



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 334 832**

51 Int. Cl.:
B01J 13/02 (2006.01)
A01N 25/28 (2006.01)
A01N 25/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06806770 .1**
96 Fecha de presentación : **14.09.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1928593**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.06.2008**

54 Título: **Nuevas formulaciones agroquímicas.**

30 Prioridad: **23.09.2005 EP 05020749**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2010

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Auweter, Helmut;**
Behrens, Sven Holger y
Ngai, To

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 334 832 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).

ES 2 334 832 T3

DESCRIPCIÓN

Nuevas formulaciones agroquímicas.

5 La presente invención abarca procedimientos para la obtención de una formulación con liberación controlada del producto activo, *caracterizados porque* se aplica una emulsión de Pickering del tipo disolvente en agua sobre un soporte sólido, así como formulaciones con liberación controlada del producto activo, que pueden ser preparadas de conformidad con el procedimiento que ha sido citado precedentemente.

10 Los efectos medioambientales, tales como el viento, el sol, la lluvia así como, también, las aguas freáticas, pueden provocar una distribución indeseada de los productos activos protectores de las plantas. De este modo, puede reducirse la cantidad de producto activo de tal manera, que no pueda impedirse después el ataque que se produzca por parte de organismos dañinos o el crecimiento ulterior de plantas no deseadas.

15 Las formulaciones con liberación controlada del producto activo palian esta problemática porque son liberadas de manera retardada determinadas cantidades de productos activos a través de un cierto período de tiempo.

En este caso es deseable alcanzar una velocidad de liberación tan eficiente como sea posible.

20 Por consiguiente, la tarea de la presente invención consistía en proporcionar formulaciones que presentasen una liberación controlada del producto activo y en las que una parte del producto activo estuviese directamente disponible y otra parte del producto activo fuese liberada de manera retardada.

La tarea se resolvió de la manera siguiente:

25 Se ha encontrado, de manera sorprendente, que son adecuadas para la obtención de formulaciones con velocidades eficientes de liberación, las emulsiones de Pickering del tipo disolvente en agua, en las que

- (i) está disuelto o dispersado en las gotículas del disolvente un producto activo agroquímico y
- 30 (ii) se emplea, como emulsionante, un polímero en forma de partículas.

35 En las emulsiones de Pickering se alcanza una buena protección contra la coalescencia por medio de la inclusión de partículas de productos sólidos en la superficie límite entre las fases de la emulsión. La condición previa para la formación de emulsiones estables consiste en que el producto sólido sea humectado por la fase oleaginosa y por la fase acuosa.

40 Se han descrito, por ejemplo, en la publicación EP-A 987008 emulsiones de Pickering para finalidades cosméticas o bien dermatológicas.

La publicación WO 2004/096422 divulga emulsiones de Pickering para una pluralidad de aplicaciones, conduciendo los emulsionantes en forma de partículas, con los cuales están estabilizadas las emulsiones, a que las emulsiones puedan romperse o puedan sufrir una inversión de fases cuando se lleve a cabo una elección adecuada de los parámetros.

45 Por el estado de la técnica no se deduce que sean adecuadas, especialmente para la desinfección de simientes por medio de la fusión de las partículas polímeras para la obtención de formulaciones agroquímicas con liberación controlada del producto activo, las emulsiones de Pickering del tipo disolvente en agua, en las que

- 50 (i) está disuelto o dispersado en las gotículas del disolvente un producto activo agroquímico y
- (ii) se utiliza como emulsionante un polímero en forma de partículas.

55 El concepto de producto activo agroquímico/pesticida designa en este caso que se utiliza, al menos, un producto activo elegido entre el grupo formado por los insecticidas, los fungicidas, los herbicidas y/o los protectores, los reguladores del crecimiento (véase la publicación Pesticide Manual, 13th Ed. (2003)). En este caso también pueden ser empleadas combinaciones formadas por dos o por varios de los productos activos citados más adelante.

60 La lista siguiente de insecticidas muestra posibles productos activos, pero, sin embargo, no debe quedar limitada a los mismos:

A.1. Órgano(tio)fosfatos: acephate, azamethiphos, azinphos-metilo, chlorpyrifos, chlorpyrifos-metilo, chlorfen-
65 vinphos, diazinon, dichlorvos, dicotophos, dimethoate, disulfoton, ethion, fenitrothion, fenthion, isoxathion, malat-
hion, methamidophos, methidathion, metil-parathion, mevinphos, monocrotophos, oxydemeton-metilo, paraoxon, pa-
rathion, phenthoate, phosalone, phosmet, phosphamidon, phorate, phoxim, pirimiphos-metilo, profenofos, prothiofos,
sulprophos, tetrachlorvinphos, terbufos, triazophos, trichlorfon;

ES 2 334 832 T3

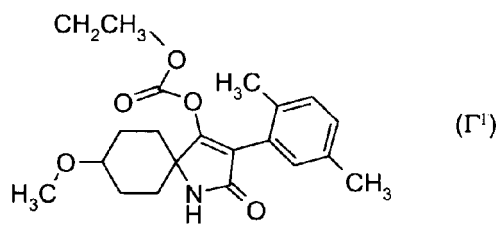
A.2. Carbamatos: alanycarb, aldicarb, bendiocarb, benfurcarb, carbaryl, carbofuran, carbosulfan, fenoxycarb, furathiocarb, methiocarb, methomyl, oxamyl, pirimicarb, propoxur, thiodicarb, triazamate;

5 A.3. Piretroides: allethrin, bifenthrin, cyfluthrin, cyhalothrin, cyphenothrin, cypermethrin, alfa-cypermethrin, beta-cypermethrin, zeta-cypermethrin, deltamethrin, esfenvalerate, etofenprox, fenpropathrin, fenvalerate, imiprothrin, lambda-cyhalothrin, gamma-cyhalothrin, permethrin, prallethrin, pyrethrin I y II, resmethrin, silafluofen, tau-fluvalinate, tefluthrin, tetramethrin, tralomethrin, transfluthrin;

10 A.4. Reguladores del crecimiento: a) inhibidores de la síntesis de la quitina: benzoilureas: chlorfluazuron, cyromazin, diflubenzuron, flucycloxuron, flufenoxuron, hexaflumuron, lufenuron, novaluron, teflubenzuron, triflumuron; buprofezin, diofenolan, hexythiazox, etoxazole, clofentazine; b) antagonistas de ecdisona: halofenozide, methoxyfenozide, tebufenozide, azadirachtin; c) juvenoides: pyriproxyfen, methoprene, fenoxycarb; d) inhibidores de la biosíntesis de los lípidos: spiroadiclofen, spiromesifen, un derivado del ácido tetrónico de la fórmula Γ^1 ,

15

20



25

A.5. Antagonistas/agonistas del receptor de la nicotina: clothianidin, dinotefuran, imidacloprid, thiamethoxam, nitenpyram, acetamiprid, thiacloprid;

A.6. Antagonistas de GABA: acetoprole, endosulfan, ethiprole, fipronil, vaniliprole;

30

A.7. Insecticidas macrólidos: abamectin, emamectin, milbemectin, lepimectin, spinosad;

A.8. Acaricidas METI I: fenazaquin, pyridaben, tebufenpyrad, tolfenpyrad;

A.9. Compuestos METI II y III: acequinocyl, fluacyprim, hydramethylnon;

35

A.10. Compuestos desacopladores: chlorfenapyr;

A.11. Inhibidores de la fosforilación oxidante: cyhexatin, diafenthiuron, fenbutatin oxide, propargite;

40

A.12. Compuestos perturbadores de la ecdisis: cryomazine;

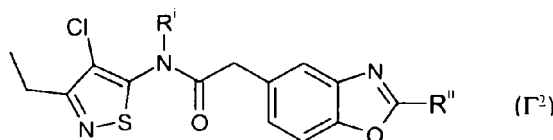
A.13. Inhibidor de la función mixta de la oxidasa: piperonyl butoxide;

A.14. Bloqueadores del canal de sodio: indoxacarb, metaflumizone;

