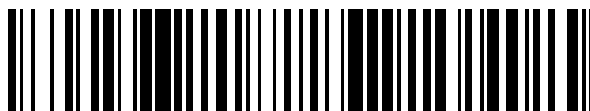


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 805 068**

51 Int. Cl.:

A01N 25/04	(2006.01)
A01N 25/10	(2006.01)
A01N 43/36	(2006.01)
A01N 43/653	(2006.01)
A01N 47/24	(2006.01)
A01N 53/00	(2006.01)
A01P 3/00	(2006.01)
A01P 7/00	(2006.01)
A01P 13/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.05.2015 PCT/EP2015/061789**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **10.12.2015 WO15185430**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2015 E 15724695 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2020 EP 3164002**

54 Título: **Suspoemulsión agroquímica que comprende partículas de polímero hechas de (met)acrilato de metilo y (met)acrilato de alquilo C2-C8**

30 Prioridad:

03.06.2014 US 201462006910 P
05.08.2014 US 201462033141 P
08.08.2014 EP 14180353
12.08.2014 EP 14180602
12.08.2014 EP 14180592

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.02.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

AUWETER, HELMUT;
XU, WEN;
RUMLEY, MEGAN y
KRAYER, MICHAEL

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 805 068 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

Suspoemulsión agroquímica que comprende partículas de polímero hechas de (met)acrilato de metilo y (met)acrilato de alquilo C₂-C₈

Descripción

5 La presente invención se refiere a una suspoemulsión acuosa que comprende un primer pesticida, que se disuelve en un disolvente inmiscible con agua, un segundo pesticida, que se suspende en una fase acuosa continua y un polímero en forma de partículas de polímero, en donde el polímero comprende (met)acrilato de metilo y (met)acrilato de alquilo C₂-C₈ en forma polimerizada. Además, la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de dicha suspoemulsión poniendo en contacto agua, el primer pesticida, el segundo pesticida, el disolvente inmiscible con agua y
10 las partículas de polímero. Materia adicional son 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 suspoemulsión 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; y una semilla que contiene dicha suspoemulsión. La presente invención comprende combinaciones de características preferidas con otras características preferidas.

15 Las suspoemulsiones agroquímicas se conocen también como agroformulaciones de tipo "SE".

El documento US 6.455.471 B1 da a conocer suspoemulsiones acuosas que comprenden dos herbicidas y un copolímero de injerto acrílico.

20 El documento US 2011/257166 A1 da a conocer suspoemulsiones acuosas que comprenden dos fungicidas y un copolímero de injerto acrílico.

El documento US 2006/171979 A1 da a conocer suspoemulsiones acuosas que comprenden dos fungicidas y un copolímero de injerto acrílico.

El documento US 2011/166309 A1 da a conocer formulaciones de pesticidas en las que un copolímero estabiliza dos principios activos en una fase acuosa en una forma finamente distribuida.

25 El objeto de la presente invención era mejorar adicionalmente formulaciones agroquímicas, por ejemplo con respecto a su estabilidad en almacenamiento, su resistencia a la lluvia, su estabilidad en dilución y su actividad biológica.

30 El objeto se logró mediante una suspoemulsión acuosa que comprende un primer pesticida que se disuelve en un disolvente inmiscible con agua, un segundo pesticida que se suspende en una fase acuosa continua y un polímero en forma de partículas de polímero, en donde el polímero comprende (met)acrilato de metilo y (met)acrilato de alquilo C₂-C₈ en forma polimerizada.

Una suspoemulsión (SE) es normalmente un tipo convencional de formulación en el campo de las formulaciones agroquímicas. En formulaciones de SE de pesticidas, la suspoemulsión está preformada en el producto comercial y se diluye convencionalmente con un portador, tal como agua, cuando se constituye la mezcla de pulverización.

35 La suspoemulsión comprende habitualmente una fase acuosa continua, una fase oleosa dispersada y una fase sólida suspendida. La fase oleosa forma habitualmente gotitas dentro de la fase acuosa. La fase oleosa comprende habitualmente el disolvente inmiscible con agua. La fase oleosa comprende habitualmente el primer pesticida, que se disuelve en el disolvente inmiscible con agua. La fase sólida forma habitualmente partículas sólidas dentro de la fase acuosa. La fase sólida comprende habitualmente el segundo pesticida, que se suspende en una fase acuosa continua.

40 El primer pesticida se disuelve en el disolvente inmiscible con agua. Preferiblemente, el primer pesticida está presente al menos en la fase oleosa dispersada de la suspoemulsión. El segundo pesticida se suspende en la fase acuosa continua. Preferiblemente, el segundo pesticida está presente al menos en la fase sólida de la suspoemulsión.

La suspoemulsión puede comprender al menos un pesticida adicional además del primer y segundo pesticida. El pesticida adicional puede estar presente en la fase oleosa y/o en la fase acuosa.

45 El tamaño de gotita medio de las gotitas de la fase oleosa está habitualmente en el intervalo de desde 0,1 hasta 20 μm , en particular de desde 0,3 hasta 10 μm y específicamente de desde 0,5 hasta 4,0 μm . El tamaño de gotita medio puede determinarse mediante medición del tamaño de partícula por medio de difracción láser, por ejemplo usando un instrumento Malvern Mastersizer 2000.

50 El segundo pesticida puede estar presente en forma de partículas cristalinas o amorfas que son sólidas a 20°C. El segundo pesticida está presente habitualmente en forma de partículas sólidas. El segundo pesticida tiene una distribución de tamaño de partícula habitualmente con un valor x_{50} de desde 0,1 hasta 10 μm , preferiblemente de 0,2 μm a 5 μm y de manera especialmente preferible de 0,5 μm a 2 μm . La distribución de tamaño de partícula puede determinarse mediante difracción de luz láser de una suspensión acuosa que comprende las partículas. La preparación de muestras, por ejemplo la dilución hasta la concentración de medición, dependerá, en este método de medición, de la

finura y concentración de las sustancias activas en la muestra de suspensión y del aparato usado (por ejemplo instrumento Malvern Mastersizer), entre otros. El procedimiento debe desarrollarse para el sistema en cuestión y lo conoce un experto en la técnica.

5 La suspoemulsión es una suspoemulsión acuosa, lo que significa por ejemplo que la suspoemulsión comprende agua. La suspoemulsión puede comprender al menos el 5% en peso, preferiblemente al menos el 10% en peso y de manera especialmente preferible al menos el 15% en peso de agua basándose en el peso total de la suspoemulsión. La suspoemulsión puede comprender desde el 20 hasta el 85% en peso, preferiblemente desde el 30 hasta el 75% en peso y de manera especialmente preferible desde el 35 hasta el 70% en peso de agua, basándose en el peso total de la suspoemulsión.

10 La suspoemulsión comprende un disolvente inmiscible con agua. El disolvente inmiscible con agua puede ser soluble en agua a 20°C hasta 50 g/l, preferiblemente hasta 20 g/l y en particular hasta 5 g/l.

