-SO}_3\text{H}$, $\text{-SO}_3\text{H}$, o sales de los mismos.
- 25 En una forma preferida de la composición
- R es hexilo, heptilo, octilo, metilfenilo, etilfenilo, propilfenilo (por ejemplo cumilo) lineal o ramificado o mezcla de los mismos; y
- X es $\text{-O-PO}_3\text{H}_2$, $\text{-CO}_2\text{H}$, $\text{-O-SO}_3\text{H}$, $\text{-SO}_3\text{H}$, o sales de los mismos.
- En otra forma preferida de la composición
- 30 R es hexilo, heptilo, octilo, propilfenilo (por ejemplo cumilo) lineal o ramificado o mezcla de los mismos; y
- X es $\text{-O-SO}_3\text{H}$, $\text{-SO}_3\text{H}$, o sales de los mismos.
- En otra forma preferida de la composición
- R es hexilo, heptilo, octilo, propilfenilo (por ejemplo cumilo) lineal o ramificado o mezcla de los mismos; y
- 35 X es $\text{-O-SO}_3\text{H}$ o sales del mismo cuando R es hexilo, heptilo, octilo lineal o ramificado, y X es $\text{-SO}_3\text{H}$, o sales del mismo cuando R es propilfenilo.
- En otra forma preferida de la composición
- R es hexilo, heptilo, octilo, propilfenilo (por ejemplo cumilo) ramificado o mezcla de los mismos; y
- X es $\text{-O-SO}_3\text{H}$ o sales del mismo cuando R es hexilo, heptilo, octilo ramificado, y X es $\text{-SO}_3\text{H}$, o sales del mismo cuando R es propilfenilo.
- 40 En otra forma preferida de la composición
- R es hexilo, heptilo, octilo, cumilo ramificado o mezcla de los mismos; y
- X es $\text{-O-SO}_3\text{H}$ o sales del mismo cuando R es hexilo, heptilo, octilo ramificado, y X es $\text{-SO}_3\text{H}$, o sales del mismo cuando R es cumilo.

En otra forma preferida de la composición

R es octilo, cumilo ramificado o mezcla de los mismos; y

X es -O-SO₃H o sales del mismo cuando R es octilo ramificado, y X es -SO₃H, o sales del mismo cuando R es cumilo.

En una forma preferida particular de la composición

5 R es hexilo, heptilo, octilo lineal o ramificado, o mezcla de los mismos; y

X es -O-SO₃H, o sales del mismo.

En otra forma preferida particular de la composición

R es hexilo, heptilo, octilo ramificado o mezcla de los mismos; y

X es -O-SO₃H, o sales del mismo.

10 En otra forma preferida particular de la composición

R es octilo ramificado o mezcla del mismo; y

X es -O-SO₃H, o sales del mismo.

En otra forma preferida particular de la composición

R es 2-etilhexilo; y

15 X es -O-SO₃H, o sales del mismo.

Las microcápsulas comprenden una cubierta y un núcleo, donde el núcleo contiene un pesticida. El núcleo comprende el pesticida, y preferiblemente también un disolvente. El pesticida puede estar presente en el núcleo en forma disuelta, como suspensión, emulsión o suspoemulsión. Preferiblemente, el pesticida está presente en forma disuelta. El núcleo contiene habitualmente al menos el 10% en peso, preferiblemente al menos el 30% en peso y en particular al menos el 50% en peso del pesticida, basándose en la cantidad total de los materiales de núcleo. El núcleo puede contener hasta el 100% en peso, preferiblemente hasta el 70% en peso del pesticida. La cantidad de materiales de núcleo es normalmente la suma de las cantidades de todos los pesticidas y cualquier disolvente en el núcleo.

25 El núcleo de las microcápsulas comprende opcionalmente un disolvente, preferiblemente un disolvente inmiscible con agua. Preferiblemente, el disolvente tiene una solubilidad en agua de hasta 20 g/l a 20°C, más preferiblemente de hasta 5 g/l y en particular de hasta 0,5 g/l. Habitualmente, el disolvente tiene un punto de ebullición por encima de 100°C, preferiblemente por encima de 150°C y en particular por encima de 180°C (a 1 bar). "Disolvente" en este caso significa normalmente que el disolvente es capaz de formar una mezcla homogénea con el pesticida o disolverlo. Ejemplos de disolventes orgánicos adecuados son fracciones de aceite mineral de punto de ebullición de medio a alto, tal como queroseno o gasóleo, además aceites de origen vegetal o animal, glicéridos de ácidos grasos o sus derivados de éster metílico o etílico, comúnmente denominados oleato de metilo o etilo, hidrocarburos alifáticos, cíclicos y aromáticos, por ejemplo tolueno, xileno, parafina, tetrahidronaftaleno, naftalenos alquilados o sus derivados. También pueden usarse mezclas de disolventes orgánicos. Disolventes orgánicos preferidos son glicéridos de ácidos grasos o sus derivados de éster metílico o etílico, y/o hidrocarburos (por ejemplo hidrocarburos aromáticos).

35 El núcleo puede contener opcionalmente agentes auxiliares, tales como polisiloxanos modificados orgánicos tales como Break Thru S 240®; alcoxilatos de alcohol tales como Atplus® 245, Atplus® MBA 1303, Plurafac® LF 300 y Lutensol® ON 30; polímeros de bloque de EO/PO, poloxámeros, por ejemplo Pluronic® RPE 2035 y Genapol® B; etoxilatos de alcohol tales como Lutensol® XP 80; y diocilsulfosuccinato de sodio tal como Leofen® RA).

40 La razón en peso del pesticida en el núcleo (o de la suma de todos los pesticidas en el caso de que esté presente más de uno en el núcleo) con respecto a la suma de todos los disolventes en el núcleo es normalmente de desde 5:1 hasta 1:10, preferiblemente desde 3:1 hasta 1:2, más preferiblemente desde 2:1 hasta 1:1.

Las microcápsulas comprenden una cubierta, que puede estar hecha de cualquier material de cubierta conocido (por ejemplo poliácridatos, poliestirenos, condensados de melamina-formaldehído y productos de poliadición de isocianatos, en particular poliureas). Preferiblemente, la cubierta es una cubierta de poliurea o cubierta de poli(met)acrilato. En particular, la cubierta es una cubierta de poliurea.

45 El poli(met)acrilato es un material de cubierta conocido para microcápsulas, por ejemplo de los documentos WO 2008/071649, EP 0 457154 o DE 10 2007 055 813. Habitualmente, el poli(met)acrilato comprende ésteres alquílicos C₁-C₂₄ de ácido acrílico y/o metacrílico, ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido maleico en forma polimerizada. Más preferiblemente, el poli(met)acrilato comprende metacrilato de metilo y ácido metacrílico. El poli(met)acrilato puede comprender también en forma polimerizada uno o más monómeros difuncionales o polifuncionales. El poli(met)acrilato puede comprender además otros monómeros.

Más preferiblemente, el polímero de poli(met)acrilato se sintetiza a partir de

del 30 al 100% en peso, basándose en el peso total de los monómeros, de uno o más monómeros (monómeros I) del grupo que comprende ésteres alquílicos C₁-C₂₄ de ácido acrílico y/o metacrílico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico,
del 10 al 70% en peso, basándose en el peso total de los monómeros, de uno o más monómeros difuncionales o polifuncionales (monómeros II), y
del 0 al 40% en peso, basándose en el peso total de los monómeros, de uno o más de otros monómeros (monómeros III).

El poli(met)acrilato de la pared de la cápsula comprende generalmente al menos el 30%, en una forma preferida al menos el 40%, en una forma particularmente preferida al menos el 50%, más particularmente al menos el 60%, con preferencia muy particular al menos el 70% y también hasta el 100%, preferiblemente no más del 90%, más particularmente no más del 85% y, con preferencia muy particular, no más del 80%, en peso, de al menos un monómero del grupo que comprende ésteres alquílicos C₁-C₂₄ de ácido acrílico y/o metacrílico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico (monómeros I), en forma copolimerizada, basándose en el peso total de los monómeros.

Además, el poli(met)acrilato de la pared de la cápsula comprende preferiblemente al menos el 10%, preferiblemente al menos el 15%, preferentemente al menos el 20% y también, en general, no más del 70%, preferiblemente no más del 60% y con preferencia particular no más del 50%, en peso, de uno o más monómeros difuncionales o polifuncionales (monómeros II), en forma copolimerizada, basándose en el peso total de los monómeros. En otra realización preferida, el poli(met)acrilato de la pared de la cápsula comprende preferiblemente al menos el 10%, preferiblemente al menos el 15% y también, en general, no más del 50%, preferiblemente no más del 40% en peso, de uno o más monómeros polifuncionales (monómeros II), en forma copolimerizada, basándose en el peso total de los monómeros.

Adicionalmente, el poli(met)acrilato puede comprender hasta el 40%, preferiblemente hasta el 30%, más particularmente hasta el 20%, en peso, de otros monómeros III, en forma copolimerizada. La pared de la cápsula se sintetiza preferiblemente solo a partir de monómeros de los grupos I y II.

Monómeros I adecuados son ésteres alquílicos C₁-C₂₄ de ácido acrílico y/o metacrílico y también los ácidos carboxílicos C₃ y C₄ insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico y también ácido maleico. Monómeros I adecuados son acrilatos de isopropilo, isobutilo, sec-butilo y terc-butilo y los correspondientes metacrilatos, y también, con preferencia particular, acrilatos de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo y los correspondientes metacrilatos. En general se prefieren los metacrilatos y ácido metacrílico.

Según una realización preferida, las paredes de la microcápsula comprenden del 25% al 75% en peso de ácido maleico, ácido metacrílico y/o ácido acrílico, más particularmente ácido metacrílico, basándose en la cantidad total de los monómeros I, en forma copolimerizada.

Monómeros II adecuados son monómeros difuncionales o polifuncionales. Por monómeros difuncionales o polifuncionales quiere decirse compuestos que tienen al menos dos dobles enlaces etilénicos no conjugados. Se contemplan principalmente monómeros de divinilo y monómeros de polivinilo. Provocan la reticulación de la pared de la cápsula durante la polimerización. En otra realización preferida, monómeros II adecuados son monómeros polifuncionales.

