



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 299 751**

51 Int. Cl.:
A01N 25/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

96 Número de solicitud europea: **03792468 .5**

96 Fecha de presentación : **12.08.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1531667**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.05.2005**

54 Título: **Composición agroquímica microencapsulada.**

30 Prioridad: **22.08.2002 GB 0219610**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **01.06.2008**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **13.09.2011**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **13.09.2011**

73 Titular/es: **SYNGENTA LIMITED**
European Regional Centre
Priestley Road Surrey Research Park
Guildford Surrey GU2 7YH, GB

72 Inventor/es: **Bell, Gordon Alastair**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 299 751 T5

DESCRIPCIÓN

Composición agroquímica microencapsulada.

5 Esta invención se refiere a una composición y, en particular, a una composición adyuvante microencapsulada.

Se sabe bien que los ingredientes activos tales como los productos agroquímicos, los productos farmacéuticos, las tintas y los colorantes pueden formularse de modo que la composición activa esté contenida dentro de una pared de envuelta microcapsular. Frecuentemente, la pared de envuelta de microcapsular está diseñada para proporcionar liberación controlada de modo que la composición activa se difunda lentamente a través de la pared o la pared se degrade lentamente. Sin embargo, existen aplicaciones, tales como las descritas en el documento WO 97/44125, en las que la microcápsula proporciona solo protección temporal y se degrada de forma relativamente rápida tan pronto como la composición se utiliza.

15 Las composiciones microencapsuladas incorporan frecuentemente polímeros surfactantes no biológicamente activos para favorecer la suspensión de las microcápsulas, por ejemplo en una dispersión acuosa. Se conocen numerosos tensioactivos y adyuvantes que mejoran el biocomportamiento de productos farmacéuticos y productos agroquímicos. Sin embargo, debe tenerse cuidado en el uso de los tensioactivos mejoradores del biocomportamiento en composiciones microencapsuladas ya que tales tensioactivos a menudo se sitúan en la interfase aceite/agua durante el procedimiento de encapsulación y tienden a interferir con la reacción de formación de la pared.

De acuerdo con la presente invención se proporciona una composición concentrada agroquímica acuosa según la reivindicación 1.

25 Según se usa en la presente memoria, el término "dispersión" acuosa de un producto agroquímico incluye cualquier forma de dispersión acuosa tal como una dispersión de un sólido en la fase acuosa o dispersión de un producto agroquímico en agua en la forma de una infusión.

30 El adyuvante puede interferir significativamente con el procedimiento de formación de la pared de microencapsulación. Como ejemplos de adyuvantes adecuados que no interferirán significativamente con el procedimiento de formación de la pared están adyuvantes que tienen pocas, si es que tienen, propiedades tensioactivas.

35 Algunos de los materiales que entran dentro de esta categoría reducirán la tensión interfacial, sin embargo, no serían eficaces como dispersantes para emulsiones de aceite en agua. Debe entenderse que no debe considerarse que el término adyuvante líquido "insoluble en agua", según se usa en la presente memoria, indique que la solubilidad del adyuvante en agua sea inmensurablemente pequeño, sino en cambio que no existe una pérdida significativa del adyuvante en una fase acuosa. Típicamente, la solubilidad del adyuvante en agua será menor de 0,1% en peso y preferiblemente menor de 0,01% en peso. También pueden usarse mezclas de adyuvantes líquidos insolubles en agua.

45 Los adyuvantes líquidos insolubles en agua (aceites) normalmente son difíciles de incorporar en formulaciones agroquímicas acuosas, particularmente si la composición es un concentrado que se diseña para ser diluido antes del uso. Tales aceites también pueden ser incompatibles, por ejemplo, con productos agroquímicos que son electrolitos altos tales como glifosato o paraquat. Los adyuvantes líquidos insolubles en agua, incluso cuando pueden utilizarse, tienden por lo tanto ser añadidos como una mezcla en depósito por el agricultor en vez de en la forma más conveniente de un concentrado "integral". Por otra parte, incluso las composiciones adyuvantes diseñadas para ser añadidas como una mezcla en depósito tienden a ser una mezcla compleja que tiene componentes tales como tensioactivos cuyo propósito es incrementar la compatibilidad del adyuvante líquido primario.

55 Así, aunque existen ventajas al formar una composición de la invención como una mezcla en depósito para aplicación directa, los beneficios de la invención son los más evidentes cuando se utiliza en la forma de un concentrado agroquímico diseñado para la dilución antes de la aplicación.

Por el término "concentrado agroquímico" se entiende una composición concentrada diseñada para ser diluida con agua antes de la aplicación. La concentración real del producto agroquímico en el concentrado dependerá de la naturaleza del producto agroquímico y la concentración deseada del producto agroquímico cuando está diluido en el depósito de pulverización. Típicamente, la concentración del producto agroquímico en el concentrado varía de 10 a 500 g/l y más particularmente de 10 a 300 g/l. Se ha encontrado que los adyuvantes líquidos insolubles en agua pueden "integrarse" en tales concentrados de acuerdo con la presente invención a una concentración de adyuvante muy superior de la que sería posible usando técnicas convencionales (o, alternativamente, el adyuvante puede usarse en presencia de concentraciones superiores de producto agroquímico de lo que sería posible usando técnicas convencionales).