Ejemplos adecuados de disolventes inmiscibles con agua son

- un disolvente hidrocarbonado tal como hidrocarburos alifáticos, cíclicos y aromáticos (por ejemplo tolueno, xileno, parafina, tetrahidronaftaleno, naftaleno alquilados o sus derivados, fracciones de aceite mineral de punto de ebullición de medio a alto (tales como queroseno, gasoil, aceites de alquitrán de hulla));
- un aceite vegetal tal como aceite de maíz, aceite de colza;
- acetato de bencilo;
- un éster de ácido graso tal como éster alquílico C₁-C₁₀ de un ácido graso C₁₀-C₂₂; o
- ésteres metílicos o etílicos de aceites vegetales tales como éster metílico de aceite de colza o éster metílico de aceite de maíz.

También son posibles mezclas de los disolventes mencionados anteriormente. Disolventes preferidos son hidrocarburos aromáticos.

25 Disolventes inmiscibles con agua adecuados son hidrocarburos aromáticos. Los hidrocarburos aromáticos son compuestos que consiste en carbono e hidrógeno y que comprenden grupos aromáticos. Se prefieren hidrocarburos aromáticos o sus mezclas con un punto de ebullición inicial de al menos 160°C, preferiblemente al menos 180°C. Ejemplos de hidrocarburos aromáticos son benceno, tolueno, o-, m- o p-xileno, naftaleno, bifenilo, o- o m-terfenilo, hidrocarburos aromáticos que están mono- o polisustituidos con alquilo C₁-C₂₀, tales como etilbenceno, dodecibenceno, tetradecibenceno, hexadecibenceno, metilnaftaleno, diisopropilnaftaleno, hexilnaftaleno o decilnaftaleno. Otros que son adecuados son mezclas de hidrocarburos aromáticos con un punto de ebullición inicial de al menos 160°C.

30 Hidrocarburos aromáticos preferidos son mezclas de hidrocarburos aromáticos con un punto de ebullición inicial de al menos 160°C, preferiblemente al menos 180°C. También son posibles mezclas de los hidrocarburos aromáticos anteriores.

Habitualmente, la suspoemulsión comprende desde el 5 hasta el 60% en peso, preferiblemente desde el 10 hasta el 55% en peso, de manera especialmente preferible desde el 20 hasta el 45% en peso del disolvente inmiscible con agua, en cada caso basándose en el peso total de la suspoemulsión.

40 La suspoemulsión puede comprender, además del disolvente inmiscible con agua, también un disolvente soluble en agua. El disolvente soluble en agua puede ser soluble en agua a 20°C más de 50 g/l, preferiblemente más de 100 g/l. Habitualmente, la suspoemulsión comprende menos del 10% en peso, preferiblemente menos del 3% en peso, de manera especialmente preferible menos del 1% en peso del disolvente soluble en agua, en cada caso basándose en el peso total de la suspoemulsión. En una forma, la suspoemulsión está esencialmente libre de un disolvente soluble en agua.

45 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. Pesticidas preferidos son fungicidas, insecticidas, herbicidas y reguladores del crecimiento. Pesticidas especialmente preferidos son insecticidas. 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, 16ª ed. (2013), 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, milbemecinas, análogos de hormonas juveniles, haluros de alquilo, compuestos de organoestaño, análogos de nereistoxina, benzoilureas, diacilhidrazinas, acaricidas METI, e insecticidas tales como cloropicrina, pimetozina, flonicamida, clofentezina, hexitiazox, etoxazol, diafentiurón, propargita, tetradifon, clorofenapir, DNOC, buprofezina, ciromazina, amitraz, hidrametilnona, acequinocilo, fluacipirim, rotenona, o sus derivados. Fungicidas adecuados son fungicidas de las clases de dinitroanilinas, alilaminas, anilino pirimidinas, antibióticos, hidrocarburos aromáticos, bencenosulfonamidas, bencimidazoles, bencisotiazoles, benzofenonas, benzotiadiazoles, benzotriazinas, carbamatos

50 de bencilo, carbamatos, carboxamidas, diamidas de ácido carboxílico, cloronitros, oximas de cianoacetamida,

5 cianoimidazoles, ciclopropanocarboxamidas, dicarboximidas, dihidrodioxazinas, crotonatos de dinitrofenilo, ditiocarbamatos, ditiolanos, etilfosfonatos, etilaminotiazolcarboxamidas, guanidinas, hidroxí-(2-amino)pirimidinas, hidroxianilidas, imidazoles, imidazolinonas, sustancias inorgánicas, isobenzofuranonas, metoxiacrilatos, metoxicarbamatos, morfolinós, N-fenilcarbamatos, oxazolindionas, oximinoacetatos, oximinoacetamidas, nucleósidos de peptidilpirimidina, fenilacetamidas, fenilamidas, fenilpirroles, fenilureas, fosfonatos, fosforotiolatos, ácidos ftalámicos, ftalimidas, piperazinas, piperidinas, propionamidas, piridazinonas, piridinas, piridinilmetilbenzamidas, pirimidinaminas, pirimidinas, pirimidinonahidrazonas, pirroloquinolinonas, quinazolinonas, quinolinas, quinonas, sulfamidas, sulfamoi(triazoles, 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, benzotiadiazinonas, bupiridilio, carbamatos, cloroacetamidas, ácidos clorocarboxílicos, ciclohexanodionas, dinitroanilinas, dinitrofenol, difenil éter, glicinas, imidazolinonas, isoxazoles, isoxazolidinonas, nitrilos, N-fenilftalimidas, oxadiazoles, oxazolindionas, oxiacetamidas, ácidos fenoxicarboxílicos, fenilcarbamatos, fenilpirazoles, fenilpirazolinonas, fenilpiridazinas, ácidos fosfínicos, fosforoamidatos, fosforoditioatos, ftalamatos, pirazoles, piridazinonas, piridinas, ácidos piridincarboxílicos, piridincarboxamidas, pirimidindionas, pirimidinil(tio)benzoatos, ácidos quinolincarboxílicos, semicarbazonas, sulfonilaminocarboniltriázolinonas, sulfonilureas, tetrazolinonas, tiadiazoles, tiocarbamatos, triazinas, triazinonas, triazoles, triazolinonas, triazolocarboxamidas, triazolopirimidinas, tricetonas, uracilos, ureas.

10 El primer pesticida puede comprender al menos un pesticida insoluble en agua. El segundo pesticida puede comprender al menos un pesticida insoluble en agua. Los pesticidas insolubles en agua pueden tener una solubilidad en agua de hasta 10 g/l, preferiblemente hasta 1 g/l, y en particular hasta 0,5 g/l, a 20°C.

15 El primer pesticida puede ser soluble en el disolvente inmiscible con agua (por ejemplo tolueno), por ejemplo en una cantidad de al menos 5 g/l, preferiblemente al menos 20 g/l y en particular al menos 40 g/l, a 20°C.

El primer pesticida puede ser sólido o líquido a 20°C.

20 El segundo pesticida puede tener un punto de fusión de al menos 40°C, preferiblemente al menos 50°C y en particular al menos 70°C.