Monómeros de divinilo adecuados son divinilbenceno y divinilciclohexano. Monómeros de divinilo preferidos son los diésteres de dioles con ácido acrílico o ácido metacrílico, y también los ésteres dialílicos y divinílicos de estos dioles. Puede hacerse mención, a modo de ejemplo, a diacrilato de etanodiol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, metalilmetacrilamida, acrilato de alilo y metacrilato de alilo. Se da preferencia particular a diacrilatos de propanodiol, 1,4-butanodiol, pentanodiol y hexanodiol y los correspondientes metacrilatos.

Monómeros de polivinilo preferidos son los poliésteres de polioles con ácido acrílico y/o ácido metacrílico, y también los polialil y polivinil éteres de estos polioles, trivinilbenceno y trivinilciclohexano. Se da preferencia particular a triacrilato y trimetacrilato de trimetilolpropano, trialil éter de pentaeritritol, tetraalil éter de pentaeritritol, triacrilato de pentaeritritol y tetraacrilato de pentaeritritol, y también sus mezclas técnicas.

Monómeros III contemplados son otros monómeros, diferentes de los monómeros I y II, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, vinilpiridina y estireno o α -metilestireno. Se da preferencia particular a ácido itacónico, ácido vinilfosfónico, anhídrido maleico, acrilato y metacrilato de 2-hidroxiethyl, ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico, metacrilonitrilo, acrilonitrilo, metacrilamida, N-vinilpirrolidona, N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, metacrilato de dimetilaminoethyl y metacrilato de dietilaminoethyl.

La poliurea es también un material de cubierta conocido para microcápsulas. Se preparan preferiblemente mediante un proceso de polimerización interfacial de un material de formación de pared de polímero adecuado, tal como un poliisocianato y una poliamina. La polimerización interfacial se realiza habitualmente en una suspensión o emulsión de aceite en agua acuosa del material de núcleo que contiene disuelto en el mismo al menos una parte del material de formación de pared de polímero. Durante la polimerización, el polímero se segrega del material de núcleo a la superficie

de límite entre el material de núcleo y el agua formando de ese modo la pared de la microcápsula. De ese modo, se obtiene una suspensión acuosa del material de microcápsula.

En general, la poliurea se forma haciendo reaccionar un poliisocianato que tiene al menos dos grupos isocianato con una poliamina que tiene al menos dos grupos amino primarios para formar un material de pared de poliurea. Sin embargo, se prefiere si o bien el poliisocianato o bien la poliamina o ambos tienen más de dos grupos -NCO- o NH-reactivos, respectivamente. En una realización adicional, la poliurea puede formarse poniendo en contacto poliisocianato con agua. Además, y preferiblemente, la poliurea resulta de una reacción de poliisocianato con tanto poliamina como agua. Preferiblemente, la cubierta de poliurea contiene un poliisocianato y una poliamina en forma policondensada. Se conocen poliisocianatos adecuados, por ejemplo del documento US 2010/0248963 A1, párrafos [0135] a [0158], a los cuales se hace referencia completa. Se conocen poliaminas adecuadas, por ejemplo del documento US 2010/0248963 A1, párrafos [0159] a [0169], los cuales se hace referencia completa.

Los poliisocianatos pueden usarse individualmente o como mezclas de dos o más poliisocianatos. Poliisocianatos adecuados son por ejemplo isocianatos alifáticos o isocianatos aromáticos. Estos isocianatos pueden estar presentes como isocianatos monoméricos u oligoméricos. El contenido en NCO puede determinarse según la norma ASTM D 5155-96 A.

Los ejemplos de diisocianatos alifáticos adecuados incluyen diisocianato de tetrametileno, diisocianato de pentametileno y diisocianato de hexametileno así como isocianatos cicloalifáticos tales como diisocianato de isoforona, 1,4-bis(isocianatociclohexano) y bis-(4-isocianatociclohexil)metano.

Los isocianatos aromáticos adecuados incluyen diisocianatos de tolueno (TDI: una mezcla de los isómeros 2,4 y 2,6), 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI), isocianato de polimetilenpolifenilo, triisocianato de 2,4,4'-difenil éter, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-difenilo, diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-difenilo, diisocianato de 1,5-naftileno y triisocianato de 4,4',4''-trifenilmetano.

También son adecuados oligómeros superiores de los diisocianatos mencionados anteriormente tales como los isocianuratos y biurets de los diisocianatos mencionados anteriormente y mezclas de los mismos con los diisocianatos mencionados anteriormente.

En otra realización preferida, el poliisocianato es un isocianato oligomérico, preferiblemente un isocianato aromático, oligomérico. Tales isocianatos oligoméricos pueden comprender diisocianatos alifáticos y/o isocianatos aromáticos mencionados anteriormente en forma oligomerizada. Los isocianatos oligoméricos tienen una funcionalidad promedio en el intervalo de 2,0 a 4,0, preferiblemente de 2,1 a 3,2, más preferiblemente de 2,3 a 3,0. Normalmente, estos isocianatos oligoméricos tienen una viscosidad (determinada según la norma DIN 53018) en el intervalo de desde 20 hasta 1000 mPas, más preferiblemente desde 80 hasta 500 mPas y especialmente desde 150 hasta 320 mPas. Tales isocianatos oligoméricos están comercialmente disponibles, por ejemplo de BASF SE con los nombres comerciales Lupranat® M10, Lupranat® M20, Lupranat® M50, Lupranat® M70, Lupranat® M200, Lupranat® MM103 o de Bayer AG como Basonat® A270.

También son adecuados aductos de diisocianatos con alcoholes polihidroxilados, tales como etilenglicol, glicerol y trimetilolpropano, obtenidos mediante adición, por mol de alcohol polihidroxilado, de varios moles de diisocianato correspondientes al número de grupos hidroxilo del respectivo alcohol y mezclas de los mismos con los diisocianatos mencionados anteriormente. De este modo, varias moléculas de diisocianato se unen a través de grupos uretano al alcohol polihidroxilado formando poliisocianatos de alto peso molecular. Un producto particularmente adecuado de esta clase, DESMODUR® L (Bayer Corp., Pittsburgh), puede prepararse haciendo reaccionar tres moles de diisocianato de tolueno con un mol de 2-etilglicerol (1,1-bis(metilol)propano). Se obtienen productos adecuados adicionales mediante adición de diisocianato de hexametileno o diisocianato de isoforona con etilenglicol o glicerol.

Poliisocianatos preferidos son diisocianato de isoforona, 4,4'-diisocianato de difenilmetano, diisocianatos de tolueno e isocianatos oligoméricos, mientras que se prefieren en particular isocianatos oligoméricos.

Poliaminas adecuadas dentro del alcance de esta invención se entenderá que significan en general aquellos compuestos que contienen dos y más grupos amino en la molécula, grupos amino que pueden estar unidos a restos alifáticos o aromáticos.

Ejemplos de poliaminas alifáticas adecuadas son α,ω -diaminas de fórmula $H_2N-(CH_2)_p-NH_2$, en la que p es un número entero de desde 2 hasta 6. A modo de ejemplo de tales diaminas están etilendiamina, propilen-1,3-diamina, tetrametilendiamina, pentametilendiamina y hexametilendiamina. Una diamina preferida es hexametilendiamina. Poliaminas alifáticas adecuadas adicionales son polietileniminas de fórmula $H_2N-(CH_2-CH_2-NH)_q-H$, en la que q es un número entero de desde 2 hasta 20, preferiblemente de 3 a 5. Ejemplos representativos de tales polietileniminas son dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina y pentaetilenhexamina. Poliaminas alifáticas adecuadas adicionales son dioxaalcano- α,ω -diaminas, tales como 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina de fórmula $H_2N-(CH_2)_3O-(CH_2)_4O-(CH_2)_3-NH_2$.

Ejemplos de poliaminas aromáticas adecuadas son 1,3-fenilendiamina, 2,4- y 2,6-toluendiamina, 4,4'-diaminodifenilmetano, 1,5-diaminonaftaleno, 1,3,5-triaminobenceno, 2,4,6-triaminotolueno, 1,3,6-triaminonaftaleno,

2,4,4'-triaminodifenil éter, 3,4,5-triamino-1,2,4-triazol y 1,4,5,8-tetraaminoantraquinona. Aquellas poliaminas que son insolubles o insuficientemente solubles en agua pueden usarse como sus sales de clorhidrato.

Poliaminas, tales como las mencionadas anteriormente, pueden usarse individualmente o como mezclas de dos o más poliaminas. Una poliamina preferida es una polietilenimina, tal como tetraetilenpentamina.

5 Las cantidades relativas de cada componente de formación de pared complementario variará con sus pesos equivalentes. En general, se prefieren cantidades aproximadamente estequiométricas, aunque puede emplearse también un exceso de un componente, especialmente un exceso de poliisocianato. La cantidad total de componentes de formación de pared corresponde aproximadamente a la cantidad total de materiales de formación de pared poliméricos.

10 Las microcápsulas contienen hasta el 15% en peso, preferiblemente hasta el 10% en peso y en particular hasta el 6% en peso de cubierta (por ejemplo basándose en la cantidad total de pesticida, todos los disolventes en el núcleo, poliisocianato y poliamina). Las microcápsulas contienen habitualmente al menos el 0,5% en peso, preferiblemente al menos el 1,5% en peso de cubierta. En otra forma las microcápsulas contienen hasta el 15% en peso, preferiblemente hasta el 10% en peso y en particular hasta el 6% en peso de cubierta (por ejemplo basándose en la cantidad total de benzoxazinona de fórmula (I) y opcionalmente al menos un herbicida B y/o protector C, todos los disolventes en el núcleo, poliisocianato y poliamina).

15 El tamaño de partícula promedio D_{50} de las microcápsulas (determinado según la norma ISO 13320, Análisis del tamaño de partícula - Métodos de difracción láser, 1 de diciembre de 2009) es de 0,5 a 100 μm , preferiblemente de 1 a 20 μm , más preferiblemente de 1 a 12 μm y especialmente de 2 a 10 μm .

20 La composición contiene habitualmente desde 10 hasta 700 g/l de las microcápsulas, preferiblemente desde 100 hasta 700 g/l y en particular desde 400 hasta 600 g/l.