65 Aunque el adyuvante actuará generalmente con el producto agroquímico para mejorar su biocomportamiento, se ha

encontrado que, sorprendentemente, la estabilidad muy incrementada de los concentrados de la presente invención que contienen altos niveles de adyuvante/producto agroquímico se alcanza sin ninguna pérdida significativa en la actividad en comparación con niveles correspondientes de adyuvante no encapsulado añadido como una mezcla en depósito. En efecto, en general, se ha observado que la actividad de los productos agroquímicos es completamente
 5 equivalente a la de niveles correspondientes de adyuvante no encapsulado añadido como una mezcla en depósito y sobre algunas especies puede ser incluso superior. Aunque puede haber situaciones en las que sea deseable alcanzar liberación controlada del adyuvante en comparación con el producto agroquímico, generalmente se prefiere utilizar una pared microcapsular que sea suficientemente robusta para permanecer intacta en el concentrado pero que no retarde significativamente la velocidad de liberación del adyuvante una vez que la composición se aplica a la
 10 planta. Técnicas para alcanzar tal liberación relativamente rápida son conocidas en la especialidad y se describen, por ejemplo, en el documento EP 0902724.

Las composiciones concentradas de la presente invención pueden mostrar una gama de otros efectos beneficiosos. Aunque no ha de considerarse que el alcance de la presente invención se limite por ninguna teoría particular, es
 15 posible que las ventajas surjan del ligero retraso entre el contacto del producto agroquímico con la superficie de la planta y la liberación del adyuvante. Alternativamente, las ventajas pueden surgir de la ausencia de tensioactivos cuyo propósito es actuar como adyuvante de compatibilidad en vez de proporcionar mejora del biocomportamiento. Se ha observado, por ejemplo, que la ligera fitotoxicidad, que puede producirse cuando composiciones fungicidas convencionales se aplican a una planta, puede reducirse significativamente usando las composiciones de la
 20 presente invención.

Si está presente, el grupo alcoxi del grupo X de la reivindicación 1, generalmente contendrá de 2 a 4 átomos de carbono. En particular, las muestras con un promedio de 1 a 2 grupos etoxi pueden incorporarse generalmente sin impartir propiedades tensioactivas significativas. Los grupos propoxi o los grupos butoxi generalmente no tienen el
 25 efecto de impartir propiedades tensioactivas y por lo tanto es posible introducir un mayor número de tales grupos con tal de que el adyuvante siga siendo un líquido. Típicamente, pueden introducirse de 1 a 20 de tales grupos.

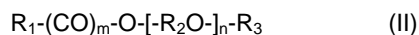
R es preferiblemente un grupo alquilo o alqueno de cadena ramificada o lineal que contiene de 16 a 20 átomos de carbono. Cuando R es un grupo alqueno, puede tener uno o más dobles enlaces que pueden estar en la
 30 configuración o configuraciones bien cis o bien trans. Preferiblemente, R tiene de 1 a 3 dobles enlaces. Se prefiere generalmente que el doble o los dobles enlaces estén en la configuración cis. Se prefiere especialmente que R sea un grupo alquilo de cadena ramificada C₁₈ o un grupo alqueno C₁₈, por ejemplo oleilo o isoestearilo. En todo lo anterior, R puede estar opcionalmente alcoxilado.

35 Adyuvantes especialmente preferidos son alcohol oleílico o alcohol estearílico, opcionalmente alcoxilados con de 0 a 2 grupos etoxi; y ácido oleico o ácido esteárico y sus ésteres alquílicos C₁ a C₄.

Como ejemplos de adyuvantes adecuados para el uso en la composición de la presente invención, pueden mencionarse:

40 "Brij" 92, etoxilato de alcohol oleílico con un promedio de 2 moles de etoxilato
 "Adol" 320, alcohol oleílico
 "Priolene" 6910, ácido oleico
 "Turbocharge", combinación patentada de aceites y etoxilatos de cadena corta
 45 "Merge", combinación patentada de aceites y etoxilatos de cadena corta
 "Dash", combinación patentada de aceites y etoxilatos de cadena corta
 "Silwet" L77, silicona etoxilada
 "Ethomeen" S12, amina grasa etoxilada de cadena corta
 50 "Hystrene" 9018, ácido esteárico.

También son adecuados nuevos adyuvantes descritos en la solicitud en tramitación junto con la presente de los presentes inventores GB 0121580.5. Así, adyuvantes adecuados pueden tener la fórmula



55 en la que R₁ es un grupo alquilo o alqueno de cadena lineal o ramificada C₁₆ a C₂₀, R₂ es etilo o isopropilo, n es de 8 a 30 y m es 0 ó 1 y, cuando R₂ es etilo, R₃ es un grupo alquilo C₁ a C₇ y, cuando R₂ es isopropilo, R₃ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁ a C₇.