Habitualmente, la suspoemulsión comprende desde el 0,1 hasta el 35% en peso, preferiblemente desde el 0,5 hasta el 20% en peso, de manera especialmente preferible desde el 1 hasta el 10% en peso del primer pesticida, en cada caso basándose en el peso total de la suspoemulsión.

30 Habitualmente, la suspoemulsión comprende desde el 0,1 hasta el 35% en peso, preferiblemente desde el 0,5 hasta el 25% en peso, de manera especialmente preferible desde el 2 hasta el 15% en peso del segundo pesticida, en cada caso basándose en el peso total de la suspoemulsión.

35 Habitualmente, la suspoemulsión comprende desde el 0,1 hasta el 35% en peso, preferiblemente desde el 0,5 hasta el 25% en peso, de manera especialmente preferible desde el 3 hasta el 15% en peso de la suma de todos los pesticidas (por ejemplo la suma del primer pesticida, el segundo pesticida y el pesticida adicional), en cada caso basándose en el peso total de la suspoemulsión.

Las partículas de polímero comprenden el polímero, en donde el polímero comprende (met)acrilato de metilo y (met)acrilato de alquilo C₂-C₈ en forma polimerizada. Preferiblemente, las partículas de polímero consisten en el polímero, en donde el polímero comprende (met)acrilato de metilo y (met)acrilato de alquilo C₂-C₈ en forma polimerizada.

40 El polímero comprende (met)acrilato de metilo (monómero A) y (met)acrilato de alquilo C₂-C₈ (monómero B) en forma polimerizada.

El término "(met)acrilato de metilo" se refiere a metacrilato de metilo y/o acrilato de metilo. Preferiblemente (met)acrilato de metilo (monómero A) es metacrilato de metilo.

45 El polímero comprende habitualmente al menos el 20% en peso, preferiblemente al menos el 30% en peso y en particular al menos el 40% en peso del (met)acrilato de metilo (por ejemplo metacrilato de metilo), basándose en el peso total de los monómeros. El polímero comprende habitualmente hasta el 80% en peso, preferiblemente hasta el 70% en peso y en particular hasta el 60% en peso del (met)acrilato de metilo (por ejemplo metacrilato de metilo), basándose en el peso total de los monómeros.

50 El término "(met)acrilato de alquilo C₂-C₈" se refiere a acrilato de alquilo C₂-C₈ y/o metacrilato de alquilo C₂-C₈. El monómero B es (met)acrilato de alquilo C₂-C₈, preferiblemente (met)acrilato de alquilo C₃-C₆ y en particular acrilato de butilo. En otra forma preferida el monómero B es acrilato de alquilo C₂-C₈, más preferiblemente acrilato de alquilo C₃-C₆ y en particular acrilato de butilo.

55 El polímero comprende habitualmente al menos el 20% en peso, preferiblemente al menos el 30% en peso y en particular al menos el 40% en peso del monómero B (por ejemplo acrilato de butilo), basándose en el peso total de los monómeros. El polímero comprende habitualmente hasta el 80% en peso, preferiblemente hasta el 70% en peso y en

particular hasta el 60% en peso del monómero B (por ejemplo acrilato de butilo), basándose en el peso total de los monómeros.

En una forma el polímero comprende metacrilato de metilo y (met)acrilato de alquilo C₂-C₈ en forma polimerizada. En otra forma el polímero comprende metacrilato de metilo y acrilato de alquilo C₃-C₆ en forma polimerizada.

- 5 En una forma preferida el polímero comprende del 30 al 70% en peso de metacrilato de metilo y del 30 al 70% en peso de (met)acrilato de alquilo C₂-C₈ en forma polimerizada.

En otra forma preferida el polímero comprende del 30 al 70% en peso de metacrilato de metilo y del 30 al 70% en peso de acrilato de alquilo C₃-C₆ en forma polimerizada.

- 10 En una forma más preferida el polímero comprende del 35 al 65% en peso de metacrilato de metilo y del 35 al 65% en peso de (met)acrilato de alquilo C₂-C₆ en forma polimerizada.

En otra forma el polímero comprende del 35 al 65% en peso de metacrilato de metilo y del 35 al 65% en peso de acrilato de butilo en forma polimerizada.

El polímero puede comprender al menos un (por ejemplo de uno a cinco) monómero adicional (monómero C) en forma polimerizada además del monómero A y monómero B.

- 15 Los monómeros adicionales adecuados (monómero C) incluyen, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acetato de vinilo, estireno, acrilonitrilo, y mezclas de los mismos. Los ejemplos adicionales incluyen viniltoluenos; dienos conjugados (por ejemplo, 1,3-butadieno e isopreno); ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados o anhídridos de los mismos (por ejemplo, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido dimetilacrílico, ácido etilacrílico, ácido alilacético, ácido vinilacético, ácido maleico, ácido fumárico, ácido mesacónico, ácido metilenmalónico, ácido citracónico, anhídrido maleico, anhídrido itacónico y anhídrido metilmalónico); ésteres de ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico, con alcoholes C1-C12, C1-C8 o C1-C4 tales como maleato de dimetilo y maleato de n-butilo); acrilamidas y acrilamidas sustituidas con alquilo (por ejemplo, (met)acrilamida, N-terc-butilacrilamida y N-metil(met)acrilamida); diacetona acrilamida; (met)acrilonitrilo; haluros de vinilo y vinilideno (por ejemplo, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno); ésteres vinílicos de ácidos mono- o dicarboxílicos C1-C18 (por ejemplo, propionato de vinilo, n-burirato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo); ésteres hidroxialquílicos C1-C4 de ácidos mono- o dicarboxílicos C3-C6, especialmente de ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido maleico, o sus derivados alcoxilados con desde 2 hasta 50 moles de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de los mismos, o ésteres de estos ácidos con alcoholes C1-C18 alcoxilados con desde 2 hasta 50 moles de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de los mismos (por ejemplo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo y acrilato de metilpoliglicol); monómeros de silano; y monómeros que contienen grupos glicídilo (por ejemplo, metacrilato de glicídilo). Tal como se usa en el presente documento, el término "(met)acrilato" incluye tanto acrilatos como metacrilatos.
- 20
- 25
- 30