45

A.15. Diversos: benclotiaz, bifenazate, cartap, flonicamid, pyridalyl, pymetrozine, azufre, thiocyclam y compuestos de aminoisotiazol de la fórmula Γ^2 ,

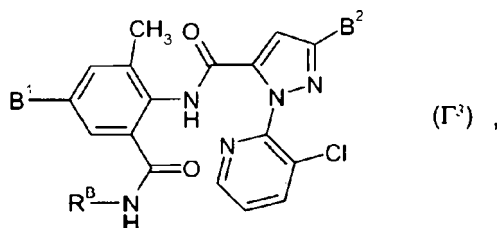
50



55

en la que R^i significa $-CH_2OCH_2CH_3$ o H y R^{ii} significa $CF_2CF_2CF_3$ o $CH_2CH(CH_3)_3$, compuestos de antranilamida de la fórmula Γ^3

60



65

ES 2 334 832 T3

en la que B1 significa hidrógeno o cloro, B2 significa bromo o CF₃, y RB significa CH₃ o CH(CH₃)₂, y compuestos de malonitrilo como los que han sido descritos en las publicaciones JP 2002 284608, WO 02/89579, WO 02/90320, WO 02/90321, WO 04/06677, WO 04/20399, o JP 2004 99597, N-R'-2,2-dihalo-1-R''ciclo-propanocarboxamida-2-(2,6-dicloro- α,α,α -tri-flúor-p-tolil)hidrazona o N-R'-2,2-di(R''')propionamida-2-(2,6-dicloro- α,α,α -triflúor-p-tolil)-hidrazona, donde R' significa metilo o etilo, halo significa cloro o bromo, R'' significa hidrógeno o metilo y R''' significa metilo o etilo;

La lista siguiente de fungicidas muestra posibles productos activos, pero no debe quedar limitada a los mismos:

1. *Estrobilurina*

Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Enestroburin, Fluoxastrobin, Kresoxim- metilo, Metominostrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin, Trifloxystrobin, Orysastrobin, éster de metilo del ácido (2-cloro-5-[1-(3-metil-benciloxiimino)-etil]-bencil)-carbámico, éster de metilo del ácido (2-cloro-5-[1-(6-metil-piridin-2-ilmetoxiimino)-etil]-bencil)-carbámico, éster de metilo del ácido 2-(orto-((2,5-dimetilfenil-oximetil)fenil)-3-metoxi-acrílico);

2. *Amidas de ácidos carboxílicos*

- Anilidas de ácidos carboxílicos: Benalaxyl, Benodanil, Boscalid, Carboxin, Mepronil, Fenfuram, Fenhexamid, Flutolanil, Furametpyr, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl, Oxycarboxin, Penthiopyrad, Thifluzamide, Tiadinil, (4'-bromo-bifenil-2-il)-amida del ácido 4-difluórmetil-2-metil-tiazol-5-carboxílico, (4'-trifluórmetil-bifenil-2-il)-amida del ácido 4-difluórmetil-2-metil-tiazol-5-carboxílico, (4'-cloro-3'-flúor-bifenil-2-il)-amida del ácido 4-difluórmetil-2-metil-tiazol-5-carboxílico, (3',4'-dicloro-4-flúor-bifenil-2-il)-amida del ácido 3-difluórmetil-1 -metil-pirazol-4-carboxílico, (2-ciano-fenil)amida del ácido 3,4-dicloro-isotiazol-5-carboxílico;
- Morfoluros de ácidos carboxílicos: Dimethomorph, Flumorph;
- Amidas del ácido benzoico: Flumetover, Fluopicolide (Picobenzamid), Zoxamide;
- Otras amidas de ácidos carboxílicos: Carpropamid, Diclocymet, Mandipropamid, N-(2-(4-[3 -(4-cloro-fenil)-prop-2-iniloxi]-3 -metoxi-fenil)-etil)-2-metanosulfonilamino-3-metil-butiroamida, N-(2-(4-[3-(4-cloro-fenil)-prop-2-iniloxi]-3-metoxi-fenil)-etil)-2-etanosulfonilamino-3-metil-butiroamida;

3. *Azoles*

- Triazoles: Bitertanol, Bromuconazole, Cyproconazole, Difenconazole, Diniconazole, Enilconazole, Epoxiconazole, Fenbuconazole, Flusilazole, Fluquinconazole, Flutriafol, Hexaconazol, Imibenconazole, Ipcnazole, Metconazol, Myclobutanil, Penconazole, Propiconazole, Prothioconazole, Simeconazole, Tebuconazole, Tetraconazole, Triadimenol, Triadimefon, Triticonazole;
- Imidazoles: Cyazofamid, Imazalil, Pefurazoate, Prochloraz, Triflumizole;
- Benzimidazoles: Benomyl, Carbendazim, Fuberidazole, Thiabendazole;
- Otros: Ethaboxam, Etridiazole, Hymexazole;

4. *Compuestos heterocíclicos nitrogenados*

- Piridinas: Fluazinam, Pyrifenox, 3-[5-(4-cloro-fenil)-2,3-dimetil-isoxazolidin-3-il]-piridina;
- Pirimidinas: Bupirimate, Cyprodinil, Ferimzone, Fenarimol, Mepanipyrim, Nuarimol, Pyrimethanil;
- Piperazinas: Triforine;
- Pirroles: Fludioxonil, Fenciclonil;
- Morfolinas: Aldimorph, Dodemorph, Fenpropimorph, Tridemorph;
- Dicarboximidas: Iprodione, Procymidone, Vinclozolin;
- Otros: Acibenzolar-S-metilo, Anilazin, Captan, Captafol, Dazomet, Diclomezine, Fenoxanil, Folpet, Fenpropidin, Famoxadone, Fenamidone, Othilone, Probenazole, Proquinazid, Pyroquilon, Quinoxifen, Tricyclazole, 5-cloro-7-(4-metil-piperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluor-fenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina, 2-butoxi-6-yodo-3-propil-cromen-4-ona, dimetilamida del ácido 3-(3-bromo-6-flúor-2-metil-indol-1-sulfonil)-[1,2,4]triazol-1-sulfónico;

ES 2 334 832 T3

5. Carbamatos y ditiocarbamatos

- Ditiocarbamatos: Ferbam, Mancozeb, Maneb, Metiram, Metam, Propineb, Thiram, Zineb, Ziram;
- Carbamatos: Diethofencarb, Flubenthiavalicarb, Iprovalicarb, Propamocarb, éster de metilo del ácido 3-(4-cloro-fenil)-3-(2-isopropoxicarbonilamino-3-metil-butirilamino)-propiónico, éster de (4-flúorfenilo) del ácido N-(1-(1-(4-cianofenil)etanosulfonil)-but-2-il)carbámico;

6. Otros fungicidas

- Guanidinas: Dodine, Iminoctadine, Guazatine;
- Antibióticos: Kasugamycin, Polyoxine, Streptomycin, Validamycin A;
- Compuestos organometálicos: sales de Fentin;
- Compuestos heterocíclicos que contienen azufre: Isoprothiolane, Dithianon;
- Compuestos organofosforados: Edifenphos, Fosetyl, Fosetyl-aluminio, Iprobenfos, Pyrazophos, Tolclofos-metilo, ácido fosforoso y sus sales;
- Compuestos organoclorados: Thiophanate-metilo, Chlorothalonil, Dichlofluanid, Tolyfluanid, Flusulfamide, Phthalide, hexaclorobenceno, Pencycuron, Quintozene;
- Derivados de nitrofenilo: Binapacryl, Dinocap, Dinobuton;
- Productos activos inorgánicos: caldo de Burdeos, acetato de cobre, hidróxido de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre básico, azufre;
- Otros: Spiroxamine, Cyflufenamid, Cymoxanil, Metrafenone.