La presente invención se refiere además a un método de preparación de la composición acuosa según la invención sintetizando las microcápsulas en la fase acuosa en presencia del codispersante de fórmula (I). En otra forma la presente invención se refiere además a un método de preparación de las microcápsulas o la composición que comprende tales microcápsulas según la invención mediante policondensación de un poliisocianato y una poliamina, opcionalmente en presencia del codispersante de fórmula (A). Se describieron detalles adicionales de la policondensación anteriormente. Preferiblemente, en el método de preparación de la composición, la fase acuosa comprende en forma emulsionada el disolvente inmiscible con agua. Preferiblemente, las microcápsulas se sintetizan mediante policondensación del poliisocianato y la poliamina.

25 El término pesticida se refiere a al menos una sustancia activa seleccionada del grupo de los fungicidas, insecticidas, nematocidas, herbicidas, protectores, biopesticidas y/o reguladores del crecimiento.

30 Pesticidas adecuados son líquidos o sólidos a 20°C y presión atmosférica. Normalmente no son volátiles. Por ejemplo, los pesticidas adecuados tienen una presión de vapor por debajo de 0,1 mbar a 20°C, preferiblemente por debajo de 0,01 mbar.

35 Pesticidas preferidos son fungicidas, insecticidas, herbicidas y reguladores del crecimiento. Pesticidas especialmente preferidos son fungicidas. También pueden usarse mezclas de pesticidas de dos o más de las clases mencionadas anteriormente. El experto en la técnica está familiarizado con tales pesticidas, que pueden encontrarse, por ejemplo, en el Pesticide Manual, 17ª ed. (2015), The British Crop Protection Council, Londres. Insecticidas adecuados son insecticidas de la clase de los carbamatos, organofosfatos, insecticidas de organoclorina, fenilpirazoles, piretroides, neonicotinoides, espinosinas, avermectinas, milbemicinas, análogos de hormonas juveniles, haluros de alquilo, compuestos de organoestaño, análogos de nereistoxina, benzoilureas, diacilhidrazinas, acaricidas METI, e insecticidas tales como cloropirrina, pimetozina, flonicamida, clofentezina, hexitiazox, etoxazol, diafenthiurón, propargita, tetradifon, clorfenapir, DNOC, buprofezina, ciromazina, amitraz, hidrametilnona, acequinocilo, fluacipirim, rotenona, o sus derivados. Fungicidas adecuados son fungicidas de las clases de dinitroanilinas, alilaminas, anilinoimidazoles, antibióticos, hidrocarburos aromáticos, bencenosulfonamidas, bencimidazoles, bencisotiazoles, benzofenonas, benzotriazoles, benzotriazinas, carbamatos de bencilo, carbamatos, carboxamidas, diamidas de ácido carboxílico, cloronitrilos, oximas de cianoacetamida, cianoimidazoles, ciclopropanocarboxamidas, dicarboximidas, dihidrodioxazinas, crotonatos de dinitrofenilo, ditiocarbamatos, ditiolanos, etilfosfonatos, etilaminotiazolcarboxamidas, guanidinas, hidroxil-(2-amino)pirimidinas, hidroxianilidas, imidazoles, imidazolinonas, sustancias inorgánicas, isobenzofuranonas, metoxiacrilatos, metoxycarbamatos, morfolinos, N-fenilcarbamatos, oxazolidindionas, oximinoacetatos, oximinoacetamidas, nucleósidos de peptidilpirimidina, fenilacetamidas, fenilamidas, fenilpirroles, fenilureas, fosfonatos, fosforotiolatos, ácidos ftalámicos, ftalimidas, piperazinas, piperidinas, propionamidas, piridazinonas, piridinas, piridinilmetilbenzamidinas, pirimidinaminas, pirimidinas, pirimidinonahidrazonas, pirroloquinolinonas, quinazolinonas, quinolonas, quinonas, sulfamidas, sulfamoidtriazoles, tiazolcarboxamidas, tiocarbamatos, tiofanatos, tiofenocarboxamidas, toluamidas, compuestos de trifenilestaño, triazinas, triazoles. Herbicidas adecuados son herbicidas de las clases de las acetamidas, amidas, ariloxifenoxipropionatos, benzamidas, benzofurano, ácidos benzoicos, benzotriadinazonas, bupiridilio, carbamatos, cloroacetamidas, ácidos clorocarboxílicos, ciclohexanodionas, dinitroanilinas, dinitrofenol, difenil éter, glicinas, imidazolinonas, isoxazoles, isoxazolidinonas, nitrilos, N-fenilftalimidas, oxadiazoles, oxazolidindionas, oxiacetamidas, ácidos fenoxicarboxílicos, fenilcarbamatos, fenilpirazoles, fenilpirazolininas,

fenilpiridazinas, ácidos fosfínicos, fosforoamidatos, fosforoditioatos, ftalamatos, pirazoles, piridazinonas, piridinas, ácidos piridincarcboxílicos, piridincarcboxamidas, pirimidindionas, pirimidinil(tio)benzoatos, ácidos quinolincarcboxílicos, semicarcbazonas, sulfonilaminocarboniltriazolinonas, sulfonilureas, tetrazolinonas, tiadiazoles, tiocarcbamatos, triazinas, triazinonas, triazoles, triazolinonas, triazolocarcboxamidas, triazolopirimidinas, tricetonas, uracilos, ureas. También son adecuadas mezclas de pesticidas.

Preferiblemente, el pesticida es soluble en agua hasta 30 g/l, preferiblemente hasta 10 g/l y en particular hasta 2 g/l, a 20°C. También son adecuadas mezclas de pesticidas solubles en agua.

En una forma, el pesticida es líquido a temperatura ambiente (por ejemplo 20°C), como por ejemplo dimetenamida, dimetenamida-P, clomazona, S-metolaclor. En otra forma, el pesticida puede tener también un punto de fusión por encima de la temperatura ambiente, ejemplos son piraclostrobina 64°C, procloraz 47°C, metrafenona 100°C, alfacipermetrina 79°C, pendimetalina 58°C. También son adecuadas mezclas de pesticidas líquidos.

En otra forma, el pesticida comprende un herbicida. Ejemplos de herbicidas B son:

b1) del grupo de los inhibidores de la biosíntesis de lípidos:

herbicidas ACC tales como aloxidim, aloxidim-sodio, butroxidim, cletodim, clodinafop, clodinafop-propargilo, cicloxidim, cihalofop, cihalofop-butilo, diclofop, diclofop-metilo, fenoxaprop, fenoxaprop-etilo, fenoxaprop-P, fenoxaprop-P-etilo, fluazifop, fluazifop-butilo, fluazifop-P, fluazifop-P-butilo, haloxifop, haloxifop-metilo, haloxifop-P, haloxifop-P-metilo, metamifop, pinoxaden, profoxidim, propaquizafop, quizalofop, quizalofop-etilo, quizalofop-tefurilo, quizalofop-P, quizalofop-P-etilo, quizalofop-P-tefurilo, setoxidim, tepraloxidim, tralcoxidim, 4-(4'-cloro-4-ciclopropil-2'-fluoro[1,1'-bifenil]-3-il)-5-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-2H-piran-3(6H)-ona (CAS 1312337-72-6); 4-(2',4'-dicloro-4-ciclopropil[1,1'-bifenil]-3-il)-5-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-2H-piran-3(6H)-ona (CAS 1312337-45-3); 4-(4'-cloro-4-etil-2'-fluoro[1,1'-bifenil]-3-il)-5-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-2H-piran-3(6H)-ona (CAS 1033757-93-5); 4-(2',4'-dDicloro-4-etil[1,1'-bifenil]-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-2H-piran-3,5(4H,6H)-diona (CAS 1312340-84-3); 5-(acetiloxi)-4-(4'-cloro-4-ciclopropil-2'-fluoro[1,1'-bifenil]-3-il)-3,6-dihidro-2,2,6,6-tetrametil-2H-piran-3-ona (CAS 1312337-48-6); 5-(acetiloxi)-4-(2',4'-dicloro-4-ciclopropil[1,1'-bifenil]-3-il)-3,6-dihidro-2,2,6,6-tetrametil-2H-piran-3-ona; 5-(acetiloxi)-4-(4'-cloro-4-etil-2'-fluoro[1,1'-bifenil]-3-il)-3,6-dihidro-2,2,6,6-tetrametil-2H-piran-3-ona (CAS 1312340-82-1); 5-(acetiloxi)-4-(2',4'-dicloro-4-etil[1,1'-bifenil]-3-il)-3,6-dihidro-2,2,6,6-tetrametil-2H-piran-3-ona (CAS 1033760-55-2); éster metílico del ácido 4-(4'-cloro-4-ciclopropil-2'-fluoro[1,1'-bifenil]-3-il)-5,6-dihidro-2,2,6,6-tetrametil-5-oxo-2H-piran-3-ilcarbónico (CAS 1312337-51-1); 4-éster metílico del ácido (2',4'-dicloro-4-ciclopropil[1,1'-bifenil]-3-il)-5,6-dihidro-2,2,6,6-tetrametil-5-oxo-2H-piran-3-ilcarbónico; éster metílico del ácido 4-(4'-cloro-4-etil-2'-fluoro[1,1'-bifenil]-3-il)-5,6-dihidro-2,2,6,6-tetrametil-5-oxo-2H-piran-3-ilcarbónico (CAS 1312340-83-2); éster metílico del ácido 4-(2',4'-dicloro-4-etil[1,1'-bifenil]-3-il)-5,6-dihidro-2,2,6,6-tetrametil-5-oxo-2H-piran-3-ilcarbónico (CAS 1033760-58-5); y herbicidas distintos de ACC tales como benfuresato, butilato, cicloato, dalapon, dimepiperato, EPTC, esprocarb, etofumesato, flupropanato, molinato, orbencarb, pebulato, prosulfocarb, TCA, tiobencarb, tiocarcbazilo, trialato y vernolato;

b2) del grupo de los inhibidores de ALS:

sulfonilureas tales como amidosulfurón, azimsulfurón, bensulfurón, bensulfurón-metilo, clorimurón, clorimurón-etilo, clorsulfurón, cinosulfurón, ciclosulfamurón, etametsulfurón, etametsulfurón-metilo, etoxisulfurón, flazasulfurón, flucetosulfurón, flupirsulfurón, flupirsulfurón-metil-sodio, foramsulfurón, halosulfurón, halosulfurón-metilo, imazosulfurón, yodosulfurón, yodosulfurón-metil-sodio, iofensulfurón, iofensulfurón-sodio, mesosulfurón, metazosulfurón, metsulfurón, metsulfurón-metilo, nicosulfurón, ortosulfamurón, oxasulfurón, primisulfurón, primisulfurón-metilo, propirisulfurón, prosulfurón, pirazosulfurón, pirazosulfurón-etilo, rimsulfurón, sulfometurón, sulfometurón-metilo, sulfosulfurón, tifensulfurón, tifensulfurón-metilo, triasulfurón, tribenurón, tribenurón-metilo, trifloxisulfurón, triflusulfurón, triflusulfurón-metilo y tritosulfurón,

imidazolinonas tales como imazametabenz, imazametabenz-metilo, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin y imazetapir, herbicidas de triazolopirimidina y sulfonanilidas tales como cloransulam, cloransulam-metilo, diclosulam, flumetsulam, florasulam, metosulam, penoxsulam, pirimisulfan y piroxsulam,

pirimidinilbenzoatos tales como bispiribac, bispiribac-sodio, piribenzoxim, piriftalid, piriminobac, piriminobac-metilo, piritiobac, piritiobac-sodio, éster 1-metileílico del ácido 4-[[[2-[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)oxi]fenil]metil]amino]-benzoico (CAS 420138-41-6), éster propílico del ácido 4-[[[2-[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)oxi]fenil]metil]amino]-benzoico (CAS 420138-40-5), N-(4-bromofenil)-2-[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)oxi]bencenometanamina (CAS 420138-01-8),

herbicidas de sulfonilaminocarbonil-triazolinona tales como flucarcbazona, flucarcbazona-sodio, propoxicarcbazona, propoxicarcbazona-sodio, tiencarcbazona y tiencarcbazona-metilo; y triafamona;

entre estos, una realización preferida de la invención se refiere a las composiciones que comprenden al menos un herbicida de imidazolinona;

b3) del grupo de los inhibidores de la fotosíntesis:

amicarbazona, inhibidores del fotosistema II, por ejemplo herbicidas de triazina, incluyendo clorotriazina, triazinonas, triazindionas, metiltiotriazinas y piridazinonas tales como ametrina, atrazina, cloridazona, cianazina, desmetrina, dimetametrina, hexazinona, metribuzina, prometona, prometrina, propazina, simazina, simetrina, terbumetona, terbutilazina, terbutrina y trietazina, arilurea tal como clorobromurón, clorotolurón, cloroxurón, dimefurón, diurón, fluometurón, isoproturón, isourón, linurón, metamitrón, metabenztiázurón, metobenzurón, metoxurón, monolinurón, neburón, sidurón, tebutiurón y tiadiazurón, carbamatos de fenilo tales como desmedifam, karbutilat, fenmedifam, fenmedifam-etilo, herbicidas de nitrilo tales como bromofenoxim, bromoxinil y sus sales y ésteres, ioxinil y sus sales y ésteres, uracilos tales como bromacilo, lenacilo y terbacilo, y bentazón y bentazón-sodio, piridato, piridafol, pentanoclor y propanil e inhibidores del fotosistema I tales como diquat, diquat-dibromuro, paraquat, paraquat-dicloruro y paraquat-dimetilsulfato. Entre estos, una realización preferida de la invención se refiere a las composiciones que comprenden al menos un herbicida de arilurea. Entre estos, así mismo, una realización preferida de la invención se refiere a las composiciones que comprenden al menos un herbicida de triazina. Entre estos, así mismos una realización preferida de la invención se refiere a las composiciones que comprenden al menos un herbicida de nitrilo;

b4) del grupo de los inhibidores de protoporfirinógeno-IX oxidasa:

acifluorfen, acifluorfen-sodio, azafenidina, bencarbazona, benzfendizona, bifenox, butafenacilo, carfentrazona, carfentrazona-etilo, clometoxifeno, cinidon-etilo, fluazolato, flufenpir, flufenpir-etilo, flumiclorac, flumiclorac-pentilo, flumioxazina, fluoroglicofenil, fluoroglicofeno-etilo, flutiacet, flutiacet-metilo, fomesafeno, halosafeno, lactofeno, oxadiargilo, oxadiazona, oxifluorfen, pentoxazona, profluzol, piracilonil, piraflufeno, piraflufeno-etilo, saflufenacil, sulfentrazona, tidiazimin, tiafenacil, trifludimoxazina, [3-[2-cloro-4-fluoro-5-(1-metil-6-trifluorometil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidin-3-il)fenoxi]-2-piridiloxi]acetato de etilo (CAS 353292-31-6; S-3100, N-etil-3-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenoxi)-5-metil-1H-pirazol-1-carboxamida (CAS 452098-92-9), N-tetrahidrofurfuril-3-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenoxi)-5-metil-1H-pirazol-1-carboxamida (CAS 915396-43-9), N-etil-3-(2-cloro-6-fluoro-4-trifluorometilfenoxi)-5-metil-1H-pirazol-1-carboxamida (CAS 452099-05-7), N-tetrahidrofurfuril-3-(2-cloro-6-fluoro-4-trifluorometilfenoxi)-5-metil-1H-pirazol-1-carboxamida (CAS 452100-03-7), 3-[7-fluoro-3-oxo-4-(prop-2-inil)-3,4-dihidro-2H-benzo[1,4]oxazin-6-il]-1,5-dimetil-6-tioxa-[1,3,5]triazinan-2,4-diona (CAS 451484-50-7), 2-(2,2,7-trifluoro-3-oxo-4-prop-2-inil-3,4-dihidro-2H-benzo[1,4]oxazin-6-il)-4,5,6,7-tetrahidro-isoindol-1,3-diona (CAS 1300118-96-0), 1-metil-6-trifluorometil-3-(2,2,7-trifluoro-3-oxo-4-prop-2-inil-3,4-dihidro-2H-benzo[1,4]oxazin-6-il)-1H-pirimidin-2,4-diona (CAS 1304113-05-0), (E)-4-[2-cloro-5-[4-cloro-5-(difluorometoxi)-1H-metil-pirazol-3-il]-4-fluoro-fenoxi]-3-metoxi-but-2-enoato de metilo (CAS 948893-00-3) y 3-[7-cloro-5-fluoro-2-(trifluorometil)-1H-bencimidazol-4-il]-1-metil-6-(trifluorometil)-1H-pirimidin-2,4-diona (CAS 212754-02-4);

b5) del grupo de los herbicidas blanqueadores:

inhibidores de PDS: beflubutamid, diflufenicán, fluridona, flurocloridona, flurtamona, norflurazona, picolinafeno y 4-(3-trifluorometilfenoxi)-2-(4-trifluorometilfenil)pirimidina (CAS 180608-33-7), inhibidores de HPPD: benzobiciclona, benzofenap, biciclopirona, clomazona, fenquinotriona, isoxaflutol, mesotriona, oxotriona (CAS 1486617-21-3), pirasulfotol, pirazolinato, pirazoxifeno, sulcotriona, tefuriltriona, tembotriona, tolpiralato, topramezona, blanqueador, diana desconocida: aclonifeno, amitrol flumeturón y 2-cloro-3-metilsulfanil-N-(1-metiltetrazol-5-il)-4-(trifluorometil)benzamida (CAS 1361139-71-0);

b6) del grupo de los inhibidores de EPSP sintasa:

glifosato, glifosato-isopropilamonio, glifosato-potasio y glifosato-trimesio (sulfosato);

b7) del grupo de los inhibidores de glutamina sintasa:

bilanafos (bialafos), bilanafos-sodio, glufosinato, glufosinato-P y glufosinato-amonio;

b8) del grupo de los inhibidores de DHP sintasa:

asulam;

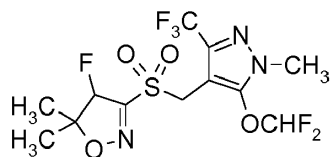
b9) del grupo de los inhibidores de la mitosis:

compuestos de grupo K1: dinitroanilinas tales como benfluralina, butralina, dinitramina, etalfluralina, flucloalrina, orizalina, pendimetalina, prodiamina y trifluralina, fosforamidados tales como amiprofos, amiprofos-metilo y butamifos, herbicidas de ácido benzoico tales como clortal, clortal-dimetilo, pairidins tales como ditiopir y tiazopir, benzamidas tales como propizamida y tebutam; compuestos de grupo K2: carbetamida, clorprofam, flamprop, flamprop-isopropilo, flamprop-metilo, flamprop-M-isopropilo, flamprop-M-metilo y profam; entre estos, se prefieren compuestos de grupo K1, en particular dinitroanilinas;

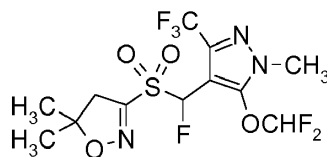
b10) del grupo de los inhibidores de VLCFA:

cloroacetamidas tales como acetoclor, alaclor, amido-clor, butaclor, dimetaclor, dimetenamida, dimetenamida-P, metazaclor, metolaclor, metolaclor-S, petoxamid, pretilaclor, propaclor, propisoclor y tenilclor, oxiacetanilidas tales como flufenacet y mefenacet, acetanilidas tales como difenamid, naproanilida, napropamida y napropamida-M,

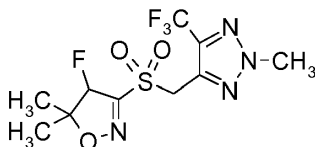
tetrazolinonas tales como fentrazamida, y otros herbicidas tales como anilofos, cafenstrol, fenoxasulfona, ipfencarbazona, piperfos, piroxasulfona y compuestos de isoxazolina de las fórmulas II.1, II.2, II.3, II.4, II.5, II.6, II.7, II.8 y II.9