60 Los expertos en la técnica podrán seleccionar la clase de adyuvante que es la más adecuada para un ingrediente activo dado. Por ejemplo, adyuvantes particularmente adecuados para mejorar el biocomportamiento de productos agroquímicos lipófilos incluyen las combinaciones comerciales "Turbocharge", "Dash", LI 700 y "Merge" y adyuvantes de un solo componente tales como oleato de metilo, alcohol oleílico y "Brij" 92.

65 Ejemplos de productos agroquímicos adecuados incluyen:

(a) herbicidas tales como fluzifop, mesotriona, fomesafén, tralkoxidim, napropamida, amitraz, propanil, ciprodanil, pirimetanil, diclorán, tecnazeno, toclofos-metilo, flamprop M, 2,4-D, MCPA, mecoprop, clodinafop-propargilo, cihalofop-butilo, diclofop-metilo, haloxifop, quizalofop-P, ácido indol-3-ilacético, ácido 1-naftilacético, isoxabén, tebutam, clortal-dimetilo, benomil, benfuresato, dicamba, diclobenil, benazolin, triazóxido, fluazurón, teflubenzurón, fenmedifam, acetocloro, alacloro, metolacoloro, pretilacloro, tenilcloro, aloxidim, butroxidim, cletodim, ciclodim, setoxidim, tepraloxidim, pendimetalín, dinoterb, bifenox, oxifluorfén, acifluorfén, fluoroglicofén-etilo, bromoxinil, ioxinil, imazametabenz-metilo, imazapir, imazaquin, imazetapir, imazapic, imazamox, flumioxazín, flumiclorac-pentilo, picloram, amodosulfurón, clorsulfurón, nicosulfurón, rimsulfurón, triasulfurón, trialato, pebulato, prosulfocarb, molinato, atrazina, simazina, cianazina, ametrín, prometrín, terbutilazina, terbutrín, sulcotriona, isoproturón, linurón, fenurón, clorotolurón, metoxurón, N-fosfonometilglicina y sus sales (glifosato), glufosinato, cloruro de cloromequat, paraquat, diquat, trifloxisulfurón, fomesafén, mesotriona y fenurón;

(b) fungicidas tales como azoxistrobín, trifloxistrobín, kresoxim-metilo, famoxadona, metominostrobin y picoxistrobín, carbendazim, tiabendazol, dimetomorf, vinclozolin, iprodiona, ditiocarbamato, imazalil, procloraz, fluquinconazol, epoxiconazol, flutriafol, azaconazol, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, difenoconazol, hexaconazol, paclobutrazol, propiconazol, tebuconazol, triadimefón, triticonazol, fenpropimorf, tridemorf, fenpropidín, mancozeb, metiram, clorotalonil, tiram, ziram, captafol, captán, folpet, fluazinam, flutolanil, carboxín, metalaxil, bupirimato, etirimol, dimoxistrobín, fluoxastrobín, orisastrobín, metominostrobin, prothioconazol, éster 8-(2,6-dietil-4-metilfenil)-9-oxo-1,2,4,5-tetrahidro-9H-pirazo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-7-ílico de ácido 8-(2,6-dietil-4-metilfenil)tetrahidropirazo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-7,9-diona-2,2-dimetilpropiónico y

(c) insecticidas tales como abamectina, acefato, acetamiprid, acrinatrín, alanicarb, aldicarb, aletrín, alfa-cipermetrín, amitraz, asulam, azadiractín, azametifos, azinfos-etilo, azinfos-metilo, bendiocarb, benfuracarb, bensultap, beta-ciflutrín, beta-cipermetrín, bifentrín, bioaletrín, bioesmetrín, bistriflurón, bórax, buprofezín, butoxicarboxim, cadusafos, carbaril, carbofurán, clorprofam, clotianidín, ciflutrín, cihalotrín, cipermetrín, deltametrín, dietofencarb, diflubenzurón, dinotefurán, emamectina, endosulfán, fenoxicarb, fentió, fenvalerato, fipronil, halfenprox, heptaclor, hidrametilnón, imidacloprid, imiprotrín, isoprocarb, lambda-cihalotrín, metamidofos, metiocarb, metomil, nitenpiram, ometoato, permetrín, pirimicarb, pirimifos-metilo, propoxur, tebufenozida, tiametoxam, tiodicarb, triflumorón y xililcarb.

El ingrediente activo puede estar en la forma de una disolución acuosa, una dispersión de un sólido en agua o una emulsión. Sin embargo, preferiblemente, el ingrediente activo está presente en la composición de la presente invención como una disolución acuosa de un ingrediente activo soluble en agua o como una dispersión de un ingrediente activo insoluble sólido en agua.