La lista siguiente de herbicidas muestra los posibles productos activos, pero no debe estar limitada a los mismos:

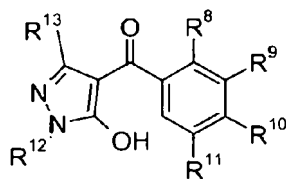
Compuestos que inhiben la biosíntesis de los lípidos, por ejemplo Chlorazifop, Clodinafop, Clofop, Cyhalofop, Ciclofop, Fenoxaprop, Fenoxaprop-p, Fenthiaprop, Fluazifop, Fluazifop-P, Haloxyfop, Haloxyfop-P, Isoxapyrifop, Metamifop, Propaquizafop, Quizalofop, Quizalofop-P, Trifop, Alloxydim, Butroxydim, Clethodim, Cloproxydim, Cycloxydim, Profoxydim, Sethoxydim, Tepraloxydim, Tralkoxydim, Butylate, Cycloate, Diallat, Dimepiperat, EPTC, Esprocarb, Ethiolate, Isopolinate, Methiobencarb, Molinate, Orbencarb, Pebulate, Prosulfofocarb, Sulfallat, Thiobencarb, Thiocarbazil, Triallat, Vernolat, Benfuresat, Ethofumesat y Bensulid;

Inhibidores ALS tales como Amidosulfuron, Azimsulfuron, Bensulfuron, Chlorimuron, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Cyclosulfamuron, Ethametsulfuron, Ethoxysulfuron, Flazasulfuron, Flupyrsulfuron, Foramsulfuron, Halosulfuron, Imazosulfuron, Iodosulfuron, Mesosulfuron, Metsulfuron, Nicosulfuron, Oxasulfuron, Primisulfuron, Prosulfofuron, Pyrazosulfuron, Rimsulfuron, Sulfometuron, Sulfosulfuron, Thifensulfuron, Triasulfuron, Tribenuron, Trifloxy-sulfuron, Triflusal, Tritosulfuron, Imazamethabenz, Imazamox, Imazapic, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Cloransulam, Diclosulam, Florasulam, Flumetsulam, Metosulam, Penoxsulam, Bispyribac, Pyriminobac, Propoxy-carbazona, Flucarbazone, Pyribenzoxim, Pyriftalid y Pyriothiobac;

Compuestos que inhiben la fotosíntesis tales como Atraton, Atrazine, Ametryne, A-ziprotryne, Cyanazine, Cyanatryn, Chlorazine, Cyprazine, Desmetryne, Dimethametryne, Dipropetryn, Eglinazine, Ipazine, Mesoprazine, Methometon, Methoprotetryne, Procyazine, Proglinazine, Prometon, Prometryne, Propazine, Sebuthylazine, Secbumeton, Simazine, Simeton, Simetryne, Terbumeton, Terbutylazine y Terbutryne;

Inhibidores de la protoporfirinogeno-IX oxidasa tales como Acifluorfen, Bifenox, Chlormethoxyfen, Chlornitrofen, Ethoxyfen, Fluorodifen, Fluoroglycofen, Fluoronitrofen, Fomesafen, Furyloxyfen, Halosafen, Lactofen, Nitrofen, Nitrofluorfen, Oxyfluorfen, Fluazolate, Pyraflufen, Cinidon-etilo, Flumiclorac, Flumioxazin, Flumipropyn, Fluthiacet, Thidiazimin, O-xadiazon, Oxadiargyl, Azafenidin, Carfentrazone, Sulfentrazone, Pentoxazone, Benzfendizone, Buta-fenacil, Pyraclonil, Profluzol, Flufenpyr, Fluproacil, Nipyraclofen y Etnipromid;

Herbicidas tales como Metflurazon, Norflurazon, Flufenican, Diflufenican, Picolinafen, Beflubutamid, Fluridone, Flurochloridone, Flurtamone, Mesotrione, Sulcotrione, Isoxachlortole, Isoxaflutole, Benzofenap, Pyrazolynate, Pyra-zoxyfen, Benzobicyclon, amitrole, clomazone, Aclonifen, 4-(3-trifluórmethylfenoxi)-2-(4-trifluórmethylfenil)pirimidina, y derivados de benzoilo substituidos por 3-heterociclilo de la fórmula (véanse las publicaciones WO-A-96/26202, WO-A-97/41116, WO-A-97/41117 y WO-A-97/41118)



en la que los sustituyentes R⁸ hasta R¹³ tienen el siguiente significado:

R⁸, R¹⁰ significan hidrógeno, halógeno, alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, halógenoalquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, alcoxi con 1 hasta 6 átomos de carbono, halógenoalcoxi con 1 hasta 6 átomos de carbono, alquiltio con 1 hasta 6 átomos de carbono, alquilsulfonilo con 1 hasta 6 átomos de carbono o alquilsulfonilo con 1 hasta 6 átomos de carbono;

R⁹ significa un radical heterocíclico del grupo constituido por tiazol-2-ilo, tiazol-4-ilo, tiazol-5-ilo, isoxazol-3-ilo, isoxazol-4-ilo, isoxazol-5-ilo, 4,5-dihidroisoxazol-3-ilo, 4,5-dihidroisoxazol-4-ilo y 4,5-dihidroisoxazol-5-ilo, pudiendo portar los radicales citados uno o varios sustituyentes, por ejemplo pueden estar monosustituidos, disustituidos, trisustituidos o tetrasustituidos por halógeno, por alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono, por halógenoalquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, por halógenoalcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono o por alquiltio con 1 hasta 4 átomos de carbono;

R¹¹ = hidrógeno, halógeno o alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono;

R¹² = alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono;

R¹³ = hidrógeno o alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono.

Otros herbicidas adecuados son los inhibidores de la EPSP-sintasa, tal como el glifosato;

los inhibidores de la glutamina-sintasa tales como el glufosinato y el Bilanaphos; los inhibidores de la DHP-sintasa tal como Asulam;

los inhibidores de la mitosis tales como Benfluralin, Butralin, Diniramine, Ethalfluralin, Fluchloralin, i-Sopropalin, Methalproalin, Nitralin, Oryzalin, Pendimethalin, Prodiamine, Profluralin, Trifluralin, Amiprofos-metilo, Butamifos, Dithiopyr, Thiazopyr, Propyzamide, Tebutam, Chlorthal, Carbetamide, Chlorbufam, Chlorpropham y Prophan;

los inhibidores de la VLCFA tales como Acetochlor, Alachlor, Butachlor, Butenachlor, Delachlor, Diethatyl, Dimethachlor, Dimethenamid, Dimethenamid-P, Metazachlor, Metolachlor, S-Metolachlor, Pretilachlor, Propachlor, Propisochlor, Prynachlor, Terbuchlor, Thenylchlor, Xylachlor, Allidochlor, CDEA, Epronaz, Diphenamid, Napropamide, Naproamilide, Pethoxamid, Flufenacet, Mefenacet, Fentrazamide, Anilofos, Piperophos, Cafenstrole, Indanofan y Tri-diphan;

los inhibidores de la biosíntesis de la celulosa tales como Dichlobenil, Chlorthiamid, Isoxaben y Flupoxam;

los herbicidas tales como Dinofenat, Dinoprop, Dinosam, Dinoseb, Dinoterb, DNOC, Etinofen y Medinoterb;

los herbicidas de auxina tales como Clomeprop, 2,4-D, 2,4,5-T, MCPA, MCPA Thioethyl, Dichlorprop, Dichlorprop-P, Mecoprop, Mecoprop-P, 2,4-DB, MCPB, Chloramben, Dicamba, 2,3,6-TBA, Tricamba, Quinclorac, Quinmerac, Clopyralid, Fluroxypyr, Picloram, Triclopyr y Benazolin;

los inhibidores del transporte de auxina tales como Naptalam, Diflufenzopyr;

además: Benzoylprop, Flamprop, Flamprop-M, Bromobutide, Chlorflurenol, Cinmethylin, Methyldymron, Eto-benzanid, Fosamine, Metam, Pyributicarb, Oxaziclomefone, Dazomet, Triaziflam y bromuro de metilo.