Otros ejemplos del monómero C que pueden usarse incluyen 1-olefinas lineales, 1-olefinas de cadena ramificada u olefinas cíclicas (por ejemplo, eteno, propeno, buteno, isobuteno, penteno, ciclopenteno, hexeno y ciclohexeno); vinil y alil alquil éteres que tienen de 1 a 40 átomos de carbono en el radical alquilo, en el que el radical alquilo puede portar posiblemente sustituyentes adicionales tales como un grupo hidroxilo, un grupo amino o dialquilamino, o uno o más grupos alcoxilados (por ejemplo, metil vinil éter, etil vinil éter, propil vinil éter, isobutil vinil éter, 2-etilhexil vinil éter, vinil ciclohexil éter, vinil 4-hidroxibutil éter, decil vinil éter, dodecil vinil éter, octadecil vinil éter, 2-(di-*n*-butilamino)etil vinil éter, 2-(di-*n*-butilamino)etil vinil éter, metildiglicol vinil éter, y los correspondientes alil éteres); monómeros sulfofuncionales (por ejemplo, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, estirenosulfonato, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, y sus correspondientes sales de amonio o metal alcalino, acrilato de sulfopropilo y metacrilato de sulfopropilo); ácido vinilfosfónico, vinilfosfonato de dimetilo, y otros monómeros de fósforo; (met)acrilatos de alquilaminoalquilo o alquilaminoalquil(met)acrilamidas o productos de cuaternización de los mismos (por ejemplo, (met)acrilato de 2-(*N,N*-dimetilamino)etilo, (met)acrilato de 3-(*N,N*-dimetilamino)propilo, cloruro de (met)acrilato de 2-(*N,N,N*-trimetilamino)etilo, 2-dimetilaminoetil(met)acrilamida, 3-dimetilaminopropil(met)acrilamida y cloruro de 3-trimetilamoniopropil(met)acrilamida); ésteres alílicos de ácidos monocarboxílicos C1-C30; compuestos de *N*-vinilo (por ejemplo, *N*-vinilformamida, *N*-vinil-*N*-metilformamida, *N*-vinilpirrolidona, *N*-vinilimidazol, 1-vinil-2-metilimidazol, 1-vinil-2-metilimidazolina, *N*-vinilcaprolactama, vinilcarbazol, 2-vinilpiridina y 4-vinilpiridina).

- 50 El monómero C usado puede incluir monómeros de reticulación, tales como divinilbenceno; diacrilato de 1,4-butanodiol; anhídrido de ácido metacrílico; monómeros que contienen grupos 1,3-diceto (por ejemplo, (met)acrilato de acetoacetoxietilo o diacetonaacrilamida); y monómeros que contienen grupos urea (por ejemplo, (met)acrilato de ureidoetilo, ácido acrilamidoglicólico y metil éter de metacrilamidoglicolato); y agentes de reticulación de silano (por ejemplo, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano y 3-mercaptopropiltrimetoxisilano). Los ejemplos adicionales de agentes de reticulación incluyen *N*-alquilolamidas de ácidos carboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados que tienen de 3 a 10 átomos de carbono y ésteres de los mismos con alcoholes que tienen de 1 a 4 átomos de carbono (por ejemplo, *N*-metilolacrilamida y *N*-metilolmetacrilamida); agentes de reticulación a base de glioxal; monómeros que contienen dos radicales vinilo; monómeros que contienen dos radicales vinilideno; y monómeros que contienen dos radicales alquenilo. Los monómeros de reticulación a modo de ejemplo incluyen diésteres o triésteres de alcoholes dihidroxilados y trihidroxilados con ácidos monocarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados (por ejemplo, di(met)acrilatos,
- 55

5 tri(met)acrilatos), de los cuales a su vez pueden emplearse ácido acrílico y ácido metacrílico. Ejemplos de tales monómeros que contienen dos dobles enlaces etilénicamente insaturados no conjugados son diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol, tales como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de 1,4-butilenglicol y diacrilato de propilenglicol, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo y metilénbisacrilamida. Los monómeros de reticulación, cuando se usan en el copolímero, pueden estar presentes en una cantidad de desde el 0,2% hasta el 5% en peso basándose en el peso del monómero total. Habitualmente, el polímero está libre de monómeros de reticulación.

10 Preferiblemente, el monómero C comprende un monómero ácido, que puede comprender una unidad ácida. Preferiblemente, el monómero ácido comprende una unidad de ácido carboxílico, una unidad de ácido sulfónico y/o sales de los mismos. En particular, el monómero ácido comprende una unidad de ácido carboxílico y/o sales del mismo.

15 Ejemplos de monómeros ácidos son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2 metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamidoetanosulfónico, ácido 2-metacrilamidoetanosulfónico, ácido 2-acriloxietanosulfónico, ácido 2-metacriloxietanosulfónico, ácido 3-acriloxipropanosulfónico, ácido 2-metacriloxipropanosulfónico, y/o sales de los mismos.

20 Si los monómeros ácidos están presentes en su forma de sal, tienen un catión correspondiente como contraión. Ejemplos de cationes adecuados son cationes de metales alcalinos, tales como Na^+ o K^+ , iones de metales alcalinotérreos, tales como Ca^{2+} y Mg^{2+} , además iones de amonio, tales como NH_4^+ , cationes de tetraalquilamonio, tales como tetrametilamonio, tetraetilamonio y tetrabutilamonio, además aminas primarias, secundarias y terciarias protonadas, en particular las que portan 1, 2 o 3 radicales seleccionados del grupo que consiste en grupos alquilo C_1 - C_{20} y grupos hidroxietilo, por ejemplo las formas protonadas de mono-, di- y tributilamina, propilamina, diisopropilamina, hexilamina, dodecilamina, oleilamina, estearilamina, oleilamina etoxilada, estearilamina etoxilada, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina o de N,N-dimetiletanolamina.

25 El comonómero ácido más preferido es ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido itacónico, en particular ácido acrílico y/o ácido itacónico.

30 El polímero comprende habitualmente al menos el 0,05% en peso, preferiblemente al menos el 0,2% en peso y en particular al menos el 0,7% en peso del monómero ácido (por ejemplo ácido acrílico y/o ácido itacónico), basándose en el peso total de los monómeros. El polímero comprende habitualmente hasta el 10% en peso, preferiblemente hasta el 5,0% en peso y en particular hasta el 2,5% en peso del monómero ácido (por ejemplo ácido acrílico y/o ácido itacónico), basándose en el peso total de los monómeros.

En otra forma preferida, el monómero C comprende una acrilamida.

35 El polímero comprende habitualmente al menos el 0,05% en peso, preferiblemente al menos el 0,2% en peso y en particular al menos el 0,7% en peso de la acrilamida, basándose en el peso total de los monómeros. El polímero comprende habitualmente hasta el 10% en peso, preferiblemente hasta el 4,0% en peso y en particular hasta el 2,0% en peso de la acrilamida, basándose en el peso total de los monómeros.

En una forma más preferida, el monómero C comprende un monómero ácido (por ejemplo ácido acrílico y/o ácido itacónico) y acrilamida.

40 El polímero comprende habitualmente al menos el 0,05% en peso, preferiblemente al menos el 0,2% en peso y en particular al menos el 0,7% en peso de la acrilamida, basándose en el peso total de los monómeros. El polímero comprende habitualmente hasta el 10% en peso, preferiblemente hasta el 4,0% en peso y en particular hasta el 2,0% en peso de la acrilamida, basándose en el peso total de los monómeros.

45 El polímero comprende habitualmente al menos el 0,1% en peso, preferiblemente al menos el 0,8% en peso y en particular al menos el 2,0% en peso del monómero C (por ejemplo ácido acrílico y acrilamida, y opcionalmente ácido itacónico), basándose en el peso total de los monómeros. El polímero comprende habitualmente hasta el 20% en peso, preferiblemente hasta el 15% en peso y en particular hasta el 10% en peso del monómero C (por ejemplo ácido acrílico y acrilamida, y opcionalmente ácido itacónico), basándose en el peso total de los monómeros.