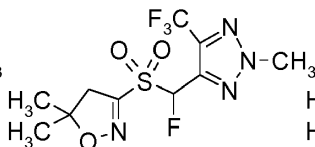
II.1



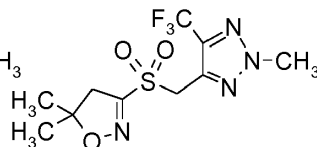
II.2



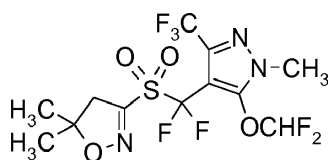
II.3



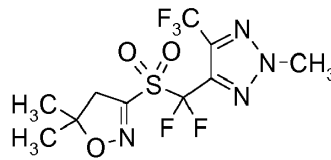
II.4



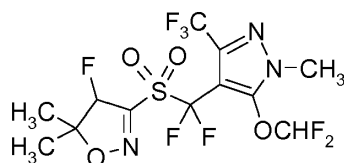
II.5



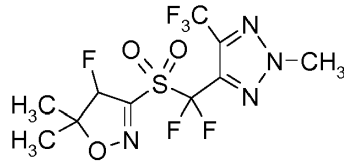
II.6



II.7



II.8



II.9

los compuestos de isoxazolina de fórmula (I) se conocen en la técnica, por ejemplo de los documentos WO 2006/024820, WO 2006/037945, WO 2007/071900 y WO 2007/096576;

entre los inhibidores de VLCFA, se da preferencia a cloroacetamidas y oxiacetamidas;

b11) del grupo de los inhibidores de la biosíntesis de celulosa:

clortiamid, diclobenil, flupoxam, indaziflam, isoxaben, triaziflam y 1-ciclohexil-5-pentafluorfenilo-1⁴-[1,2,4,6]tiatriazin-3-ilamina (CAS 175899-01-1);

b12) del grupo de los herbicidas desacopladores:

dinoseb, dinoterb y DNOC y sus sales;

b13) del grupo de los herbicidas auxínicos:

2,4-D y sus sales y ésteres tales como clacifos, 2,4-DB y sus sales y ésteres, aminociclopiraclor y sus sales y ésteres, aminopirialid y sus sales tales como aminopirialid-dimetilamonio, aminopirialid-tris(2-hidroxipropil)amonio y sus ésteres, benazolina, benazolina-etilo, cloramben y sus sales y ésteres, clomeprop, clopiralid y sus sales y ésteres, dicamba y sus sales y ésteres, diclorprop y sus sales y ésteres, diclorprop-P y sus sales y ésteres, flupiraxifeno, fluroxipir, fluroxipir-butometilo, fluroxipir-meptilo, halauxifeno y sus sales y ésteres (CAS 943832-60-8; MCPA y sus sales y ésteres, MCPA-tioetilo, MCPB y sus sales y ésteres, mecoprop y sus sales y ésteres, mecoprop-P y sus sales y ésteres, picloram y sus sales y ésteres, quinclorac, quinmerac, TBA (2,3,6) y sus sales y ésteres, triclopir y sus sales y ésteres, flupiraxifeno, flupiraxifeno-bencilo (CAS 1390661-72-9) y ácido 4-amino-3-cloro-5-fluoro-6-(7-fluoro-1H-indol-6-il)picolínico (CAS 1629965-65-6);

b14) del grupo de los inhibidores del transporte de auxina: diflufenzopir, diflufenzopir-sodio, naptalam y naptalam-sodio;

b15) del grupo de los otros herbicidas: bromobutida, clorflurenol, clorflurenol-metilo, cumilurón, ciclopirimorato (CAS 499223-49-3) y sus sales y ésteres, dalapon, dazomet, difenzoquat, difenzoquat-metilsulfato, dimetipin, DSMA, dimron, endotal y sus sales, etobenzanid, flurenol, flurenol-butilo, flurprimidol, fosamina, fosamina-amonio, indanofano, hidrazida maleica, mefluidida, metam, metiozolina (CAS 403640-27-7), metilazida, bromuro de metilo, metil-dimron, yoduro de metilo, MSMA, ácido oleico, oxaziclomefona, ácido pelargónico, piributicarb, quinoclamina y tridifano.

Preferiblemente, el pesticida comprende un herbicida. En particular, el pesticida comprende una cloroacetamida.

En otra forma preferida el pesticida comprende dimetenamida, dimetenamida-P, acetoclor, alaclor, metolaclor, S-metolaclor, clomazona, butaclor o pendimetalina.

En una forma preferida particular el pesticida comprende dimetenamida-P.

La composición puede comprender un pesticida no encapsulado (por ejemplo herbicida). Este pesticida no encapsulado puede estar presente en forma disuelta, o como una suspensión, emulsión o suspoemulsión. Puede ser idéntico o diferente al pesticida en el núcleo. La composición acuosa contiene habitualmente al menos el 1% en peso de pesticida no encapsulado, preferiblemente al menos el 3% en peso y en particular al menos el 10% en peso.

La composición acuosa contiene habitualmente al menos el 1% en peso de pesticida encapsulado, preferiblemente al menos el 3% en peso y en particular al menos el 10% en peso.

Las composiciones acuosas pueden comprender también agentes auxiliares que son habituales en formulaciones agroquímicas. Los agentes auxiliares usados dependen de la forma de aplicación particular y la sustancia activa, respectivamente. Ejemplos de agentes auxiliares adecuados son dispersantes o emulsionantes (tales como solubilizantes, coloides protectores, tensioactivos y agentes de adhesión adicionales), espesantes orgánicos y anorgánicos, bactericidas, agentes anticongelantes, agentes antiespumantes, si es apropiado colorantes y agentes de adhesividad o aglutinantes (por ejemplo para formulaciones de tratamiento de semillas).

Los agentes auxiliares son habitualmente diferentes del sulfonato y el codispersante de fórmula (I).

Ejemplos de agentes auxiliares adecuados son disolventes, portadores líquidos, portadores sólidos o cargas, tensioactivos, dispersantes adicionales, emulsionantes, humectantes, adyuvantes adicionales, solubilizantes, potenciadores de la penetración, coloides protectores, agentes de adhesión, espesantes, humedecedores, repelentes, atrayentes, estimulantes de la alimentación, compatibilizadores, bactericidas, agentes anticongelantes, agentes antiespumantes, colorantes, agentes de adhesividad y aglutinantes.

Tensioactivos adecuados son compuestos activos de superficie, tales como tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros, polímeros de bloque, polielectrolitos, y mezclas de los mismos. Tales tensioactivos pueden usarse como emulsionante, dispersante, solubilizante, humectante, potenciador de la penetración, coloide protector o adyuvante. Se enumeran ejemplos de tensioactivos en McCutcheon's, vol. 1: Emulsifiers & Detergents, McCutcheon's Directories, Glen Rock, EE.UU., 2008 (International Ed. o North American Ed.).

La composición puede comprender un dispersante de sulfonato seleccionado de lignosulfonato, condensado de sulfonato de naftaleno-formaldehído, o mezclas de los mismos. Preferiblemente, el dispersante de sulfonato se selecciona de lignosulfonato o mezclas de lignosulfonato y condensado de sulfonato de naftaleno-formaldehído. En particular, el dispersante de sulfonato es lignosulfonato.

Se conocen lignosulfonatos y se definen, por ejemplo, en Roempp's dictionary of chemistry, 9ª edición, volumen 3, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart, Nueva York 1990, página 2511. Lignosulfonatos que son adecuados son las sales de metales alcalinos y/o sales de metales alcalinotérreos y/o sales de amonio, por ejemplo las sales de amonio, sodio, potasio, calcio o magnesio de ácido lignosulfónico. Se usan preferiblemente las sales de sodio, potasio o calcio, se usan de manera muy particularmente preferible las sales de sodio, potasio y/o calcio. Naturalmente, el término lignosulfonatos también abarca sales mixtas de diferentes iones, tales como lignosulfonato de potasio/sodio, lignosulfonato de potasio/calcio y similares, en particular lignosulfonato de sodio/calcio. La masa molecular del lignosulfonato puede variar desde 500 hasta 200.000 Da. Preferiblemente, el lignosulfonato tiene un peso molecular de 700 a 50.000 Da, más preferiblemente desde 900 hasta 20.000 Da, y en particular desde 1000 hasta 10.000 Da. El lignosulfonato es habitualmente soluble en agua (por ejemplo a 20°C), por ejemplo al menos el 5% en peso, preferiblemente al menos el 10% en peso y en particular al menos el 20% en peso.

Condensados de sulfonato de naftaleno-formaldehído son oligómeros obtenibles por reacción (por ejemplo policondensación) de sulfonato de naftaleno y formaldehído. Los condensados de sulfonato de naftaleno-formaldehído tienen habitualmente una masa molecular de 300 a 10.000 Da, preferiblemente de 500 a 5000 Da y en particular de 500 a 2500 Da. El grupo naftaleno puede estar opcionalmente sustituido por un alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado. El condensado de sulfonato de naftaleno-formaldehído es habitualmente soluble en agua (por ejemplo a 20°C), por ejemplo al menos el 5% en peso, preferiblemente al menos el 10% en peso y en particular al menos el 20% en peso. Los condensados de sulfonato de naftaleno-formaldehído que son adecuados son las sales de metales alcalinos y/o sales de metales alcalinotérreos y/o sales de amonio, por ejemplo las sales de amonio, sodio, potasio, calcio o

magnesio de ácido lignosulfónico. Se usan preferiblemente las sales de sodio, potasio o calcio, se usan de manera muy particularmente preferible las sales de sodio, potasio y/o calcio.

La composición puede comprender desde el 0,05 hasta el 15% en peso, preferiblemente desde 0,1 hasta el 5% en peso y en particular desde el 0,3 hasta el 3% en peso del dispersante de sulfonato (por ejemplo el lignosulfonato).

- 5 La razón en peso del dispersante de sulfonato (por ejemplo el lignosulfonato) con respecto al codispersante puede variar desde 10:1 hasta 1:8, preferiblemente desde 6:1 hasta 1:4 y en particular desde 4:1 hasta 1:1.

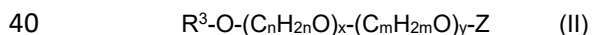
10 Tensioactivos no iónicos adecuados son tensioactivos de alcoxilato, amidas de ácidos grasos N-sustituidas, óxidos de amina, ésteres, tensioactivos a base de azúcar, tensioactivos poliméricos, y mezclas de los mismos. Ejemplos de tensioactivos de alcoxilato son compuestos tales como alcoholes, alquilfenoles, aminas, amidas, arilfenoles, ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos que se han alcoxilado con de 1 a 50 equivalentes. Pueden emplearse óxido de etileno y/o óxido de propileno para la alcoxilación, preferiblemente óxido de etileno. Ejemplos de amidas de ácidos grasos N-sustituidas son glucamidas de ácidos grasos o alcanolamidas de ácidos grasos. Ejemplos de ésteres son ésteres de ácidos grasos, ésteres de glicerol o monoglicéridos. Ejemplos de tensioactivos a base de azúcar son sorbitanos, sorbitanos etoxilados, ésteres de glucosa y sacarosa o alquilpoliglucósidos. Ejemplos de tensioactivos poliméricos son homo- o copolímeros de vinilpirrolidona, alcoholes vinílicos o acetato de vinilo.