La proporción de adyuvante con relación al ingrediente activo puede seleccionarse fácilmente por un experto en la técnica como la más adecuada para el ingrediente activo destinada a cumplir la utilidad pretendida. Sin embargo, una ventaja de las composiciones de la presente invención es que la concentración del adyuvante no está limitada por problemas de compatibilidad o estabilidad cuando el adyuvante microencapsulado está "integrado" en la formulación. La proporción de adyuvante a ingrediente activo puede así reflejar la que se encuentra que es la más útil en una aplicación de mezcladura en depósito aun cuando este contenido de adyuvante fuera inestable cuando estuviera "integrado" usando técnicas convencionales. Típicamente, la relación de adyuvante a ingrediente activo variará de 1:50 a 200:1 y preferiblemente de 1:5 a 20:1.

Los adyuvantes pueden microencapsularse usando técnicas bien conocidas en la especialidad. El procedimiento descrito en el documento EP 0902724 es particularmente adecuado para proporcionar una liberación rápida del componente adyuvante, pero también pueden ser adecuadas otras técnicas incluyendo, por ejemplo, coacervación. Generalmente, será conveniente preparar una suspensión acuosa microencapsulada del adyuvante líquido separadamente. La composición de la presente invención se forma a continuación de forma conveniente simplemente al combinar la suspensión acuosa microencapsulada del adyuvante y la disolución o suspensión acuosa del ingrediente activo. La relación del adyuvante al ingrediente activo y el contenido de agua de la composición final pueden ajustarse de acuerdo con esto. Pueden usarse ingredientes auxiliares de suspensión o dispersión para suspender las microcápsulas y/o un ingrediente activo insoluble en agua. Se ha encontrado que el tipo de dispersante usado en la mezcla final no es crítico para determinar la estabilidad frente al almacenamiento y la calidad de la formulación. Así, es perfectamente posible incluir dispersantes como ingredientes auxiliares de suspensión o dispersión en esta fase, lo que podría interferir con el procedimiento de encapsulación. El adyuvante típicamente se fusionará usando un polímero altamente soluble en agua tal como poli(alcohol vinílico). Aditivos convencionales para formulaciones agroquímicas también pueden incluirse en la composición.

Si se desea obtener liberación rápida del material adyuvante durante el secado de la formulación sobre una superficie foliar, o similar, es necesario tener microcápsulas de paredes delgadas. Típicamente, las microcápsulas con un diámetro medio de aproximadamente 2 micras requieren una concentración de pared de polímero en la formulación de aproximadamente 3% en peso. Cantidades mayores de polímero frenarán la velocidad de liberación. El diámetro de las cápsulas y la cantidad de polímero formador de pared pueden usarse para ajustar el comportamiento de las cápsulas, dependiendo del plaguicida requerido y las condiciones de uso.

Si se desea, es posible modificar las propiedades del material adyuvante mediante la adición de un disolvente antes

de la encapsulación. Alcoholes grasos simples tales como alcohol oleílico pueden encapsularse sin el uso de un disolvente, sin embargo, puede ser apropiado usar un disolvente inmiscible con agua con adyuvantes con cadenas de etoxilato. Así, un disolvente no polar al como Solvesso 200 puede usarse con microcápsulas que contienen "Brij" 92 que tienen relativamente pocos grupos etoxilato, mientras que un disolvente más polar tal como una cetona es apropiado en el caso de un etoxilato de cadena más larga tal como "Silwet" L77.

La invención se ilustra mediante los siguientes Ejemplos en los que todas las partes y porcentajes son en peso a no ser que se indique otra cosa.

EJEMPLO 1

Se pesó "Brij" 92 en un vaso de precipitados (2,64 g) junto con el disolvente metilciclohexanona (1,44 g). Se añadió 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI, "Suprasec" 2211, Huntsman Corporation) (0,27 g) para crear una disolución que se usó como la fase oleosa en el procedimiento de microencapsulación subsiguiente. La fase oleosa se añadió lentamente y con agitación vigorosa usando un mezclador de alto cizallamiento a 4,07 g de disolución acuosa al 20% p/p de poli(alcohol vinílico) ("Gohsenol" GLO3, Nippon Synthetic Chemical Industry Company). Cuando se añadía la fase oleosa, la emulsión se sometía a cizallamiento vigorosamente durante 2 minutos y a continuación se añadían rápidamente 0,7 g de una disolución de dietilentriamina (DETA) al 10%. La suspensión de microcápsulas resultante se diluyó con 1 g de agua y tenía las siguientes concentraciones en porcentaje.

Ingrediente	% p/p
Brij 92	26
Metilciclohexanona	14
Suprasec 2211	3
PVA	8
DETA	1
Agua	48

EJEMPLOS 2-7

Composiciones que contenían adyuvante microencapsulado y adecuadas para el uso en la presente invención se prepararon usando el método general del Ejemplo 1. El adyuvante y el disolvente se muestran en la Tabla 4 y las proporciones de materiales formadores de pared y otros ingredientes se muestran en la Tabla 5.