El concepto "protector" tiene el significado siguiente: se sabe que en algunos casos puede conseguirse una mejor compatibilidad con el herbicida por medio de la aplicación conjunta de herbicidas de acción específica con compuestos activos orgánicos, que pueden no tener actividad herbicida por sí mismos. En estos casos, estos compuestos actúan como antídoto o como antagonista y se denominan "protectores" debido a que reducen o bien evitan los deterioros de las plantas útiles.

ES 2 334 832 T3

La lista siguiente muestra posibles protectores, pero no está limitada a los mismos:

benoxacor, cloquintocet, cyometrinil, dichlormid, dicyclonon, dietholate, fenclorazole, fenclorim, flurazole, fluxofenim, furilazole, isoxadifen, mephenpyr, mephenate, anhídrido naftálico, 2,2,5-trimetil-3-(dicloroacetil)-1,3-oxazolidina (R-29148), 4-(dicloroacetil)-1-oxa-4-azaspiro[4.5]decano (AD-67; MON 4660) y oxabetrinil.

La lista siguiente de compuestos con efecto regulador del crecimiento muestra posibles productos activos, pero no está limitada a los mismos:

1-naftilacetamida, ácido 1-naftilacético, ácido 2-naftiloxiacético, 3-CPA, 4-CPA, Ancymidol, Anthrachinon, BAP, Butifos; Tribufos, Butralin, Chlorflurenol, Chlormequat, Clofencet, Cyclanilide, Daminozide, Dicamba, Dikegulac sodio, Dimethipin, Chlorfenethol, Etacelasil, Ethephon, Ethychlozate, Fenoprop, 2,4,5-TP, Fluoridamid, Flurprimidol, Flutriafol, ácido giberílico, Gibberillin, Guazatin, Imazalil, ácido indolilbutírico, ácido indolilacético, Karetazan, Kinetin, Lactidichlor-etilo, hidrazida maléica, Mefluidide, Mepiquat-cloruro, Naptalam, Paclobutrazole, Prohexadione calcio, Quinmerac, Sintofen, Tetcyclacis, Thidiazuron, Triiodobezoicacid, Triapenthenol, Triazethan, Tribufos, Trine-xapacethyl, Uniconazole.

A base de las emulsiones de Pickering, que han sido citadas precedentemente, pueden prepararse soluciones acuosas de microcápsulas, que pueden ser empleadas, a su vez, para la obtención de películas microporosas sobre materiales de soporte, con lo cual se obtienen formulaciones agroquímicas con liberación controlada del producto activo.

La presente invención abarca, por lo tanto, procedimientos para la obtención de una formulación líquida que comprende microcápsulas constituidas por una vaina polímera sólida y por un núcleo líquido constituido por disolvente así como por un producto activo agroquímico disuelto o dispersado en el disolvente, *caracterizados porque* se prepara una emulsión de Pickering del tipo disolvente en agua, en la que

- (i) está disuelto o dispersado en las gotículas del disolvente un producto activo agroquímico y
- (ii) se emplea como emulsionante un polímero en forma de partículas, y la emulsión de Pickering resultante
 - (a) se incuba a la temperatura ambiente o
 - (b) se calienta.

En este caso, la concentración de producto activo está comprendida entre un 0,1 y un 40% (p/p), de manera preferente está comprendida entre un 1 y un 20% (p/p), estando comprendida la concentración de polímero entre un 0,5 y un 30% (p/p), de manera preferente entre un 1 y un 20%.

La relación agua/disolvente se encuentra comprendida entre 99:1 y 50:50, de manera preferente está comprendida entre 90:10 y 70:30.

En este caso, se entenderá por la incubación de la emulsión Pickering un tiempo de reposo previo a cualquier etapa ulterior de elaboración, en la que la partícula polímera de emulsionante forma película sobre la superficie de las gotículas de la emulsión para formar una vaina sólida. En este caso la emulsión de Pickering simplemente puede dejarse reposar, por ejemplo, o puede ser sometida a sacudidas o puede ser agitada. De manera opcional, la solución puede ser calentada, sin que pueda sobrepasarse la temperatura de ebullición de la fase acuosa ni de la fase disolvente. De igual modo, pueden ser empleados opcionalmente procedimientos usuales para aumentar la temperatura de ebullición tales como la adición de sales o el aumento de la presión.

A título de disolvente puede ser empleado cualquier disolvente orgánico, que tenga una solubilidad en agua por debajo de un 50%, de manera preferente por debajo de un 25%, de manera especialmente preferente por debajo de un 10%, de manera muy especialmente preferente por debajo de un 10%, en una forma de realización extraordinariamente preferente por debajo del 5%.

Ejemplos de disolventes adecuados son los disolventes orgánicos hidrófugos tales como los aceites minerales, los compuestos alquilaromáticos y los hidrocarburos así como los ésteres de los ácidos grasos o las mezclas de los disolventes que han sido citados precedentemente.

Ejemplos típicos de disolventes orgánicos hidrófobos son Hisol SAS-296 (una mezcla de 1-fenil-1-xiletano y de 1-fenil-1-etilfeniletano, producto comercial de la firma Nippon Petroleum Company), Hisol SAS-LH (producto comercial de la firma Nippon Petroleum Company), Shellsol A (producto comercial de la firma Shell Chemical Corporation), Shellsol AB (producto comercial de la firma Shell Chemical Corporation), Shellsol E (producto comercial de la firma Shell Chemical Corporation), Shellsol R (producto comercial de la firma Shell Chemical Corporation), Shellsol T (producto comercial de la firma Shell Chemical Corporation), Shellsol D-70 (producto comercial de la firma Shell Chemical Corporation), Cactus Solvent HP-MN (con un 80% de metilnaftalina, producto comercial de la firma Nikko Petrochemical Company), Cactus Solvent HP-DMN (con un 80% de dimetilnaftalina, producto comercial de la firma Nikko Petrochemical Company), Cactus Solvent P-100 (alquilbenceno con 9 hasta 10 átomos de carbono, producto comercial de la firma Nikko Petrochemical Company), Cactus Solvent P-150 (alquilbenceno, producto co-