15 Tensioactivos catiónicos adecuados son tensioactivos cuaternarios, por ejemplo compuestos de amonio cuaternario con uno o dos grupos hidrófobos, o sales de aminas primarias de cadena larga. Tensioactivos anfóteros adecuados son alquilbetaínas e imidazolininas. Polímeros de bloque adecuados son polímeros de bloque del tipo A-B o A-B-A que comprenden bloques de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno), o del tipo A-B-C que comprenden alcohol, poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno). Polielectrolitos adecuados son poliácidos o polibases. Ejemplos de poliácidos son sales alcalinas de poli(ácido acrílico) o polímeros en peine de poliácido. Ejemplos de polibases son polivinilaminas o polietileneaminas.

25 Adyuvantes adicionales adecuados son compuestos que tienen una actividad pesticida despreciable o incluso ausente por sí mismos, y que mejoran el rendimiento biológico del pesticida sobre la diana. Ejemplos son tensioactivos, aceites vegetales o minerales y otros agentes auxiliares. Se enumeran ejemplos adicionales por Knowles, Adjuvants and additives, Agrow Reports DS256, T&F Informa RU, 2006, capítulo 5. Espesantes adecuados son polisacáridos (por ejemplo goma xantana, carboximetilcelulosa), arcillas anorgánicas (modificadas de manera orgánica o no modificadas), policarboxilatos, poliéteres, poliéteres unidos a isocianato, poli(alcoholes vinílicos) y silicatos. Bactericidas adecuados son bronopol y derivados de isotiazolinona tales como alquilisotiazolinonas y bencisotiazolinonas. Agentes anticongelantes adecuados son etilenglicol, propilenglicol, urea y glicerina. Agentes antiespumantes adecuados son siliconas, alcoholes de cadena larga y sales de ácidos grasos. Colorantes adecuados (por ejemplo en rojo, azul o verde) son pigmentos de baja solubilidad en agua y tintes solubles en agua. Ejemplos son colorantes inorgánicos (por ejemplo óxido de hierro, óxido de titanio, hexacianoferrato de hierro) y colorantes orgánicos (por ejemplo colorantes de alizarina, azo y ftalocianina). Aglutinantes o agentes de adhesividad adecuados son polivinilpirrolidonas, poli(acetatos de vinilo), poli(alcoholes vinílicos), poliacrilatos, ceras biológicas o sintéticas y éteres de celulosa.

35 La composición comprende habitualmente menos del 1,0% en peso, preferiblemente menos del 0,5% en peso y en particular menos del 0,1% en peso de un tensioactivo hidrófobo. En otra forma preferida particular la composición está esencialmente libre de un tensioactivo hidrófobo.

El tensioactivo hidrófobo es habitualmente un compuesto de fórmula (II)



en la que

R^3 es una unidad C_{11} - C_{40} (por ejemplo alquilo C_{11} - C_{40} , arilo C_{11} - C_{40} o alquilarilo C_{11} - C_{40});

Z es $-P(O)(R^a)(OH)$, $-CH_2-CH_2-PO_3H_2$, $-CH_2-CH_2-CO_2H$, $-SO_3H$, $-CH_2-CH_2-CH_2-SO_3H$, o sales de los mismos;

R^a es $R^3-O-(C_nH_{2n}O)_x-(C_mH_{2m}O)_y-$ u $-OH$;

45 n , m independientemente entre sí son un valor de desde 2 hasta 6;

x , y independientemente entre sí son un valor de desde 0 hasta 100; y

$x+y$ da un valor de desde 1 hasta 100.

El tensioactivo hidrófobo es otra forma de un compuesto de fórmula (III)



50 en la que

R² es una unidad C₁₁-C₄₀ (por ejemplo alquilo C₁₁-C₄₀, arilo C₁₁-C₄₀ o alquilarilo C₁₁-C₄₀);

Y es -O-PO₃H₂, -CO₂H, -O-SO₃H, -SO₃H, o sales de los mismos.

En una forma preferida la composición comprende menos del 1,0% en peso, preferiblemente menos del 0,5% en peso y en particular está libre del tensioactivo hidrófobo, y en el codispersante

- 5 R es hexilo, heptilo, octilo, nonilo o decilo, metilfenilo, etilfenilo, propilfenilo (por ejemplo cumilo), butilfenilo lineal o ramificado, o mezcla de los mismos; y

X es -O-PO₃H₂, -CO₂H, -O-SO₃H, -SO₃H, o sales de los mismos.

En otra forma preferida la composición comprende menos del 1,0% en peso, preferiblemente menos del 0,5% en peso y en particular está libre del tensioactivo hidrófobo, y en el codispersante

- 10 R es hexilo, heptilo, octilo, metilfenilo, etilfenilo, propilfenilo (por ejemplo cumilo) lineal o ramificado o mezcla de los mismos; y

X es -O-PO₃H₂, -CO₂H, -O-SO₃H, -SO₃H, o sales de los mismos.

En otra forma preferida la composición comprende menos del 1,0% en peso, preferiblemente menos del 0,5% en peso y en particular está libre del tensioactivo hidrófobo, y en el codispersante

- 15 R es hexilo, heptilo, octilo, nonilo o decilo, metilfenilo, etilfenilo, propilfenilo (por ejemplo cumilo), butilfenilo lineal o ramificado, o mezcla de los mismos; y

X es -O-PO₃H₂, -CO₂H, -O-SO₃H, -SO₃H, o sales de los mismos, y

la razón en peso de las microcápsulas con respecto al codispersante está en el intervalo de desde 400:1 hasta 20:1, preferiblemente desde 200:1 hasta 40:1, y en particular desde 150:1 hasta 60:1.

- 20 En otra forma preferida la composición comprende menos del 1,0% en peso, preferiblemente menos del 0,5% en peso y en particular está libre del tensioactivo hidrófobo, y en el codispersante

R es hexilo, heptilo, octilo, metilfenilo, etilfenilo, propilfenilo (por ejemplo cumilo) lineal o ramificado o mezcla de los mismos; y

X es -O-PO₃H₂, -CO₂H, -O-SO₃H, -SO₃H, o sales de los mismos, y

- 25 la razón en peso de las microcápsulas con respecto al codispersante está en el intervalo de desde 400:1 hasta 20:1, preferiblemente desde 200:1 hasta 40:1 y en particular desde 150:1 hasta 60:1.

En otra forma preferida la composición comprende menos del 1,0% en peso, preferiblemente menos del 0,5% en peso y en particular está libre del tensioactivo hidrófobo, y en el codispersante

- 30 R es hexilo, heptilo, octilo, nonilo o decilo, metilfenilo, etilfenilo, propilfenilo (por ejemplo cumilo), butilfenilo lineal o ramificado, o mezcla de los mismos; y

X es -O-PO₃H₂, -CO₂H, -O-SO₃H, -SO₃H, o sales de los mismos, y

la razón en peso de las microcápsulas con respecto al codispersante está en el intervalo de desde 400:1 hasta 20:1, preferiblemente desde 200:1 hasta 40:1 y en particular desde 150:1 hasta 60:1.

- 35 En otra forma preferida la composición comprende menos del 1,0% en peso, preferiblemente menos del 0,5% en peso y en particular está libre del tensioactivo hidrófobo, y en el codispersante

R es hexilo, heptilo, octilo, metilfenilo, etilfenilo, propilfenilo (por ejemplo cumilo) lineal o ramificado o mezcla de los mismos; y

X es -O-PO₃H₂, -CO₂H, -O-SO₃H, -SO₃H, o sales de los mismos.

- 40 En otra forma preferida la composición comprende menos del 1,0% en peso, preferiblemente menos del 0,5% en peso y en particular está libre del tensioactivo hidrófobo, y en el codispersante

R es hexilo, heptilo, octilo, cumilo ramificado o mezcla de los mismos; y

X es -O-SO₃H o sales del mismo cuando R es hexilo, heptilo, octilo ramificado, y X es -SO₃H, o sales del mismo cuando R es cumilo.

- 45 En otra forma preferida la composición comprende menos del 1,0% en peso, preferiblemente menos del 0,5% en peso y en particular está libre del tensioactivo hidrófobo, y en el codispersante