Tabla 4

Ejemplo N°	Plaguicida	Adyuvante	Disolvente
2	Ninguno	"Turbocharge"	Metilciclohexanona
3	Ninguno	"Brij" 92	Metilciclohexanona
4	Ninguno	Alcohol oleílico	Metilciclohexanona
5	Ninguno	"Ethomeen" S12	Metilciclohexanona
6	Ninguno	Alcohol estearílico	Metilciclohexanona

Tabla 5

Ejemplo N°	Adyuvante	Disolvente	MDI	GLO3	DETA	Agua
2	29,4%	10,5%	1,4%	6,8%	0,4%	51,5%
3	23,6%	16,4%	1,2%	6,8%	0,4%	51,7%
4	23,2%	16,8%	1,2%	6,7%	0,4%	51,7%
5	26,0%	14,4%	2,7%	8,0%	0,7%	48,2%
6	10,0%	29,8%	2,7%	8,1%	0,7%	48,9%

EJEMPLOS 7-12

Estos Ejemplos ilustran la incorporación de adyuvantes microencapsulados en composiciones agroquímicas y que las composiciones de la presente invención tienen un comportamiento biológico al menos equivalente al de la correspondiente composición no encapsulada.

EJEMPLO 7

Adyuvantes microencapsulados de los Ejemplos 2, 3 y 4 se mezclaron en un concentrado para suspensiones de 400 g/l de tralkoxidim comercial. Las muestras descritas en los Ejemplos 2, 3 y 4 que contenían "Turbocharge", "Brij" 92 y alcohol oleílico, respectivamente, se probaron cada una como un adyuvante mezclado en depósito al 0,2% v/v. Cinco dosis diferentes de tralkoxidim, que variaban de 7,5 a 50 g/ha, se pulverizaron en un invernadero usando un volumen de pulverización de 100 l/ha. Cuatro especies de malas hierbas y una variedad de cultivo de cebada que representa un cereal voluntario se probaron en la fase de crecimiento foliar 2,2. La eficacia del tratamiento herbicida

se evaluó después de 23 días usando un método visual que determinaba el % de muerte. Cada experimento se reprodujo tres veces y la posición de cada muestra de mala hierba se aleatorizó en el invernadero. Los resultados se muestran en la siguiente tabla, en la que el número apuntado es la media de las cinco dosis de tralkoxidim. El comportamiento de los adyuvantes microencapsulados era equivalente al del adyuvante de mezcla en depósito no encapsulado.

	AVEFA	ECHCG	LOLRI	SETVI	HORVS "Bonanza"
Turbocharge no encapsulado	67	92	29	92	39
Microcápsulas de alcohol oleílico	72	93	34	83	33
Microcápsulas de Brij 92	75	92	53	96	31
Microcápsulas de Turbocharge	74	80	30	81	41

AVEFA *Avena fatua*

ECHCG *Echinochloa crus-galli*

LOLRI *Lolium rigidum*

SETVI *Setaria viridis*

HORVS *Hordeum vulgare*

EJEMPLO 8

Una prueba adicional de las microcápsulas descritas en el Ejemplo 3 se llevó a cabo con un concentrado para suspensiones de 400 g/l de tralkoxidim. Se usó Turbocharge como un patrón de adyuvante mezclado en depósito tanto al 0,2% como al 0,5% v/v. Cinco dosis diferentes de tralkoxidim, que variaban de 7,5 a 50 g/ha, se pulverizaron en un invernadero usando un volumen de pulverización de 100 l/ha. Cinco especies de malas hierbas se probaron en las fases de crecimiento mostradas. La eficacia del tratamiento herbicida se evaluó después de 21 días usando un método visual que determinaba el % de muerte. Cada experimento se reprodujo tres veces y la posición de cada muestra de mala hierba se aleatorizó en el invernadero. Los resultados se muestran en la siguiente tabla en la que el número apuntado es la media de los cinco niveles de tralkoxidim. El comportamiento de los adyuvantes microencapsulados era equivalente al de adyuvantes de mezcla en depósito no encapsulados.

	ALOMY	AVEFA	ECHCG	LOLRI	SETVI
Turbocharge no encapsulado 0,2%	37	27	59	65	68
Turbocharge no encapsulado 0,5%	53	58	79	76	76
Microcápsulas de Brij 92 0,2%	47	40	83	78	79
Microcápsulas de Brij 92 0,5%	66	78	89	88	80

ALOMY *Alopecurus myosuroides*

EJEMPLO 9

Los adyuvantes microencapsulados del Ejemplo 5 se mezclaron en una formulación de 200 g/l de glifosato potásico. Los adyuvantes microencapsulados del Ejemplo 5 (que contenían "Ethomeen" S12) se probaron como un adyuvante mezclado en depósito al 0,2% v/v. El glifosato se pulverizó en un invernadero a 200 g/ha usando un volumen de pulverización de 100 l/ha. Cuatro especies de malas hierbas se probaron en la fase de crecimiento foliar 2,2. La eficacia del tratamiento herbicida se evaluó después de 18 días usando un método visual que determinaba el % de muerte. Cada experimento se reprodujo cuatro veces y la posición de cada muestra de mala hierba se aleatorizó en el invernadero. Los resultados se muestran en la siguiente tabla en la que el número apuntado es la media de los cuatro experimentos repetidos. No era posible incorporar "Ethomeen" S12 en la composición en forma no encapsulada, ni siquiera como una mezcla en depósito. Por lo tanto, en este experimento, el alquil-poliglucósido "Agrimul" PG2067 se seleccionó como un adyuvante de glifosato no encapsulado representativo. El comportamiento del adyuvante microencapsulado era equivalente al del adyuvante de mezcla en depósito no encapsulado.