50 En una forma el polímero comprende metacrilato de metilo y (met)acrilato de alquilo C_2 - C_8 en forma polimerizada, y opcionalmente el monómero C (por ejemplo en donde el monómero C comprende un monómero ácido y/o acrilamida). En otra forma el polímero comprende metacrilato de metilo y acrilato de alquilo C_3 - C_6 en forma polimerizada, y opcionalmente el monómero C (por ejemplo en donde el monómero C comprende un monómero ácido y/o acrilamida).

En una forma preferida el polímero comprende del 30 al 70% en peso de metacrilato de metilo y del 30 al 70% en peso de (met)acrilato de alquilo C_2 - C_8 en forma polimerizada, y opcionalmente del 0,1 al 20% en peso del monómero C (por ejemplo en donde el monómero C comprende un monómero ácido y/o acrilamida).

En otra forma preferida el polímero comprende del 30 al 70% en peso de metacrilato de metilo y del 30 al 70% en peso de acrilato de alquilo C₃-C₆ en forma polimerizada, y opcionalmente del 0,8 al 15% en peso del monómero C (por ejemplo en donde el monómero C comprende un monómero ácido y/o acrilamida).

5 En una forma más preferida, el polímero comprende del 35 al 65% en peso de metacrilato de metilo y del 35 al 65% en peso de (met)acrilato de alquilo C₂-C₆ en forma polimerizada, y opcionalmente del 0,8 al 10% en peso del monómero C (por ejemplo en donde el monómero C comprende ácido acrílico y/o acrilamida).

En otra forma el polímero comprende del 35 al 65% en peso de metacrilato de metilo y del 35 al 65% en peso de acrilato de butilo en forma polimerizada, y opcionalmente del 2,0 al 3,0% en peso del monómero C (por ejemplo en donde el monómero C comprende ácido acrílico y/o acrilamida).

10 El polímero descrito en el presente documento puede prepararse polimerizando los monómeros (por ejemplo monómeros A, B y opcionalmente C) usando polimerización en emulsión por radicales libres. La temperatura de polimerización en emulsión es generalmente de desde 30°C hasta 95°C o desde 75°C hasta 90°C. El medio de polimerización puede incluir agua sola o una mezcla de agua y líquidos miscibles con agua, tales como metanol. En algunas realizaciones, se usa agua sola. La polimerización en emulsión puede llevarse a cabo o bien como un proceso discontinuo, semicontinuo o bien discontinuo. Normalmente, se usa un proceso semicontinuo. En algunas realizaciones, una porción de los monómeros puede calentarse hasta la temperatura de polimerización y polimerizarse parcialmente, y el resto del lote de polimerización puede alimentarse posteriormente a la zona de polimerización de manera continua, en etapas o con superposición de un gradiente de concentración. Alternativamente, pueden usarse otros métodos de polimerización en heterofase, tal como polimerización en miniemulsión. Los ejemplos adicionales de métodos de polimerización incluyen los descritos, por ejemplo, en Antonietti *et al*, *Macromol. Chem. Phys.*, 204:207-219 (2003), que se incorpora en el presente documento por referencia.

25 La polimerización en emulsión por radicales libres puede llevarse a cabo en presencia de un iniciador de polimerización por radicales libres. Los iniciadores de polimerización por radicales libres que pueden usarse en el proceso son todos aquellos que sean capaces de iniciar una polimerización en emulsión acuosa por radicales libres incluyendo peroxidisulfatos de metales alcalinos y H₂O₂, o compuestos azoicos. También pueden usarse sistemas combinados que comprenden al menos un agente reductor orgánico y al menos un peróxido y/o hidroperóxido, por ejemplo, hidroperóxido de terc-butilo y la sal metálica de sodio de ácido hidroximetanosulfínico o peróxido de hidrógeno y ácido ascórbico. También pueden usarse sistemas combinados que contienen adicionalmente una pequeña cantidad de un compuesto de metal que es soluble en el medio de polimerización y cuyo componente metálico puede existir en más de un estado de oxidación, por ejemplo, ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/peróxido de hidrógeno, en donde el ácido ascórbico puede reemplazarse por la sal metálica de sodio de ácido hidroximetanosulfínico, sulfito de sodio, hidrogenosulfito de sodio o bisulfito metálico de sodio y el peróxido de hidrógeno puede reemplazarse por hidroperóxido de terc-butilo o peroxidisulfatos de metales alcalinos y/o peroxidisulfatos de amonio. En los sistemas combinados, el compuesto derivado de hidratos de carbono puede usarse también como componente reductor. En general, la cantidad de sistemas iniciadores de radicales libres empleada puede ser de desde el 0,1 hasta el 2%, basándose en la cantidad total de los monómeros que van a polimerizarse. En algunas realizaciones, los iniciadores son peroxidisulfatos de amonio y/o metales alcalinos (por ejemplo, persulfato de sodio), solos o como un constituyente de sistemas combinados. La manera en la que el sistema iniciador de radicales libres se añade al reactor de polimerización durante la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres no es crítica. O bien puede introducirse todo en el reactor de polimerización al comienzo, o bien añadirse de manera continua o gradual a medida que se consume durante la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres. En detalle, es depende de una manera conocida por un experto habitual en la técnica de tanto la naturaleza química del sistema iniciador como de la temperatura de polimerización. En algunas realizaciones, se introduce parte al comienzo y el resto se añade a la zona de polimerización a medida que se consume. También es posible llevar a cabo la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres bajo presión superatmosférica o reducida.

45 Pueden incluirse uno o más tensioactivos de polimerización para mejorar ciertas propiedades de la dispersión, incluyendo estabilidad de partículas. Por ejemplo, podrían usarse tensioactivos de lauril éter sulfato de sodio, hexametrafosfato de sodio, pirofosfato de tetrasodio, pirofosfato de tetrapotasio y ácido alquilbencenosulfónico o sulfonato. Los ejemplos de tensioactivos disponibles comercialmente incluyen CALFOAM ES-303 (Pilot Chemical Company; Cincinnati, OH); DOWFAX 2A1, un tensioactivo de disulfonato de alquildifenilóxido disponible de Dow Chemical Company (Midland, MI); y ALCOSPERSE 149, un tensioactivo de poliácido de sodio disponible de Akzo Nobel Surface Chemistry (Chicago, IL). En general, la cantidad de tensioactivos de polimerización empleados puede ser de desde el 0,01 hasta el 5%, basándose en la cantidad total de los monómeros que van a polimerizarse.