- R es hexilo, heptilo, octilo, metilfenilo, etilfenilo, propilfenilo (por ejemplo cumilo) lineal o ramificado o mezcla de los mismos; y
- X es -O-PO₃H₂, -CO₂H, -O-SO₃H, -SO₃H, o sales de los mismos, y
- 5 la razón en peso de las microcápsulas con respecto al codispersante está en el intervalo de desde 400:1 hasta 20:1, preferiblemente desde 200:1 hasta 40:1 y en particular desde 150:1 hasta 60:1
- En otra forma preferida la composición comprende menos del 1,0% en peso, preferiblemente menos del 0,5% en peso y en particular está libre del tensioactivo hidrófobo, y en el codispersante
- R es hexilo, heptilo, octilo, cumilo ramificado o mezcla de los mismos; y
- 10 X es -O-SO₃H o sales del mismo cuando R es hexilo, heptilo, octilo ramificado, y X es -SO₃H, o sales del mismo cuando R es cumilo, y
- la razón en peso de las microcápsulas con respecto al codispersante está en el intervalo de desde 400:1 hasta 20:1, preferiblemente desde 200:1 hasta 40:1 y en particular desde 150:1 hasta 60:1.
- En otra forma preferida la composición comprende menos del 1,0% en peso, preferiblemente menos del 0,5% en peso y en particular está libre del tensioactivo hidrófobo, y en el codispersante
- 15 R es hexilo, heptilo, octilo, metilfenilo, etilfenilo, propilfenilo (por ejemplo cumilo) lineal o ramificado o mezcla de los mismos; y
- X es -O-PO₃H₂, -CO₂H, -O-SO₃H, -SO₃H, o sales de los mismos, y
- la razón en peso de las microcápsulas con respecto al codispersante está en el intervalo de desde 400:1 hasta 20:1, preferiblemente desde 200:1 hasta 40:1, y en particular desde 150:1 hasta 60:1.
- 20 En otra forma preferida
- R es hexilo, heptilo, octilo, propilfenilo (por ejemplo cumilo) lineal o ramificado o mezcla de los mismos; y
- X es -O-SO₃H o sales del mismo cuando R es hexilo, heptilo, octilo lineal o ramificado, y X es -SO₃H, o sales del mismo cuando R es propilfenilo, y
- 25 la razón en peso de las microcápsulas con respecto al codispersante está en el intervalo de desde 400:1 hasta 20:1, preferiblemente desde 200:1 hasta 40:1, y en particular desde 150:1 hasta 60:1
- En otra forma preferida
- R es hexilo, heptilo, octilo, cumilo ramificado o mezcla de los mismos; y
- X es -O-SO₃H o sales del mismo cuando R es hexilo, heptilo, octilo ramificado, y X es -SO₃H, o sales del mismo cuando R es cumilo, y
- 30 la razón en peso de las microcápsulas con respecto al codispersante está en el intervalo de desde 400:1 hasta 20:1, preferiblemente desde 200:1 hasta 40:1 y en particular desde 150:1 hasta 60:1.
- Cuando se emplean en la protección de plantas, las cantidades de sustancias activas aplicadas son, dependiendo de la clase de efecto deseado, desde 0,001 hasta 6 kg por ha, preferiblemente desde 0,005 hasta 2 kg por ha, más preferiblemente desde 0,05 hasta 0,9 kg por ha, en particular desde 0,1 hasta 0,75 kg por ha.
- 35 En el tratamiento de materiales de propagación de plantas tales como semillas, por ejemplo mediante espolvoreado, recubrimiento o remojo de la semilla, se requieren generalmente cantidades de sustancia activa de desde 0,1 hasta 1000 g, preferiblemente desde 1 hasta 1000 g, más preferiblemente desde 1 hasta 100 g y lo más preferiblemente desde 5 hasta 100 g, por 100 kilogramo de material de propagación de plantas (preferiblemente semilla).
- 40 Cuando se usan en la protección de materiales o productos almacenados, la cantidad de sustancia activa aplicada depende de la clase de área de aplicación y del efecto deseado. Las cantidades aplicadas habitualmente en la protección de materiales son de 0,001 g a 2 kg, preferiblemente 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 otros pesticidas (por ejemplo, herbicidas, insecticidas, fungicidas, reguladores del crecimiento, protectores) a las sustancias activas o las composiciones que las comprenden como premezcla o, si es apropiado, no hasta inmediatamente antes de su uso (mezcla de tanque) Estos agentes pueden mezclarse con las composiciones según la invención en una razón en peso de 1:100 a 100:1, preferiblemente de 1:10 a 10:1.
- 45

- La concentración del codispersante de fórmula (I) en la preparación lista para usar (por ejemplo la mezcla de tanque) está en la mayoría de los casos en el intervalo de desde 0,01 hasta 50 g/l, preferiblemente de 0,08 a 10 g/l y en particular de 0,5 a 8 g/l.
- 5 La concentración de agua en la preparación lista para usar (por ejemplo la mezcla de tanque) es en la mayoría de los casos de al menos el 60% en peso, preferiblemente al menos el 75% en peso y en particular al menos el 90% en peso.
- La mezcla de tanque es habitualmente un líquido acuoso, que está listo para aplicarse (por ejemplo mediante pulverización) en el método de control de hongos fitopatógenos y/o crecimiento vegetal no deseado y/o ataque de ácaros o insectos no deseado y/o para regular el crecimiento de plantas.
- 10 El usuario aplica la composición según la invención habitualmente desde un dispositivo de dosificación previa, un pulverizador de mochila, un tanque de pulverización, un avión de pulverización o un sistema de irrigación. Habitualmente, la composición agroquímica está constituida por agua, tampón y/o agentes auxiliares adicionales a la concentración de aplicación deseada y se obtiene así el licor de pulverización listo para usar o la composición agroquímica según la invención. Habitualmente, se aplican de 20 a 2000 litros, preferiblemente de 50 a 400 litros, muy preferiblemente de 50 a 200 litros del licor de pulverización listo para usar por hectárea de área agrícola útil.
- 15 En una realización adicional, el usuario puede mezclar o bien componentes individuales de la composición según la invención o bien componentes parcialmente premezclados, por ejemplo componentes que comprende el pesticida y el adyuvante, en un tanque de pulverización, y pueden añadirse agentes auxiliares y aditivos adicionales, si es apropiado. En una realización adicional, o bien componentes individuales de la composición según la invención o bien componentes parcialmente premezclados, por ejemplo componentes que comprenden el pesticida y/o el adyuvante
- 20 pueden aplicarse conjuntamente (por ejemplo después de la mezcla de tanque) o consecutivamente.
- La presente invención se refiere además a un método de control de hongos fitopatógenos y/o crecimiento vegetal no deseado y/o ataque de ácaros o insectos no deseado y/o para regular el crecimiento de plantas, en el que se permite que la composición que comprende el pesticida y el alcoxilato de fórmula (I) según la invención actúe sobre las plagas respectivas, su entorno o las plantas de cultivo que van a protegerse de la plaga respectiva, sobre el suelo y/o sobre plantas no deseadas y/o sobre las plantas de cultivo y/o sobre su entorno.
- 25 La presente invención se refiere además a un método de control de hongos fitopatógenos y/o crecimiento vegetal no deseado y/o ataque de ácaros o insectos no deseado y/o para regular el crecimiento de plantas, en el que se permite que una composición que comprende un pesticida y los adyuvantes de fórmula (I) según la invención actúe sobre las plagas respectivas, su entorno o las plantas de cultivo que van a protegerse de la plaga respectiva, sobre el suelo y/o sobre plantas no deseadas y/o sobre las plantas de cultivo y/o sobre su entorno. En otra forma la presente invención se refiere además a un método de control de la vegetación no deseada, que comprende permitir que microcápsulas, o una composición que comprende tales microcápsulas, que comprenden una cantidad activa herbicida de al menos una benzoxazinona de fórmula (I), actúen sobre las plantas, su entorno o sobre una semilla.
- 30 Ejemplos de plantas de cultivo adecuadas son cereales, por ejemplo trigo, centeno, cebada, triticale, avena o arroz; remolacha, por ejemplo, remolacha azucarera o forrajera; fruta de pepita, fruta de hueso y fruta blanda, por ejemplo manzanas, peras, ciruelas, melocotones, almendras, cerezas, fresas, frambuesas, grosellas o grosellas espinosas; legumbres, por ejemplo frijoles, lentejas, guisantes, alfalfa o soja; cultivos oleaginosos, por ejemplo colza, mostaza, aceitunas, girasoles, coco, cacao, semillas de ricino, palma de aceite, maní o soja; cucurbitáceas, por ejemplo calabazas/calabacines, pepinos o melones; cultivos de fibras, por ejemplo algodón, lino, cáñamo o yute; cítricos, por ejemplo, naranjas, limones, pomelo o mandarinas; plantas de verduras, por ejemplo, espinaca, lechuga, espárrago, coles, zanahorias, cebollas, tomates, patata, calabaza/calabacín o pimientos; plantas de la familia del laurel, por ejemplo aguacates, canela o alcanfor; cultivos energéticos y cultivos de materias primas industriales, por ejemplo maíz, soja, trigo, colza oleaginosa, caña de azúcar o palma de aceite; maíz; tabaco; nueces; café; té; plátanos; vino (uvas de postre y uvas para vinificación); lúpulo; hierba, por ejemplo césped; hoja dulce (*Stevia rebaudania*); plantas de caucho y plantas forestales, por ejemplo flores, arbustos, árboles de hoja caduca y árboles coníferos, y material de propagación, por ejemplo semillas y productos cosechados de estas plantas.
- 45 El término plantas de cultivo también incluye aquellas plantas que se han modificado por reproducción, mutagénesis o métodos recombinantes, incluyendo los productos agrícolas biotecnológicos que están en el mercado o en proceso de desarrollo. Plantas modificadas genéticamente son plantas cuyo material genético se ha modificado de una manera que no se produce en condiciones naturales por hibridación, mutaciones o recombinación natural (es decir, recombinación del material genético). En este caso, uno o más genes se integrarán, como norma, en el material genético de la planta con el fin de mejorar las propiedades de la planta. Tales modificaciones recombinantes también comprenden modificaciones postraduccionales de proteínas, oligo o polipéptidos, por ejemplo por medio de glicosilación o unión de polímeros tales como, por ejemplo, residuos prenilados, acetilados o farnesilados o residuos de PEG.
- 50 La presente invención también se refiere a una semilla (tal como semillas u otros materiales de propagación de plantas) que comprende la composición según la invención. Los materiales de propagación de plantas pueden tratarse preventivamente con la composición según la invención en el momento de o incluso antes de sembrar o en el momento de o incluso antes de trasplantar. Para el tratamiento de la semilla, se usarán generalmente concentrados solubles en
- 55

agua (LS), suspensiones (FS), polvos (DS), polvos dispersables en agua y solubles en agua (WS, SS), emulsiones (ES), concentrados emulsionables (EC) y geles (GF). Estas composiciones pueden aplicarse a los materiales de propagación, en particular la semilla, en forma no diluida o, preferiblemente, en forma diluida. En este caso, la composición en cuestión puede diluirse de 2 a 10 veces, de modo que desde el 0,01 hasta el 60% en peso, preferiblemente desde el 0,1 hasta el 40% en peso, de sustancia activa está presente en las composiciones usadas para la desinfección de semillas. La aplicación puede efectuarse antes o durante la siembra. El tratamiento de material de propagación de plantas, en particular el tratamiento de la semilla, lo conoce el experto en la técnica y se lleva a cabo mediante espolvoreado, recubrimiento, granulación, inmersión o remojo del material de propagación de plantas, llevándose a cabo preferiblemente el tratamiento mediante granulación, recubrimiento y espolvoreado o mediante tratamiento en el surco de modo que, por ejemplo, se impide la germinación temprana prematura de la semilla. Se prefiere usar suspensiones para el tratamiento de la semilla. Habitualmente, tales composiciones comprenden desde 1 hasta 800 g/l de sustancia activa, desde 1 hasta 200 g/l de tensioactivos, desde 0 hasta 200 g/l de agentes anticongelantes, desde 0 hasta 400 g/l de aglutinantes, desde 0 hasta 200 g/l de colorantes y disolvente, preferiblemente agua.