Formulación	SIDSP	ABUTH	SOLNI	IPOHE
"Agrimul" PG2067 no encapsulado	59,8	40,0	70,5	60,0
Microcápsulas de "Ethomeen" S12	76,8	51,8	71,8	63,0

IDSP *Sida spinosa*
 ABUTH *Abutilon theophrasti*
 SOLNI *Solanum nigrum*
 IPOHE *Ipomoea hederacea*

EJEMPLO 10

Los adyuvantes microencapsulados de los Ejemplos 3 y 4 se probaron después del brote como una formulación

comercial de 240 g/l de fomesafén (nombre comercial Reflex). Las muestras descritas en los Ejemplos 3 y 4 que contenían "Brij" 92 y alcohol oleílico, respectivamente, se probaron cada una como un adyuvante mezclado en depósito al 0,5% v/v. El fomesafén se pulverizó a seis dosis repartidas a lo largo de cuatro especies dependiendo de la susceptibilidad, y variando de 15 a 480 g/ha, en un invernadero usando un volumen de pulverización de 200 l/ha. Cuatro especies de malas hierbas se probaron en las fases de crecimiento foliar mostradas en la siguiente tabla. La eficacia del tratamiento herbicida se evaluó después de 18 días usando un método visual que determinaba el % de muerte. Cada experimento se reprodujo tres veces. Los resultados se muestran en la siguiente tabla en la que el número apuntado es la media de cuatro dosis y tres reproducciones. La tabla indica que el comportamiento de los adyuvantes microencapsulados era equivalente al del adyuvante de mezcla en depósito no encapsulado "Turbocharge" que es un patrón industrial.

Fase de crecimiento foliar	ABUTH	XANST	AMACH	CHEAL
Sin adyuvante	36,3	31,7	66,3	22,9
"Turbocharge" no encapsulado	60,1	51	92,1	34
Microcápsulas de "Brij" 92	55,8	52,9	90,8	35,9
Microcápsulas de alcohol oleílico	55,8	46,3	92,2	37,9
XANST <i>Xanthium strumarium</i>				
AMACH <i>Amaranthus chlorostachys</i>				
CHEAL <i>Chenopodium album</i>				

EJEMPLO 11

Este Ejemplo ilustra que las composiciones de la presente invención pueden mostrar una fitotoxicidad reducida cuando composiciones que contienen herbicidas o fungicidas y ciertos adyuvantes se aplican a plantas.

250 g/l de azoxistrobín SC ("Amistar") se probaron con un aceite de mezcla en depósito basado en "Brij" 92 y se compararon con una formulación que contenía azoxistrobín SC con una versión microencapsulada del aceite de mezcla en depósito de acuerdo con la invención. La respuesta fitotóxica de cada formulación se midió 7 días después de la aplicación a cebada usando un sistema de porcentaje de puntuación que reflejaba tanto la cobertura como la intensidad. Para cada formulación, los resultados apuntados son la suma de las puntuaciones de fitotoxicidad medias para los síntomas necrosis, blanqueo, contracción, clorosis y escaldado. Las formulaciones se pulverizaron usando un pulverizador de vías a 200 l/ha y dos dosis de azoxistrobín. La primera dosis (500 g/ha) representaba el doble de la dosis normal de azoxistrobín para demostrar una respuesta fitotóxica medible. La segunda dosis (1000 g/ha) representaba un exceso de cuatro veces por encima de la dosificación de aplicación normal. La siguiente tabla muestra que el grado de daño fitotóxico producido a partir del aceite de mezcla en depósito microencapsulado era significativamente menor que el de la muestra no encapsulada. Para comparación, se muestran los resultados para una pulverización de agua y para concentrado para suspensiones de Amistar con una adición de mezcla en depósito de un adyuvante no encapsulado convencional, aceite se semillas de colza metilado (0,5 v/v).

Adyuvante	Dosis de azoxistrobín g de ia/ha	Total Daño fitotóxico
Agua	0	1
Concentrado para suspensiones (SC)	500	0
	1000	0
SC con aceite en cápsulas	500	5
	1000	22
SC con aceite como mezcla en depósito	500	69
	1000	130
SC en aceite de semillas de colza metilado	500	48
	1000	79

Estas formulaciones también se probaron bajo condiciones de campo para evaluar la eficacia del fungicida para la prevención de daño al cultivo a partir de una infestación de roya amarilla, *Puccinia Striiformis* (PUCCST). En cada caso, el porcentaje de infección se ha evaluado y promediado a partir de cuatro parcelas de campo separadas. La eficacia de la formulación microencapsulada era al menos tan buena como la de las formulaciones no encapsuladas y en cada caso el grado de protección era significativamente mejor que el de las parcelas no tratadas. El azoxistrobín se aplicó en una dosis de 100 g/ha.