55 Además, con el fin de ajustar las propiedades de formación de película del polímero, las partículas de polímero pueden comprender también lo que se conocen como agentes de consolidación de formación de película (plastificantes), siendo ejemplos etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, hexilenglicol, alquil éteres y ésteres de alquil éter de glicoles y poliglicoles, por ejemplo, monoetil éter de dietilenglicol, acetato de monoetil éter de dietilenglicol, monobutil éter de dietilenglicol, diacetato de hexilenglicol, monoetil éter de propilenglicol, monofenil éter, monobutil éter y monopropil éter, monometil éter de dipropilenglicol y mono-n-butil éter, mono-n-butil éter de tripropilenglicol y los acetatos de dichos monoalquil éteres, tales como acetato de butoxibutilo, y también ésteres alquílicos de ácidos mono- y dicarboxílicos alifáticos, tales como Texanol® de Eastman, o mezclas de calidad técnica de ésteres dibutílicos de ácido succínico,

ES 2 805 068 T3

- glutámico y adípico. Agentes auxiliares de formación de película se emplean habitualmente en cantidades de desde el 0,1 hasta el 20 por ciento en peso, basándose en el polímero. En una forma, las partículas de polímero comprenden menos del 5% en peso, preferiblemente menos del 2% en peso y en particular menos del 0,3% en peso de plastificantes. Preferiblemente, las partículas de polímero están libres de plastificantes.
- 5 Opcionalmente, pueden usarse pequeñas cantidades (por ejemplo, desde el 0,01 hasta el 2% en peso basándose en el peso de monómero total) de reguladores del peso molecular, tales como un mercaptano. Tales sustancias se añaden preferiblemente a la zona de polimerización en una mezcla con los monómeros que van a polimerizarse y se consideran parte de la cantidad total de monómeros insaturados usados en el copolímero.
- 10 El peso molecular promedio del polímero es habitualmente de desde 10.000 hasta 5.000.000 Da, preferiblemente desde 100.000 hasta 1.000.000 Da y en particular desde 300.000 hasta 800.000 Da.
- El polímero tiene habitualmente una temperatura de transición vítrea (Tg) de entre -10 y +70°C, preferiblemente entre 0 y +70°C y en particular entre +10 y +60°C. La Tg puede determinarse mediante calorimetría diferencial de barrido, DSC.
- 15 El polímero tiene habitualmente una temperatura de formación de película mínima (MMFT) de entre -10 y +70°C, preferiblemente entre 0 y +70°C y en particular entre +10 y +60°C. La MMFT puede determinarse mediante instrumentos de MMFT comerciales.
- Las partículas de polímero pueden usarse o prepararse en forma de una dispersión acuosa de partículas de polímero. El contenido sólido de dicha dispersión puede ser de desde el 20 hasta el 80% en peso.
- 20 Las partículas de polímero pueden tener un tamaño de partícula de hasta 5000 nm, preferiblemente de hasta 1000 nm y en particular de hasta 400 nm. El tamaño de partícula de las partículas de polímero es a menudo de entre 1000 y 10 nm, preferiblemente entre 300 y 30 nm y en particular entre 200 y 50 nm. El tamaño de partícula es habitualmente un tamaño de partícula medio (promedio z) de las partículas de polímero. Puede determinarse mediante dispersión de luz dinámica (espectroscopía de correlación fotónica) en una dispersión al 0,01 por ciento en peso en agua a 23°C.
- 25 Las partículas de polímero habitualmente están esencialmente libres de los pesticidas. El término esencialmente libre de pesticida se refiere a una concentración de menos del 5% en peso con respecto a la masa total de la partícula de polímero.
- En una realización preferida, las partículas de polímero contienen menos del 2% en peso y en una realización particularmente preferida menos del 0,1% en peso de los pesticidas.
- 30 Habitualmente, la suspoemulsión comprende desde el 0,1 hasta el 20% en peso, preferiblemente desde el 0,5 hasta el 12% en peso, de manera especialmente preferible desde el 1,5 hasta el 8% en peso de las partículas de polímero, en cada caso basándose en el peso total de la suspoemulsión.
- 35 En una forma, la suspoemulsión comprende desde el 0,1 hasta el 20 en peso del primer pesticida (por ejemplo solubilidad en agua de hasta 10 g/l), desde el 0,1 hasta el 35 en peso del segundo pesticida (por ejemplo solubilidad en agua de hasta 10 g/l), del 5 al 60% en peso del disolvente inmiscible con agua (por ejemplo hidrocarburos aromáticos), del 0,1 al 10% en peso de las partículas de polímero y opcionalmente del 0,1 al 10% en peso del emulsionante no iónico soluble en agua, en donde la suma de estos componentes es de desde el 25 hasta el 75% en peso, en cada caso basándose en el peso total de la suspoemulsión.
- 40 En otra forma la suspoemulsión comprende desde el 0,5 hasta el 20 en peso del primer pesticida (por ejemplo solubilidad en agua de hasta 5 g/l), desde el 0,5 hasta el 25 en peso del segundo pesticida (por ejemplo solubilidad en agua de hasta 5 g/l), del 10 al 55% en peso del disolvente inmiscible con agua (por ejemplo hidrocarburos aromáticos), del 0,2 a 7% en peso de las partículas de polímero y opcionalmente del 0,2 al 7% en peso del emulsionante no iónico soluble en agua, en donde la suma de estos componentes es de desde el 30 hasta el 70% en peso, en cada caso basándose en el peso total de la suspoemulsión.
- 45 En otra forma la suspoemulsión comprende desde el 0,1 hasta el 35 en peso del primer pesticida (por ejemplo solubilidad en agua de hasta 1 g/l), desde el 2 hasta el 15 en peso del segundo pesticida (por ejemplo solubilidad en agua de hasta 1 g/l), del 20 al 45% en peso del disolvente inmiscible con agua (por ejemplo hidrocarburos aromáticos), del 0,4 al 5% en peso de las partículas de polímero y opcionalmente del 0,5 al 5% en peso del emulsionante no iónico soluble en agua, en donde la suma de estos componentes es de desde el 35 hasta el 65% en peso, en cada caso basándose en el peso total de la suspoemulsión.
- 50 La suspoemulsión puede comprender agentes auxiliares para formulaciones agroquímicas. Ejemplos de agentes auxiliares adecuados son cargas o portadores sólidos, tensioactivos, dispersantes, emulsionantes, humectantes, adyuvantes, 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.