ES 2 334 832 T3

mercial de la firma Nikko Petrochemical Company), Cactus Solvent P-180 (una mezcla formada por metilnaftalina y por dimetilnaftalina producto comercial de la firma Nikko Petrochemical Company), Cactus Solvent P-200 (una mezcla formada por metilnaftalina y por dimetilnaftalina, producto comercial de la firma Nikko Petrochemical Company), Cactus Solvent P-220 (una mezcla formada por metilnaftalina y por dimetilnaftalina, producto comercial de la firma Nikko Petrochemical Company), Cactus Solvent PAD-1 (dimetilmonoisopropilnaftalina, producto comercial de la firma Nikko Petrochemical Company), Solvesso 100 (hidrocarburo aromático, producto comercial de la firma ExxonMobil Chemical), Solvesso 150 (hidrocarburo aromático, producto comercial de la firma ExxonMobil Chemical), Solvesso 200 (hidrocarburo aromático, producto comercial de la firma ExxonMobil Chemical), Suwasol 100 (tolueno, producto comercial de la firma Maruzen Petroleum Company), Suwasol 200 (xileno, producto comercial de la firma Maruzen Petroleum Company), Vyncizer 20 (éster de diisotridecilo del ácido ftálico, producto comercial de la firma Kao Corporation), Vyncizer 40 (éster de diisobutilo del ácido adípico, producto comercial de la firma Kao Corporation), Vyncizer 50 (éster de diisododecilo del ácido adípico, producto comercial de la firma Kao Corporation), Vyncizer 85 (éster de dialquilo del ácido naftalínico, producto comercial de la firma Kao Corporation), Vyncizer 105 (éster de dodecilo del ácido naftalínico, producto comercial de la firma Kao Corporation), Vyncizer 124 (éster de dialquilo del ácido naftalínico, producto comercial de la firma Kao Corporation), Excepal O-OL (éster de octilo del ácido oleico, producto comercial de la firma Kao Corporation), Excepal L-OL (éster de laurilo del ácido oleico, producto comercial de la firma Kao Corporation), Excepal OD-OL (éster de octildodecilo del ácido oleico, producto comercial de la firma Kao Corporation), Toxanon PP-1000 (polioxiisopropilenglicol, producto comercial de la firma Sanyo Chemical Industries), Nikkol IPA-A (éster de isopropilo del ácido mirístico, producto comercial de la firma Nikko Chemical Company), Nikkol IPA-EX (éster de isopropilo del ácido mirístico, producto comercial de la firma Nikko Chemical Company), Teclean N-30 (producto comercial de la firma Nippon Petroleum Company), Teclean N-32 (producto comercial de la firma Nippon Petroleum Company), Teclean N-33 (producto comercial de la firma Nippon Petroleum Company), Mineral oil 46P (producto comercial de la firma Nichibeikoyu Company), Pesticidal Mineral Oil P (producto comercial de la firma Nichibeikoyu Company), Pesticidal Oil H (producto comercial de la firma Nichibeikoyu Company), Super Oil A (producto comercial de la firma Nichibeikoyu Company), Super Oil B (producto comercial de la firma Nichibeikoyu Company), Super Oil C (producto comercial de la firma Nichibeikoyu Company), Super Oil D (producto comercial de la firma Nichibeikoyu Company), Super Oil E (producto comercial de la firma Nichibeikoyu Company), Super Oil F (producto comercial de la firma Nichibeikoyu Company), Spindle Oil No. 1 (producto comercial de la firma Nichibeikoyu Company), Spindle Oil No. 2 (producto comercial de la firma Nichibeikoyu Company), Mineral Oil B (producto comercial de la firma Nichibeikoyu Company), Mineral Oil C (producto comercial de la firma Nichibeikoyu Company), Naphthesol M (nafteno/isoparafina/parafina normal/aromática = 75% o más/5-10%/10% o menos/5% o menos, producto comercial de la firma Nippon Petrochemical Company), Isosol 300 (producto comercial de la firma Nippon Petrochemical Company), Isosol 400 (producto comercial de la firma Nippon Petrochemical Company), Exxol D80 (una mezcla formada por parafina y por cicloparafina, producto comercial de la firma ExxonMobil Chemical), Exxol D110 (mezcla formada por parafina y por cicloparafina, producto comercial de la firma ExxonMobil Chemical), Exxol D130 (mezcla formada por parafina y por cicloparafina, producto comercial de la firma ExxonMobil Chemical), Exxol D160 (mezcla formada por parafina y por cicloparafina, producto comercial de la firma ExxonMobil Chemical), Isopar E (querosina, producto comercial de la firma ExxonMobil Chemical), Isopar G (querosina, producto comercial de la firma ExxonMobil Chemical), Isopar H (querosina, producto comercial de la firma ExxonMobil Chemical), Isopar M (querosina, producto comercial de la firma ExxonMobil Chemical), Neo-Chiozol Isopar E (querosina, producto comercial de la firma Chuo Chemical Company), IP Solvent 2028 (aceite de isoparafina, Idemitsu Petrochemical Company), IP Solvent 2835 (aceite de isoparafina, Idemitsu Petrochemical Company), Naplex 38 (aceite de nafteno, producto comercial de la firma Mobil Petroleum Corporation), Whitelex 205 (producto comercial de la firma Mobil Petroleum Corporation), Whitelex 207 (producto comercial de la firma Mobil Petroleum Corporation), Whitelex 215 (producto comercial de la firma ExxonMobil Chemical), Whitelex 247 (producto comercial de la firma ExxonMobil Chemical), Whitelex 2210 (producto comercial de la firma ExxonMobil Chemical), Whitelex 307 (producto comercial de la firma ExxonMobil Chemical), Whitelex 309 (producto comercial de la firma ExxonMobil Chemical) y Whitelex 326 (producto comercial de la firma ExxonMobil Chemical) y Whitelex 335 (producto comercial de la firma ExxonMobil Chemical).

Los ésteres adecuados son los ésteres de los ácidos monocarboxílicos alifáticos, los ésteres de los ácidos dicarboxílicos o tricarboxílicos alifáticos, los ésteres de los ácidos grasos con 10 hasta 22 átomos de carbono, los triglicéridos vegetales y los aceites vegetales,

Ejemplos de ésteres de los ácidos monocarboxílicos alifáticos son los ésteres alifáticos (tales como los ésteres de metilo, de etilo, de n-propilo, de isopropilo, de n-butilo, de isobutilo, de n-pentilo, de isopentilo, de neopentilo, de n-hexilo, de isohexilo, de n-heptilo, de isoheptilo, de n-octilo, de etilhexilo, de n-nonilo y de isononilo) y los ésteres aromáticos (tales como los ésteres de bencilo) de los ácidos grasos, tales como el ácido acético (tales como el éster de etilo del ácido acético y el éster de n-butilo del ácido acético), el ácido caprónico, el ácido caprílico, el ácido caprílico, una mezcla de ácido caprílico y de ácido caprónico, el ácido láurico, el ácido mirístico, una mezcla de ácido láurico y de ácido mirístico, el ácido palmítico, el ácido esteárico, una mezcla de ácido palmítico y de ácido esteárico, el ácido miristoleico, el ácido palmitoleico, el ácido oleico, el ácido linoleico o el ácido linolénico, o los ácidos carboxílicos con otros grupos funcionales, tales como el ácido láctico (tales como el éster de etilo del ácido láctico, el éster de butilo del ácido láctico, el éster de etilhexilo del ácido láctico o el éster de 1-metoxi-2-propilo del ácido acético).

Un grupo preferente de ésteres de ácidos monocarboxílicos alifáticos son los aceites vegetales y los aceites animales. Quedan abarcados por el concepto de aceites vegetales, en el sentido de la presente invención, los aceites procedentes de plantas oleaginosas tales como el aceite de colza, el aceite de soja, el aceite de palma, el aceite de

ES 2 334 832 T3

girasol, el aceite de algodón, el aceite de maíz, el aceite de linaza, el aceite de coco, el aceite Distel o el aceite de ricino. Quedan abarcados por el concepto de aceites animales, en el sentido de la presente invención, entre otros, los aceites precedentes de animales suministradores de aceite tales como el aceite de sebo. Otros ejemplos de ésteres de ácidos monocarboxílicos son los productos de transesterificación de estos aceites, tales como los ésteres de alquilo, tal como el éster de metilo del aceite de colza, como el producto Radia 7961 (Fina Chemicals, Belgien), o el éster de etilo del aceite de colza.

Los aceites vegetales son, de manera preferente, los ésteres de los ácidos grasos con 10 hasta 22 átomos de carbono y, de manera preferente, con 12 hasta 20 átomos de carbono. Estos ésteres de los ácidos grasos con 10 hasta 22 átomos de carbono son, por ejemplo, los ésteres de los ácidos grasos con 10 hasta 22 átomos de carbono no saturados o saturados, de manera especial con un número par de átomos de carbono, por ejemplo el ácido cis-erúcido, el ácido isoerúcido, el ácido láurico, el ácido palmítico, el ácido mirfístico, de manera especial los ácidos grasos con 18 átomos de carbono, tales como el ácido esteárico, el ácido linoleico o el ácido linolénico.

Ejemplos de ésteres de ácidos grasos con 10 hasta 22 átomos de carbono son los ésteres, que pueden ser obtenidos por medio de la reacción de la glicerina o del glicol con los ésteres de los ácidos grasos con 10 hasta 22 átomos de carbono y que están contenidos, por ejemplo, en los aceites de las plantas oleaginosas, así como los ésteres de los ácidos grasos con 10 hasta 22 átomos de carbono de alquilo con 1 hasta 20 átomos de carbono, tales como los que pueden ser obtenidos, por ejemplo, por medio de la transesterificación de los ésteres de glicerina o de los ésteres de glicol de los ácidos grasos con 10 hasta 22 átomos de carbono con alcoholes con 1 hasta 20 átomos de carbono (tales como el metanol, el etanol, el propanol o el butanol). La transesterificación puede llevarse a cabo de conformidad con procedimientos que son en sí mismos perfectamente conocidos, tales como los que han sido descritos en la publicación Romps Chemie Lexikon, 9ª edición, tomo 2, página 1343, Thieme Verlag, Stuttgart.