Patógeno	PUCST	PUCST
Localización de la Evaluación	Hoja 3	Hoja 2
Tipo de Evaluación	% de cobertura de enfermedad (media de resultados de 4 parcelas)	% de cobertura de enfermedad (media de resultados de 4 parcelas)
Tiempo de la evaluación (días después de la aplicación química)	31	43
Tratamiento de control	11,0	48,7
SC con aceite en cápsulas	1,1	2,9
SC con aceite (no encapsulado)	0,5	3,6
SC en aceite de semillas de colza metilado	1,4	5,5

- 5 Las formulaciones también se probaron bajo condiciones de campo para evaluar la eficacia del fungicida para la prevención del daño al cultivo a partir de una infestación de *Septoria tritici* (SEPTTR). En cada caso, el porcentaje de infección se ha evaluado y promediado a partir de cuatro parcelas de campo separadas. La eficacia de la formulación microencapsulada era al menos tan buena como la de la formulación no encapsulada y en cada caso el grado de protección era significativamente mejor que el de las parcelas no tratadas. El azoxistrobín se aplicó en una dosis de 150 g/ha.

Patógeno	SEPTTR	SEPTTR
Localización de la Evaluación	Hoja 3	Hoja 2
Tipo de Evaluación	% de cobertura de enfermedad (media)	% de cobertura de enfermedad (media)
Tiempo de la evaluación (días después de la aplicación química)	26	40
Tratamiento de control	16,6	12,3
SC con aceite en cápsulas	6,9	3,5
SC con aceite (no encapsulado)	4,4	3,4
SC en aceite de semillas de colza metilado	9,5	5,2

- 10 Estas formulaciones se probaron bajo condiciones de campo para evaluar la eficacia del fungicida para la prevención del daño al cultivo a partir de una infestación de roya parda, PUCCRT (*Puccinia recondita*). En cada caso el porcentaje de infección se evaluó y se promedió a partir de cuatro parcelas de campo separadas. La eficacia de la formulación microencapsulada era al menos tan buena como la de las formulaciones no encapsuladas y en cada caso el grado de protección era significativamente mejor que el de las parcelas no tratadas. El azoxistrobín se aplicó
- 15 en una dosis de 100 g/ha.

Patógeno	SEPTTR	SEPTTR
Localización de la Evaluación	Hoja 3	Hoja 2
Tipo de Evaluación	% de cobertura de enfermedad (media)	% de cobertura de enfermedad (media)
Tiempo de la evaluación (días después de la aplicación química)	21	42
Tratamiento de control	16,2	77,1
SC con aceite en cápsulas	12,8	11,1
SC con aceite (no encapsulado)	8,2	10,1
SC en aceite de semillas de colza metilado	10,3	11,8

EJEMPLO 12

Un aceite adyuvante que contiene predominantemente "Brij" 92 se microencapsuló de acuerdo con el método

mostrado en el Ejemplo 1. La formulación de microcápsulas contenía una concentración de 28% p/p de adyuvante oleoso. La formulación (945,2 g) se modificó mediante la adición de un agente antisedimentación que se añadía como una disolución al 2% p/p (50,7 g) junto con algo de agua (456,7 g). Las cápsulas tratadas se agitaron y se dejaron durante 30 minutos para equilibrarse y a continuación se añadieron a una muestra comercial de concentrado para suspensiones de 250 g/l de azoxistrobín Quadris (480 g).

La formulación final contenía 13,5% p/p de adyuvante oleoso en la forma de microcápsulas y 5% p/p de partículas de azoxistrobín. La calidad del producto se evaluó por medio de inspección visual, microscopía óptica después de la dilución y análisis del tamaño de las partículas. Después de reposar sin perturbación durante un período de 18 meses, la formulación no mostraba signos ni de separación ni de sedimentación de partículas. Las propiedades de dilución eran buenas y no existía evidencia de crecimiento cristalino o daño a las paredes de las cápsulas. Una formulación equivalente, que contenía el aceite adyuvante como un ingrediente no encapsulado, mostraba signos tanto de sedimentación como de separación de fases a lo largo del mismo período de tiempo.

Comparaciones 1-4

Estas comparaciones ilustran que las composiciones de la presente invención proporcionan concentrados estables en los que el adyuvante puede usarse y en particular "integrarse" en la composición a concentraciones que no serían estables usando técnicas convencionales.

Comparación 1

Como una comparación con el Ejemplo 5, se preparó una muestra que contenía "Ethomeen" S12 en agua a la misma concentración que la muestra microencapsulada (26% p/p). Esta muestra se gelificaba y era inutilizable, incluso cuando el disolvente y/o un emulsionante típico tal como "Synperonic" NP8 se añadían en diversas concentraciones hasta 10% p/p en un intento de mejorar la compatibilidad acuosa. Por lo tanto, "Ethomeen" S12 no podría usarse como un adyuvante agroquímico a estas concentraciones en forma no encapsulada.