- 5 Cargas o portadores sólidos adecuados son tierras minerales, por ejemplo silicatos, geles de sílice, talco, caolines, piedra caliza, cal, tiza, arcillas, dolomía, tierra de diatomeas, bentonita, sulfato de calcio, sulfato de magnesio, óxido de magnesio; polvos de polisacáridos, por ejemplo celulosa, almidón; fertilizantes, por ejemplo sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, ureas; productos de origen vegetal, por ejemplo harina de cereales, harina de corteza de árbol, harina de madera, harina de cáscara de nuez, y mezclas de los mismos.
- 10 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.).
- 15 Tensioactivos aniónicos adecuados son sales alcalinas, alcalinotérricas o de amonio de sulfonatos, sulfatos, fosfatos, carboxilatos, y mezclas de los mismos. Ejemplos de sulfonatos son alquilarylsulfonatos, difenilsulfonatos, sulfonatos de alfa-olefina, sulfonatos de lignina, sulfonatos de ácidos grasos y aceites, sulfonatos de alquilfenoles etoxilados, sulfonatos de arilfenoles alcoxilados, sulfonatos de naftalenos condensados, sulfonatos de dodecil- y tridecibencenos, sulfonatos de naftalenos y alquilnaftalenos, sulfosuccinatos o sulfosuccinamatos. Ejemplos de sulfatos son sulfatos de ácidos grasos y aceites, de alquilfenoles etoxilados, de alcoholes, de alcoholes etoxilados o de ésteres de ácidos grasos. Ejemplos de fosfatos son ésteres de fosfato. Ejemplos de carboxilatos son carboxilatos de alquilo, y alcohol carboxilado o etoxilatos de alquilfenol.
- 20 La suspoemulsión comprende preferiblemente un tensioactivo aniónico. Tensioactivos aniónicos preferidos son sulfonatos, en donde se prefieren más sulfonatos de naftalenos condensados. La suspoemulsión puede comprender desde el 0,1 hasta el 12% en peso, preferiblemente desde el 0,5 hasta el 7% en peso y en particular desde el 1 hasta el 4% en peso del tensioactivo aniónico (por ejemplo el sulfonato).
- 25 Tensioactivos no iónicos adecuados son alcoxilatos, amidas de ácidos grasos N-sustituidas, óxidos de amina, ésteres, tensioactivos a base de azúcar, tensioactivos poliméricos, y mezclas de los mismos. Ejemplos de alcoxilatos 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.
- 30 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).
- 35 Adyuvantes adecuados son compuestos que tienen una actividad pesticida insignificante o incluso ausente por sí mismos, y que mejoran el rendimiento biológico del compuesto I 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.
- 40 Espesantes adecuados son polisacáridos (por ejemplo goma xantana, carboximetilcelulosa), arcillas anorgánicas (modificadas de manera orgánica o no modificadas), policarboxilatos y silicatos.
- 45 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).
- 50 Aglutinantes o agentes de adhesividad adecuados son polivinilpirrolidonas, poli(acetatos de vinilo), poli(alcoholes vinílicos), poliacrilatos, ceras biológicas o sintéticas y éteres de celulosa.
- 55 La suspoemulsión puede emplearse para los fines tratamiento de materiales de propagación de plantas, particularmente semillas. Las composiciones en cuestión proporcionan, después de una dilución de dos a diez veces, concentraciones de sustancia activa de desde el 0,01 hasta el 60% en peso, preferiblemente desde el 0,1 hasta el 40% en peso, en las preparaciones listas para usar. La aplicación puede llevarse a cabo antes de o durante la siembra. Los métodos para aplicar a o tratar con la suspoemulsión el material de propagación de plantas, especialmente semillas, incluyen métodos

de desinfección, recubrimiento, granulación, espolvoreado, empapamiento y aplicación en surco del material de propagación. Preferiblemente, la suspoemulsión se aplica sobre el material de propagación de plantas mediante un método tal que no se induce germinación, por ejemplo mediante desinfección, granulación, recubrimiento y espolvoreado de las semillas.

- 5 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 2 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. En el tratamiento de materiales de propagación de plantas tales como semillas, por ejemplo mediante espolvoreado, recubrimiento o empapamiento 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). 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.
- 10 Pueden añadirse diversos tipos de aceites, humectantes, adyuvantes, fertilizantes o micronutrientes y otros pesticidas (por ejemplo, herbicidas, insecticidas, fungicidas, reguladores del crecimiento, protectores) a la suspoemulsión como premezcla o, si es apropiado, no hasta inmediatamente antes de su uso (mezcla de tanque). Estos agentes pueden mezclarse con la suspoemulsión según la invención en una razón en peso de 1:100 a 100:1, preferiblemente de 1:10 a 10:1.
- 15 El usuario aplica la suspoemulsión o la mezcla de tanque preparada a partir de la suspoemulsión 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 suspoemulsión 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 suspoemulsión agroquímica según la invención. Habitualmente, se aplican de 20 a 2000 litros, preferiblemente de 50 a 25 400 litros, del licor de pulverización listo para usar por hectárea de área agrícola útil.

La presente invención se refiere además a un método de preparación de la suspoemulsión poniendo en contacto agua, el primer pesticida, el segundo pesticida, el disolvente inmiscible con agua y las partículas de polímero, y opcionalmente los agentes auxiliares. La puesta en contacto puede lograrse de una manera conocida, tal como se describe por Mollet y Grubemann, Formulation technology, Wiley VCH, Weinheim, 2001; o Knowles, New developments in crop protection product formulation, Agrow Reports DS243, T&F Informa, Londres, 2005. Habitualmente, la puesta en contacto se logra mediante mezclado (por ejemplo, en una mezcladora de alta cizalladura) a temperaturas ambientales (por ejemplo, de 10 a 40°C).

La presente invención se refiere además a un método de control de hongos fitopatógenos y/o crecimiento vegetal no deseado y/o ataque de insectos o ácaros no deseado y/o para regular el crecimiento de las plantas, en el que la suspoemulsión puede actuar 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.

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 rebaudiana*); 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.

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.

La presente invención se refiere además a una semilla que contiene la suspoemulsión.

Las ventajas de la suspoemulsión según la invención son alta estabilidad en almacenamiento, incluso a temperaturas variables o bajas. En particular, no se observa separación de fases ni aglomeración durante el almacenamiento. El tamaño de gotita en la suspoemulsión es pequeño y/o estable. Además, la suspoemulsión según la invención permite, si se requiere, la adición de grandes cantidades de adyuvantes solubles en grasa o solubles en agua en la fase oleosa o la fase acuosa. La buena estabilidad en almacenamiento se conserva incluso cuando se añaden tales sustancias. Otra ventaja es la alta resistencia a la lluvia de la suspoemulsión en los cultivos; una toxicidad reducida (por ejemplo, toxicidad ocular); una cantidad reducida de tensioactivos; una deriva de pulverización reducida, por ejemplo para aplicación en pulverización aérea o terrestre.

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

Ejemplos

Partículas de polímero A:	Suspensión acuosa de partículas de polímero que comprenden aproximadamente el 49% en peso de metacrilato de metilo, aproximadamente el 48% en peso de acrilato de butilo, el 1,1% en peso de ácido acrílico y el 1,75% en peso de acrilamida; contenido sólido de aproximadamente el 50% en peso; tamaño de partícula promedio de aproximadamente 100 nm; Tg de aproximadamente 22°C.
Hidrocarburo A:	Disolvente hidrocarbonado aromático, punto de ebullición inicial de aproximadamente 230°C, contenido aromático de al menos el 99% en volumen punto de inflamación de 100-110°C.
Antiespumante:	Desespumante de silicio.
Agente auxiliar A:	Alcohol oleílico, etoxilado con 3 unidades de óxido de etileno, HLB 6-7, insoluble en agua.
Emulsionante A :	Aceite de ricino, etoxilado con 50-60 unidades de óxido de etileno, HLB 14-15, punto de fusión de 30-35°C, soluble en agua fría.
Agente humectante:	Sal de sodio de condensado de sulfonato de naftaleno, polvo soluble en agua, poder humectante (Draves, 25°C, 0,1%) >5 min.
Agente auxiliar B:	Polímero de tribloque de óxido de etileno/óxido de propileno/óxido de etileno (aproximadamente el 50% en peso de EO), HLB 17-18, soluble en agua (>10% a 25°C), peso molecular de aproximadamente 6000-7000 Da.
Biocida:	Mezcla acuosa de 2-metil-4-isotiazolin-3-ona y 1,2-bencisotiazolin-3-ona.