Como ésteres de ácidos grasos con 10 a 22 átomos de carbono de alquilo con 1 hasta 20 átomos de carbono son preferentes los ésteres de metilo, los ésteres de etilo, los ésteres de n-propilo, los ésteres de isopropilo, los ésteres de n-butilo, los ésteres isobutilo, los ésteres de n-pentilo, los ésteres de isopentilo, los ésteres de neopentilo, los ésteres de n-hexilo, los ésteres de isohexilo, los ésteres de n-heptilo, los ésteres de isoheptilo, los ésteres de n-octilo, los ésteres de 2-etilhexilo, los ésteres de n-nonilo, los ésteres de isononilo y los ésteres de dodecilo. Como ésteres de glicerina o de glicol de los ácidos grasos con 10 a 22 átomos de carbono son preferentes los ésteres de glicerina o de glicol, unitarios o mixtos, de los ácidos grasos con 10 hasta 22 átomos de carbono, de manera especial de los ácidos grasos con un número par de átomos de carbono tales como el ácido cis-erúcido, el ácido isoerúcido, el ácido láurico, el ácido palmítico, el ácido mirfístico, de manera especial los ácidos grasos con 18 átomos de carbono tales como el ácido esteárico, el ácido linoleico o el ácido linolénico.

Ejemplos de ésteres de ácidos monocarboxílicos aromáticos son los ésteres del ácido benzoico (tal como el éster de n-butilo del ácido benzoico, el éster de bencilo del ácido benzoico, el éster de decilo del ácido benzoico, el éster de dodecilo del ácido benzoico, el éster de hexilo del ácido benzoico, el éster de isoestearilo del ácido benzoico, el éster de metilo del ácido benzoico, el éster de octadecilo del ácido benzoico, los ésteres de alquilo con 12 hasta 15 átomos de carbono del ácido benzoico) o el ácido salicílico.

Ejemplos de ésteres de ácidos dicarboxílicos o tricarboxílicos alifáticos son los ésteres del ácido maleico (éster de metilo, éster de etilo), los derivados de diésteres o de triésteres del ácido adípico (tales como el éster de diisopropilo del ácido adípico (tal como el producto Crodamol® DA (Croda Oleochemicals, UK), el éster de diisobutilo del ácido adípico), el ácido cítrico (tal como el éster de tributilo del ácido cítrico, el éster de tributilo del ácido acetilcítrico), el ácido glutárico, el ácido succínico (tal como el éster dibásico: una mezcla del éster de metilo del ácido adípico, del ácido glutárico y del ácido succínico) o el ácido sebácico (tal como el éster de n-octilo del ácido sebácico).

Ejemplos de ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos son los ésteres del ácido ftálico (tales como el éster de dimetilo del ácido ftálico, el éster de dietilo del ácido ftálico, el éster de dibutilo del ácido ftálico o el éster de diisononilo del ácido ftálico).

Ejemplos de aceites vegetales como los que son empleados para las formulaciones oleaginosas en forma de agentes auxiliares, que pueden ser adquiridos en el comercio son, por ejemplo, a base de aceite de colza tales como Hasten® (Victorian Chemical Company, Australia, componente principal éster de etilo del aceite de colza), Actirob®B (Novance, Francia, componente principal éster de metilo del aceite de colza), Rako-Binol® (Bayer AG, Alemania, componente principal aceite de colza), Renol® (Stefes, Alemania, componente principal éster de metilo del aceite de colza) o Stefes Mero® (Stefes, Alemania, componente principal éster de metilo del aceite de colza).

Ejemplos de triglicéridos vegetales son el aceite de coco, el aceite de palma, el aceite de almendras de palma, el aceite de girasol, el aceite de oliva y similares.

Además del empleo de uno de los ésteres que han sido citados precedentemente a título de disolvente es preferente así mismo el empleo de dos o de varios (es decir, que pueden ser empleadas también mezclas de los ésteres que han sido citados precedentemente).

El diámetro medio de las microcápsulas está comprendido entre 0,1 y 500 μm , de manera preferente está comprendido entre 0,3 y 500 μm , de manera especialmente preferente está comprendido entre 0,5 y 50 μm .

ES 2 334 832 T3

Ejemplos de polímeros adecuados, abarcados por el concepto de polímero, son las poliolefinas tales como el polietileno, el polipropileno, el polibutileno y el poliisobutileno; los polímeros vinílicos tales como el cloruro de polivinilo, el acetato de polivinilo, el poliestireno, el poliacrilonitrilo, el poliácido, el polimetacrilato; los poliacetales tales como el polioximetileno; los poliésteres tales como el ácido polihidroxibutírico, el ácido polihidroxivaleriano, el tereftalato de polialquileño, el adipatotereftalato de polialquileño, el adipatotereftalato de polibutileno; los poliésteramidas; las poliéteramidas; las poliamidas; las poliimidas; los poliéteres; las poliétercetonas; los poliuretanos, los policarbonatos, los poliláctidos y los epóxidos así como los copolímeros constituidos por etileno/acetato de vinilo, por etileno/(met)acrilatos, por estireno/acrilonitrilo, por estireno/butadieno, por estireno/butadieno/acrilonitrilo, por olefinas/anhídrido del ácido maleico.

Los polímeros preferentes son, por ejemplo, los poliésteres. Son especialmente preferentes los adipatotereftalatos de polibutileno biodegradables tales como los que han sido descritos en la publicación DE 4 440 858 (que pueden ser adquiridos en el comercio por ejemplo como Ecoflex® de la firma BASF).

La presente invención abarca soluciones acuosas de microcápsulas que comprenden microcápsulas que están constituidas por una vaina polímera sólida y por un núcleo líquido constituido por disolvente así como por un producto activo agroquímico disuelto o dispersado en el disolvente, que pueden obtenerse según uno de los procedimientos que han sido citados precedentemente.

El concepto de “que puede ser obtenido según uno de los procedimientos que han sido citados precedentemente” es equivalente al concepto de “preparado por medio de uno de los procedimientos que han sido citados precedentemente”.

Pueden aportarse también agentes auxiliares usuales a las soluciones acuosas de las microcápsulas.

En este caso, la concentración de los agentes auxiliares está comprendida entre un 0,1 y un 10% (p/p), de manera preferente está comprendida entre un 1 y un 5%.

El concepto de agente auxiliar describe productos tensioactivos tales como humectantes, adhesivos o dispersantes, coloides protectores, agentes antiespumantes, espesantes, agentes protectores contra las heladas, bactericidas así como, cuando se trate de formulaciones para la desinfección de las simientes, en caso dado pegamentos y/o, en caso dado, colorantes.

Como coloides protectores entran en consideración todos aquellos coloides protectores, que son usuales para la formulación de los productos activos agroquímicos, es decir, en el caso presente, todos los polímeros solubles en agua, conocidos por el técnico en la materia, con carácter anfífilo tales como, por ejemplo, las proteínas, las proteínas desnaturalizadas, los polisacáridos, los almidones modificados de manera hidrófuga y los polímeros sintéticos, preferentemente el alcohol polivinílico, los policarboxilatos, los polialcoxilatos, la polivinilamina, la polietiliminina, la polivinilpirrolidona y sus copolímeros.

A título de emulsionantes entran en consideración todos los agentes dispersantes no iónicos, aniónicos y catiónicos, que son usuales para la formulación de los productos activos agroquímicos. Ejemplos son las sales alcalinas, alcalinotérricas, de amonio del ácido lignosulfónico, del ácido naftalinsulfónico, del ácido fenolsulfónico, del ácido dibutilnaftalinsulfónico, los alquilarilsulfonatos, los sulfatos de alquilo, los sulfonatos de alquilo, los sulfatos de alcoholes grasos, los ácidos grasos y los glicoléteres de los alcoholes grasos sulfatados, además los productos de condensación de naftalina sulfonada y de derivados de naftalina con formaldehído, los productos de condensación de la naftalina o bien del ácido naftalinsulfónico con fenol y con formaldehído, el polioxietilenoctilfenoléter, el isoocetilfenol etoxilado, el octilfenol, el nonilfenol, los alquilfenolpoliglicoléteres, el tributilfenilpoliglicoléter, el triestearilfenilpoliglicoléter, los alquil-arilpoliéteralcoholes, los condensados de óxido de etileno de alcoholes y de alcoholes grasos, el aceite de ricino etoxilado, los polioxietilenaalquiléteres, el polioxipropileno etoxilado, el acetal de laurilalcoholpoliglicoléter, los ésteres de sorbita, las lejías sulfúricas de lignina y la metilcelulosa.