Comparación 2

Como una comparación con el Ejemplo 3, se preparó una muestra que contenía "Brij" 92 en agua a la misma concentración que la muestra microencapsulada (24% p/p). Esta muestra floculaba y se formaban dos capas separadas. Era inutilizable aun cuando el disolvente y/o un emulsionante típico se añadieran en un intento de mejorar la compatibilidad acuosa. Por lo tanto, "Brij" 92 no podría usarse como un adyuvante agroquímico a estas concentraciones en forma no encapsulada. Incluso cuando se usaban concentraciones inferiores de "Brij" 92 no encapsulado (10% p/p y 3% p/p), no era posible obtener una composición estable en agua. Los intentos de "integrar" el adyuvante a una concentración de 10% p/p en una composición que contenía 5% p/p de azoxistrobín fallaban de forma similar a los intentos de "integrar" el adyuvante a una concentración de 3% p/p en una composición que contenía 3% de fomesafén.

Comparación 3

Como una comparación con el Ejemplo 2, se preparó una muestra que contenía el adyuvante de mezcla en depósito comercial "Turbocharge" en agua a la misma concentración que la muestra microencapsulada (29% p/p). Esta muestra formaba dos capas y se floculaba mucho, lo que conducía a un espesamiento inaceptable de la formulación. La adición de disolvente y/o un emulsionante típico no mejoraba el problema de floculación. De forma similar, no era posible obtener una composición estable de "Turbocharge" en agua incluso a una concentración reducida de 10% p/p. Los intentos de "integrar" el adyuvante a una concentración de 10% p/p en una composición que contenía 5% p/p de azoxistrobín fallaban de forma similar.

Comparación 4

Como una comparación con el Ejemplo 4, se preparó una muestra que contenía alcohol oleílico en agua a una concentración inferior (10% p/p) que la muestra microencapsulada (23% p/p). Esta muestra formaba dos capas transparentes. La adición de disolvente y un emulsionante típico conducía a la formación de emulsiones que eran estables durante períodos de tiempo cortos, sin embargo estas se preparaban después de una hora y no se encontraba que fueran estables cuando se incorporaban en un concentrado para suspensiones comercial de azoxistrobín. Incluso una composición acuosa que contenía solo 3% p/p de alcohol oleílico resultaba similarmente inestable. Los intentos de "integrar" el adyuvante a una concentración de 3% p/p en una composición que contenía 3% p/p de fomesafén fallaban de forma similar.

REIVINDICACIONES

1. Una composición concentrada agroquímica acuosa que comprende (a) una disolución o dispersión acuosa no encapsulada de un producto agroquímico en donde la concentración del producto agroquímico en el concentrado es de 1 a 500 g/l y (b) una suspensión en dicha disolución o dispersión acuosa de un adyuvante mejorador del biocomportamiento, insoluble en agua, líquido, microencapsulado, para dicho producto agroquímico; en la que el adyuvante es un compuesto de fórmula (I)



o un derivado alcoxilado del mismo, en donde R es un grupo alquilo o alqueno de cadena ramificada o lineal que tiene de 12 a 20 átomos de carbono y X es hidroxilo; amina primaria, secundaria o terciaria; óxido de amina; tiol; sulfóxido; sulfona; glucósido; poliglucósido o glucósido alquilado; amidoamina; ácido carboxílico; amida; éster o éter-amina; y el adyuvante tiene un equilibrio hidrófilo/lipófilo (HLB) de 9 o menos.

2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el grupo -X está alcoxilado.

3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el grupo alcoxi contiene de 2 a 4 átomos de carbono.

4. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene un promedio de 1 a 2 grupos etoxi por molécula de adyuvante o de 1 a 20 grupos propoxi o butoxi por molécula de adyuvante.

5. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que R es un grupo alquilo o alqueno de cadena ramificada o lineal opcionalmente alcoxilados que contienen de 16 a 20 átomos de carbono.

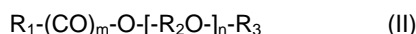
6. Una composición de acuerdo con la reivindicación 5, en la que R es un grupo alquilo de cadena ramificada C₁₈ o alqueno C₁₈ opcionalmente alcoxilados.

7. Una composición de acuerdo con la reivindicación 6, en la que R es oleílo o isoestearilo opcionalmente alcoxilados.

8. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la relación de adyuvante al producto agroquímico es de 1:50 a 200:1.

9. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el adyuvante se disuelve en un disolvente antes de la encapsulación.

10. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el adyuvante tiene la fórmula (II)



en la que R₁ es un grupo alquilo o alqueno de cadena lineal o ramificada C₁₆ a C₂₀, R₂ es etilo o isopropilo, n es de 8 a 30 y m es 0 ó 1 y, cuando R₂ es etilo, R₃ es un grupo alquilo C₁ a C₇, y, cuando R₂ es isopropilo, R₃ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁ a C₇.