Ejemplo 1 - Preparación

Se preparó una suspoemulsión A de piraclostrobina y metconazol con una composición según la tabla 1.

Tabla 1

Componente	Concentración [% en peso]
Piraclostrobina	5
Metconazol	5
Emulsionante A	2,1
Agente auxiliar A	0,5
Hidrocarburo A	30
Agente humectante	0,2
Propilenglicol	6,3
Biocida	0,4
Antiespumante	0,2
Partículas de polímero	7,3
Agente auxiliar B	0,1
Goma xantana	0,2
Agua	Hasta el 100%

15 La suspoemulsión pesticida se produjo mediante el siguiente procedimiento:

I. Preparación de la emulsión de aceite en agua

a) Se añadieron piraclostrobina y el agente auxiliar A al hidrocarburo A y se agitaron hasta que se disolvieron (fase oleosa).

20 b) Se mezclaron las partículas de polímero, el emulsionante A, propilenglicol, el biocida y el antiespumante con agua para obtener uniformidad (fase acuosa).

c) Se vertió la fase oleosa en la fase acuosa con agitación.

d) Se logró la homogeneización mezclando con 2 minutos a 7000 rpm con una mezcladora de alta cizalladura Silverson.

e) Se evaluó el tamaño de gotita y se continuó la cizalladura hasta que el tamaño de gotita de aceite alcanzó un valor por debajo de 3 μm .

5 II. Preparación de la suspensión

f) Se añadieron metconazol, el agente humectante, el estabilizador y el desespumante a agua con agitación.

g) Entonces se molió en húmedo la mezcla anterior usando un molino de perlas hasta un tamaño de partícula de alrededor de 2 μm .

10 III. Preparación de la suspoemulsión final

h) Se añadieron el espesante y la suspensión anterior a la emulsión anterior y se mezclaron hasta que se obtuvo uniformidad.

Ejemplo 2 - Estabilidad

15 Se sometió a prueba la estabilidad en almacenamiento de la suspoemulsión del ejemplo 1 con una muestra a 40°C durante dos semanas, con otra muestra en un ciclado diario de la temperatura de desde -10°C hasta +10°C durante dos semanas, con otra muestra a 21°C durante dos semanas y aún con otra muestra a -10°C durante dos semanas.

Se determinó la estabilidad de la emulsión mediante observación visual de las muestras. No se produjo separación de fases perceptible para la suspoemulsión A.

20 Se midió el tamaño de gotita de aceite antes y después del almacenamiento mediante un instrumento Malvern® Mastersizer 2000. No se observó aumento del tamaño de gotita para la suspoemulsión A.

Ejemplo 3 - Preparación

Se preparó una suspoemulsión B de alfa-cipermetrina y clorfenapir con una composición según la tabla 2 mediante el procedimiento descrito en el ejemplo 1.

Tabla 2

Componente	Concentración [% en peso]
Alfa-cipermetrina	4,0
Clorfenapir	8,0
Emulsionante A	2,1
Agente auxiliar A	0,5
Hidrocarburo A	30
Agente humectante	0,4
Propilenglicol	6,3
Biocida	0,4
Antiespumante	0,2
Partículas de polímero	7,3
Agente auxiliar B	0,2
Goma xantana	0,2
Aqua	Hasta el 100%

25 **Ejemplo 4 - Estabilidad**

Se sometió a prueba la estabilidad en almacenamiento de la suspoemulsión del ejemplo 3 con una muestra a 54°C durante dos semanas, con otra muestra en un ciclado diario de la temperatura desde -10°C hasta +10°C durante dos semanas, con otra muestra a 21°C durante dos semanas y aún con otra muestra a -10°C durante dos semanas.

30 Se determinó la estabilidad de la emulsión mediante observación visual de las muestras. No se produjo separación de fases perceptible para la suspoemulsión B.

Se midió el tamaño de gotita de aceite antes/después del almacenamiento mediante un instrumento Malvern® Mastersizer 2000. No se observó aumento del tamaño de gotita para la suspoemulsión B.

REIVINDICACIONES

1. Suspoemulsión acuosa que comprende un primer pesticida que se disuelve en un disolvente inmiscible con agua, un segundo pesticida en forma de partículas de pesticida y un polímero en forma de partículas de polímero, en donde el polímero comprende (met)acrilato de metilo y (met)acrilato de alquilo C₂-C₈ en forma polimerizada.
- 5 2. Suspoemulsión según la reivindicación 1, en donde el polímero comprende al menos el 30% en peso de (met)acrilato de metilo, basándose en el peso total de los monómeros.
3. Suspoemulsión según la reivindicación 1 o 2, en donde el polímero comprende al menos el 30% en peso del (met)acrilato de alquilo C₂-C₈.
- 10 4. Suspoemulsión según las reivindicaciones 1 a 3, en donde el polímero comprende al menos un monómero adicional en forma polimerizada, que está presente en una cantidad de hasta el 15% en peso.
5. Suspoemulsión según la reivindicación 4, en donde el monómero adicional comprende un monómero ácido.
6. Suspoemulsión según las reivindicaciones 1 a 5, en donde el polímero tiene una temperatura de transición vítrea de entre 0°C y 70°C.
- 15 7. Suspoemulsión según las reivindicaciones 1 a 6, en donde el tamaño de partícula de las partículas de polímero es de hasta 1000 nm.
8. Suspoemulsión según las reivindicaciones 1 a 7, en donde la suspoemulsión comprende desde el 0,1 hasta el 20% en peso de las partículas de polímero.
9. Suspoemulsión según las reivindicaciones 1 a 8, en donde la suspoemulsión comprende desde el 10 hasta el 55% en peso de un disolvente inmiscible con agua.
- 20 10. Suspoemulsión según las reivindicaciones 1 a 9, en donde el polímero comprende además un monómero ácido y acrilamida en forma polimerizada.
11. Suspoemulsión según las reivindicaciones 1 a 10, en donde el disolvente inmiscible con agua es un hidrocarburo aromático.
- 25 12. Suspoemulsión según las reivindicaciones 1 a 11, en donde la partícula de polímero comprende menos del 2% en peso de los pesticidas con respecto a su masa total.
13. Suspoemulsión según las reivindicaciones 1 a 12, que comprende una fase acuosa continua, una fase oleosa dispersada y una fase sólida suspendida.
14. Método de preparación de la suspoemulsión según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, poniendo en contacto agua, el primer pesticida, el segundo pesticida, el disolvente inmiscible con agua y las partículas de polímero.
- 30 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 suspoemulsión 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.
- 35 16. Semilla que comprende la suspoemulsión tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.