Como espesantes, que pueden estar contenidos en las formulaciones de conformidad con la invención, entran en consideración todos los espesantes, que son usuales para la formulación de productos activos agroquímicos. Ejemplos de espesantes (es decir compuestos que proporcionan a la formulación un comportamiento pseudoplástico a la fluencia, es decir una elevada viscosidad en estado de reposo y una baja viscosidad en estado de movimiento) son, por ejemplo, los polisacáridos o bien los minerales orgánicos estratificados tales como la goma de xantano (Kelzan® de la firma Kelco), Rhodopol® 23 (Rhone Poulenc) o Veegum® (firma R.T. Vanderbilt) o Attaclay® (firma Engelhardt).

Como agentes antiespumantes, que pueden estar contenidos en las formulaciones de conformidad con la invención, entran en consideración todos los agentes antiespumantes, que son usuales para la formulación de productos activos agroquímicos. Ejemplos de agentes antiespumantes son las emulsiones de silicona (tales como, por ejemplo, Silikon® SRE, firma Wacker o Rhodorsil® de la firma Rhodia), los alcoholes de cadena larga, los ácidos grasos, los compuestos fluororgánicos y sus mezclas. Los bactericidas pueden ser aportados para la estabilización de las formulaciones acuosas. Como bactericidas, que pueden estar contenidos en las formulaciones de conformidad con la invención, entran en consideración todos los bactericidas, que son usuales para la formulación de los productos activos agroquímicos tales como, por ejemplo, los bactericidas basados en diclorofeno y en hemiformal del alcohol bencílico. Ejemplos de bactericidas son Proxel® de la firma ICI o Acticide® RS de la firma Thor Chemie y Kathon® MK de la firma Rohm & Haas.

ES 2 334 832 T3

Como agentes protectores contra las heladas, que pueden estar contenidos en las formulaciones de conformidad con la invención, entran en consideración todos los agentes protectores contra las heladas, que son usuales para la formulación de los productos activos agroquímicos. Los agentes adecuados, protectores contra las heladas son, por ejemplo, el etilenglicol, el propilenglicol o la glicerina, siendo preferentes el propilenglicol y la glicerina.

5 A título de colorantes entran en consideración todos los colorantes, que son usuales para estas finalidades. En este caso, pueden ser empleados tanto pigmentos poco solubles en agua así como, también, colorantes solubles en agua. Como ejemplos pueden citarse los colorantes, que son conocidos bajo las denominaciones Rhodamin B, C.I. Pigment Red 112 y C.I. Solvent Red 1, así como pigment blue 15:4, pigment blue 15:3, pigment blue 15:2, pigment blue 15:1, pigment blue 80, pigment yellow 1, pigment yellow 13, pigment red 112, pigment red 48:2, pigment red 48:1, pigment red 57:1, pigment red 53:1, pigment orange 43, pigment orange 34, pigment orange 5, pigment green 36, pigment green 7, pigment white 6, pigment brown 25, basic violet 10, basic violet 49, acid red 51, acid red 52, acid red 14, acid blue 9, acid yellow 23, basic red 10, basic red 108.

15 A título de pegamentos, que pueden estar contenidos en las formulaciones de conformidad con la invención, entran en consideración todos los agentes aglutinantes, que pueden ser empleados usualmente en los agentes desinfectantes. De manera preferente, pueden citarse la polivinilpirrolidona, el acetato de polivinilo, el alcohol polivinílico y la tilosa.

20 El significado y el empleo correspondiente de los agentes, que han sido citados precedentemente, depende de la naturaleza del producto activo.

Las formulaciones con liberación controlada del producto activo pueden ser preparadas si (variante 1 del procedimiento)

- 25 (a) se aplica una emulsión de Pickering del tipo disolvente en agua sobre un soporte sólido y por medio de la puesta en contacto del soporte con la emulsión de Pickering, donde la emulsión de Pickering
- (i) abarca gotículas de disolvente, estando disuelto o dispersado en las gotículas de disolvente un producto activo agroquímico y
 - 30 (ii) se utiliza como emulsionante un polímero en forma de partículas, y
- (b) la mezcla obtenida en la etapa (a) se incuba a la temperatura ambiente o la mezcla obtenida en la etapa (a) se calienta; y
- 35 (c) la mezcla obtenida en la etapa (b) se seca.

En un procedimiento alternativo (variante 2 del procedimiento) se puede

- 40 (a') combinar una solución de microcápsulas, que ha sido obtenida tal como se ha indicado precedentemente, con un soporte sólido; y
- (b') la mezcla obtenida en la etapa (a') se seca.

45 En este caso puede utilizarse una solución de microcápsulas preparada precedentemente.

De manera alternativa, puede introducirse el soporte en una solución de microcápsulas preparada directamente (variante 3 del procedimiento), donde

- 50 (a'') se prepara una solución de Pickering de tipo disolvente en agua, en la que
- (i) está disuelto o dispersado en las gotículas de disolvente un producto activo agroquímico y
 - 55 (ii) se utiliza como emulsionante un polímero en forma de partículas, y esta emulsión se incuba a la temperatura ambiente o se calienta;
- (b'') la mezcla obtenida en la etapa (a'') se combina con un soporte; y
- (c'') la mezcla obtenida en la etapa (b'') se seca.

60 En este caso, pueden aportarse los agentes auxiliares citados precedentemente durante la obtención de la emulsión de Pickering y/o durante la obtención de las microcápsulas y/o en el momento de la adición del soporte.

65 En una forma preferente de realización, se lleva a cabo el procedimiento de conformidad con las variantes 2 o 3 del procedimiento.

Por medio de los procedimientos, que han sido citados precedentemente, se obtienen formulaciones con una liberación controlada del producto activo.

ES 2 334 832 T3

Las formulaciones abarcan un soporte, sobre el cual está aplicada una película microporosa, encontrándose el producto activo en los poros de la película, cuyo producto activo está disuelto o dispersado en un disolvente.

De conformidad con los agentes auxiliares, que son aportados en el procedimiento, también pueden estar contenidos en la película o en los poros de la película los agentes auxiliares aportados.

Las formulaciones que han sido citadas precedentemente constituyen el objeto de la presente invención.

El soporte en las formulaciones, de conformidad con la invención, puede ser, por ejemplo, un soporte sólido, como el que es utilizado para la obtención de formulaciones agroquímicas sólidas (tales como, por ejemplo, polvos (DP) o granulados (GR, FG, GG, MG)), simientes o una lámina, como se utiliza para los cultivos frutales y de hortalizas.

En una forma preferente de realización se utilizan simientes o se utiliza un material de soporte sólido, de una manera muy especialmente preferente se emplean simientes.

Los materiales de soporte sólidos adecuados son, por ejemplo, tierras minerales tales como geles de sílice, ácidos silícicos altamente dispersados, silicatos, talco, caolín, Attaclay, piedra caliza, cal, creta, bolus, loess, arcilla/tierras arcillosas, talco, dolomita, tierra de diatomeas, sulfato de calcio y sulfato de magnesio, óxido de magnesio así como materiales sintéticos molidos, abonos, tales como por ejemplo sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, urea y productos vegetales tales como harina de cereales, harina de cortezas de árbol, serrín de madera y serrín de cáscaras de nueces, polvo de celulosa y otros productos de soporte sólidos.