Las ventajas de la invención son que el tamaño de partícula promedio D_{50} de las microcápsulas puede ser muy bajo; que el tamaño de partícula promedio D_{50} de las microcápsulas puede ser muy estrecho; que cuando las microcápsulas se sintetizan un alto porcentaje de los pesticidas están encapsulados; que el pesticida se libera a lo largo de un periodo prolongado; que la composición presenta una fitotoxicidad reducida.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención sin imponer ninguna limitación.

Ejemplos

Lignosulfonato:	sulfonato de lignina y sodio, polvo, soluble en agua, peso molecular promedio 2700-3100 Da, azufre total aproximadamente el 10-11%.
Poliisocianato A:	poliisocianato basado en diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) que contiene oligómeros de alta funcionalidad e isómeros, líquido libre de disolvente, funcionalidad promedio 2,7, contenido en NCO 32 g/100 g.
Biocida:	Mezcla de 2-metil-4-isotiazolin-3-ona y 1,2-bencisotiazolin-3-ona.
Desespumante:	Desespumante a base de silicona.
Codispersante A:	Alquil C_{12} - C_{14} éter sulfato, etoxilado con 25-25 moles de óxido de etileno, sal de sodio, aproximadamente al 30% en peso disuelto en agua.
Codispersante B:	Alquil C_{12} - C_{14} éter sulfato, etoxilado con 2 moles de óxido de etileno, sal de sodio, aproximadamente al 25% en peso disuelto en agua.
Codispersante C:	Laurilsulfato, sal de sodio.
Codispersante D:	Condensado de ácido alquilnaftalenosulfónico, sal de sodio, al 30% en agua.

20 Análisis del tamaño de partícula

La distribución de tamaño de partícula se ha determinado mediante dispersión de láser estática con un instrumento Malvern Mastersizer 3000 según la norma europea ISO 13320 EN. Se trataron los datos según la teoría de Mie mediante un software proporcionado por Malvern Instruments. En este software, se eligieron "modelo universal" y "modo Fraunhofer". Parámetros importantes son los valores de d_n que indican el diámetro de dispersión, por debajo del cual se encuentran $n\%$ en volumen. Especialmente importantes son los valores de d para $n = 50$ y 90 , los valores de d_{50} y d_{90} . Puesto que la formulación tiene que poder pulverizarse en un proceso agronómico, el d_{50} debe estar en el intervalo de $10\text{ }\mu\text{m}$ o por debajo y el d_{90} en el intervalo de $30\text{ }\mu\text{m}$ o por debajo.

Determinación de la calidad de encapsulación

A 200 ml de agua se le añadió una pequeña cantidad de formulación de microcápsulas, en una cantidad para producir exactamente 100 ppm totales de dimetenamida-P en agua. Posteriormente, se agitó la suspensión durante 10 minutos, luego se extrajo una pequeña muestra A a través de un filtro de teflón de $0,2\text{ }\mu\text{m}$ para retirar microcápsulas intactas. En el filtrado A, se determinó la cantidad de dimetenamida-P mediante HPLC de fase inversa y se calculó dmtap libre: $\text{dmtap libre} = \text{ppm de dmta-p en muestra A} / 100 \text{ ppm} \times 100\%$; o clo libre = $\text{ppm de clo en muestra A} / 20 \text{ ppm} \times 100\%$. El porcentaje de dimetenamida-P (dmtap) libre o clomazona (clo) libre se facilita en la tabla 1 o 2. Buenas formulaciones microencapsuladas producen bajos valores alrededor de o menores del 10% para ambos valores.

Ejemplo 1

Preparación de la fase acuosa: A aproximadamente el 90% en peso del agua necesaria se le añadieron el lignosulfonato (concentración final 14 g/l), los codispersantes A-D o 2-etilhexilsulfato de sodio y se ajustó el pH con KOH a aproximadamente 11,5, si era necesario.

40 Preparación de la fase oleosa: se mezclaron 1142 g de dimetenamida-P con poliisocianato A y opcionalmente con clomazona.

Preparación de la fase de amina: Se preparó una disolución al 25% en peso de 1,6-hexametilendiamina o dietilentriamina en agua.

Disolución final: Se preparó una suspensión de biocida, goma xantana, desespumante y anticongelante de 1,2-propilenglicol en agua.

Preparación de la emulsión y encapsulación: Se bombearon la fase oleosa y la fase acuosa anteriores (cada una 30 ml/min) a temperatura ambiente a través de un molino coloidal con una herramienta de rotor MK a 5000 l/min. Después del molino, la emulsión se hace pasar a través de un reactor de tanque agitado de manera continua, donde se añade la fase de amina de manera continua en la cantidad apropiada, y se calienta la corriente hasta la temperatura de curado de aproximadamente 50°C. Entonces, se recoge el producto en un recipiente y se cura durante 1 h a aproximadamente 50°C. Tras curar, se enfría la suspensión de cápsulas y se añade la fase final de manera discontinua tras agitar para llegar a una concentración final de 2 g/l de biocida, 1 g/l de goma xantana, 55 g/l de anticongelante.

La composición y los resultados analíticos se resumen en la tabla 1. Las composiciones "Comp-1" a "Comp-4" son datos comparativos.

Los datos mostraron que, cuando en lugar del sulfato de alquilo C8, se usaron otros dispersantes, una gran cantidad de pesticida permanecía fuera de las cápsulas o la encapsulación no funcionaba en absoluto. Los datos también mostraron que, cuando en lugar de sulfato de alquilo C8, se usaron otros dispersantes, el tamaño de partícula aumentó hasta un tamaño que normalmente da como resultado obstrucción de los pulverizadores de pesticidas.

Tabla 1 (todas las concentraciones en g/l):

	A	Comp-1	Comp-2	Comp-3	Comp-4
Dimetenamida-P	460	460	460	460	460
Poliisocianato A	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7
Hexametildiamina	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6
Lignosulfonato	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8
2-Etilhexilsulfato de sodio	5,0	-	-	-	-
Codispersante A	-	-	10	3	-
Codispersante B	-	20	-	-	-
Codispersante C	-	-	10	-	-
Codispersante D	-	-	-	7,4	7,4
Pesticida libre [% en peso]	2	n/a ^{a)}	36	33	n/a ^{a)}
D50 [µm]	8,7	n/a ^{a)}	14	12	n/a ^{a)}
D90 [µm]	19	n/a ^{a)}	29	41 ^{b)}	n/a ^{a)}

a): La fase acuosa y la oleosa no se emulsionaron durante la preparación, por tanto no se formaron microcápsulas.
b): Distribución de tamaño de partícula multimodal

Ejemplo 2

Se prepararon las microcápsulas tal como se describió en el ejemplo 1. Se añadió un segundo pesticida, clomazona. La composición y los resultados analíticos se resumieron en la tabla 2.

Table 2 (todas las concentraciones en g/l):

	B	C
Dimetenamida-P	400	400
Clomazona	80	80
Poliisocianato A	18,7	18,7
Hexametildiamina	6,6	-
Dietilenetriammina	-	4,7
Lignosulfonato	13,8	13,8
2-Etilhexilsulfato de sodio	5,0	5,0
Dimetenamida libre [% en peso]	7	6
Clomazona libre [% en peso]	9	11
D50 [µm]	9,6	9,3
D90 [µm]	18	18

REIVINDICACIONES

1. Composición acuosa que comprende en la fase acuosa
 - microcápsulas que comprenden una cubierta y un núcleo, en donde el núcleo contiene un pesticida;
 - y un codispersante de fórmula (I)
- 5 R-X (I)
en la que
R tiene de 6 a 10 átomos de carbono y es alquilo, arilalquilo o alquilarilo;
X es -O-PO₃H₂, -CO₂H, -O-SO₃H, -SO₃H, o sales de los mismos.
2. Composición según la reivindicación 1, en donde R es alquilo C₆-C₈ o alquilarilo C₈-C₁₀.
- 10 3. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde R es alquilo C₈ o alquilarilo C₉ lineal o ramificado.
4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde R es alquilo C₈ ramificado o (CH₃)₂CH-Ph-.
5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde X es -O-SO₃H, -SO₃H o sales de los mismos.
- 15 6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde las microcápsulas tienen un tamaño de partícula promedio D₅₀ de 1 a 20 µm.
7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la cubierta de la microcápsula es una cubierta de poliurea.
8. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende de 0,5 a 50 g/l del codispersante.
9. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende de 10 a 700 g/l de las microcápsulas.
- 20 10. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la razón en peso de las microcápsulas con respecto al codispersante está en el intervalo de desde 200:1 hasta 40:1.
11. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende menos del 0,5% en peso de un tensioactivo hidrófobo.
12. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que está libre de un tensioactivo hidrófobo.
- 25 13. Composición según la reivindicación 11 o 12, en donde el tensioactivo hidrófobo es un compuesto de fórmula (II)
$$R^3-O-(C_nH_{2n}O)_x-(C_mH_{2m}O)_y-Z \quad (II)$$

en la que
R³ es una unidad C₁₁-C₄₀;
Z es -P(O)(R^a)(OH), -CH₂-CH₂-PO₃H₂, -CH₂-CH₂-CO₂H, -SO₃H, -CH₂-CH₂-CH₂-SO₃H, o sales de los mismos;
- 30 R^a es R³-O-(C_nH_{2n}O)_x-(C_mH_{2m}O)_y- u -OH;
n, m independientemente entre sí son un valor de desde 2 hasta 6;
x, y independientemente entre sí son un valor de desde 0 hasta 100; y
x+y da un valor de desde 1 hasta 100.
14. Método de preparación de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 sintetizando las microcápsulas en la fase acuosa en presencia del codispersante.
- 35 15. Método de control de hongos fitopatógenos y/o crecimiento vegetal no deseado y/o ataque de ácaros o insectos no deseado y/o para regular el crecimiento de las plantas, en el que se permite que la composición tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 actúe sobre las plagas respectivas, su entorno o las plantas de cultivo que van a protegerse de las plagas respectivas, sobre el suelo y/o sobre plantas no deseadas y/o sobre las plantas de cultivo y/o sobre su entorno.
- 40