El concepto simiente abarca las simientes de cualquier tipo, tales como por ejemplo granos, semillas, frutos, bulbos, esquejes y formas similares. De manera preferente, el concepto de simiente describe en este caso granos y semillas.

Las simientes adecuadas son las semillas de cereales, las semillas de grano, las semillas de plantas carpidas, las semillas oleaginosas, las semillas de hortalizas, las simientes de especias, las simientes de plantas ornamentales, por ejemplo las simientes de trigo duro, de trigo, de cebadas, de avena, de centeno, de maíz (maíz forrajero y maíz dulce), de soja, las semillas oleaginosas, de crucíferas, de algodón, de girasol, de plataneras, de arroz, de colza, de remolacha, de remolacha azucarera, de remolacha forrajera, de berenjenas, de patatas, de pasto, de céspedes (ornamentales), de pasto de forrajero, de tomates, de puerro, de cucurbitáceas, de col, de lechuga acogollada, de pimienta, de pepinos, de melones, de Brassica spp, de melones, de judías, de guisantes, de ajo, de cebollas, de zanahorias, de cultivos tuberosos tal como la caña de azúcar, el tabaco, las cepas, las petunias y los geranios, los pensamientos, de balsamina, de manera preferente de trigo, de maíz, de soja y de arroz.

De igual modo, a título de simientes pueden ser empleadas las simientes de las plantas transgénicas o de las plantas obtenidas por medio de métodos de selección tradicional.

De este modo pueden ser empleadas simientes que sean tolerantes frente a los herbicidas, a los fungicidas o a los insecticidas, por ejemplo frente a las sulfonilureas, a las imidazolinonas o frente al glufosinato o plantas resistentes al glifosato (véanse por ejemplo las publicaciones EP-A-0242236, EP-A-242246) (WO 92/00377) (EP-A-0257993, U.S. Pat. No. 5,013,659) o en plantas transgénicas, por ejemplo algodón que producen la toxina *Bacillus thuringiensis* (Bt toxina) y que, de este modo, son resistentes frente a determinados organismos nocivos (EP-A-0142924, EP-A-0193259).

Por otra parte pueden emplearse también las simientes de aquellas plantas que presenten propiedades modificadas en comparación con las plantas tradicionales. Ejemplos a este respecto son la síntesis modificada del almidón (véanse por ejemplo las publicaciones WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806) o las composiciones modificadas de los ácidos grasos (WO 91/13972).

En otra forma de realización de la presente invención, la simiente puede ser recubierta previamente con una película polímera, exenta de producto activo. Los procedimientos adecuados son conocidos por el técnico en la materia. De este modo, la publicación WO 04/049778 describe, por ejemplo, un procedimiento en el que, en una primera etapa se recubre la simiente con una película polímera exenta de producto activo como paso previo a la aplicación de una formulación desinfectante.

Tal como se ha citado precedentemente, el soporte sólido también puede ser una lámina. Las láminas, que están recubiertas con la formulación de conformidad con la invención, sobre las cuales se ha aplicado una película microporosa, son empleadas, de manera preferente, en cultivos de frutales y de hortalizas para cubrir las plantas en crecimiento. Los materiales adecuados de las láminas, que pueden recubrirse con la formulación de conformidad con la invención, son láminas de polietileno, de polipropileno, de poliésteres, de poliamidas u otros que presenten un espesor suficiente. El producto activo, que es empleado en este caso, es, de manera preferente, un insecticida.

Cuando se utilice como soporte un material de soporte sólido o una lámina, la presente invención abarca un procedimiento para la lucha contra los hongos fitopatógenos y/o contra el crecimiento de las plantas no deseadas y/o para la lucha contra el ataque no deseado por parte de insectos o de ácaros y/o para la regulación del crecimiento de las plantas, *caracterizado porque* se deja actuar la formulación correspondiente sobre la peste correspondiente (es decir sobre los hongos fitopatógenos y/o sobre los insectos o los ácaros no deseados), sobre su medio ambiente o sobre las

ES 2 334 832 T3

plantas que deben ser protegidas contra la peste correspondiente, sobre el suelo y/o sobre las plantas no deseadas y/o sobre su medio ambiente.

5 Cuando se utilice simiente como soporte, la presente invención abarca procedimientos para la lucha contra el ataque no deseado por parte de insectos o de ácaros sobre las plantas y/o para la lucha contra los hongos fitopatógenos y/o para la lucha contra el crecimiento no deseado de las plantas, *caracterizado porque* se recubren las semillas de las plantas útiles con una película microporosa, tal como se ha descrito precedentemente, cuya película contenga, al menos, un producto activo agroquímico.

10 En una forma de realización de la invención, que ha sido citada precedentemente, se emplea como producto activo, al menos, un herbicida, la simiente se recubre como paso previo al recubrimiento con la película microporosa, bien con una película polímera exenta de producto activo (véase más arriba) y/o se emplea el herbicida en combinación con un protector, y/o se emplean semillas de plantas que sean resistentes frente al herbicida empleado.

15 El concepto de hongos fitopatógenos describe las siguientes especies, pero sin carácter limitativo: *Alternaria spp.* en arroz, verduras y hortalizas, soja, colza, remolacha azucarera y frutos, *Aphanomyces spp.* en remolacha azucarera y en verduras y hortalizas, *Bipolaris* y *Drechslera spp.* en maíz, cereales, arroz y céspedes ornamentales, *Blumeria graminis* (powdery mildew) en cereales, *Botrytis cinerea* (gray mold) en fresas, verduras y hortalizas, flores ornamentales, cepas, *Bremia lactucae* en lechuga, *Cercospora spp.* en maíz, soja y remolacha azucarera, *Cochliobolus spp.* en maíz, cereales, arroz (por ejemplo *Cochliobolus sativus* en cereales, *Cochliobolus miyabeanus* en arroz), *Colletotrichum* 20 *spp.* en soja y algodón, *Drechslera spp.* en cereales y grano/maíz, *Exserohilum spp.* en maíz, *Erysiphe cichoracearum* y *Sphaerotheca fuliginea* en pepinos, *Erysiphe necator* en cepas, *Fusarium* y *Verticillium spp.* en diversas plantas, *Gaeumannomyces graminis* en cereales, *Gibberella spp.* en cereales y arroz (por ejemplo *Gibberella fujikuroi* en arroz, *Gibberella zeae* en cereales), *Grainstaining complex* en arroz, *Microdochium nivale* en cereales, *Mycosphaerella spp.* 25 en cereales, bananas y cacahuetes, *Phakopsora pachyrhizi* y *Phakopsora meibomiae* en soja, *Phomopsis spp.* en soja y girasoles, *Phytophthora infestans* en patatas y tomates, *Plasmopara viticola* en cepas, *Podosphaera leucotricha* en manzanos, *Pseudocercospora herpotrichoides* en trigo y cebada, *Pseudoperonospora spp.* en lúpulo y pepino, *Puccinia spp.* en cereales y maíz, *Pyrenophora spp.* en cereales, *Pyricularia oryzae* en arroz, *Cochliobolus miyabeanus* y *Corticium sasakii* (*Rhizoctonia solani*), *Fusarium semitectum* (and/or moniliforme), *Cercospora oryzae*, *Sarocladium oryzae*, *S attenuatum*, *Entyloma oryzae*, *Gibberella fujikuroi* (bakanae), *Grainstaining complex* (various pathogens), *Bipolaris spp.*, *Drechslera spp.* y *Pythium* y *Rhizoctonia spp.* en arroz, maíz, algodón, girasol, colza, colza (cana- 30 la, oilseed rape), verduras y hortalizas, céspedes ornamentales, nueces y otras plantas, *Rhizoctonia solani* en patata, *Sclerotinia spp.* en tipos de colza (canaola/oilseed rape) y girasol, *Septoria tritici* y *Stagonospora nodorum* en trigo, *Uncinula necator* en cepas, *Sphacelotheca reiliana* en maíz, *Thievaliopsis spp.* en soja y algodón, *Tilletia spp.* en cereales, *Ustilago spp.* en cereales, maíz, remolacha azucarera y *Venturia spp.* (scab) en manzanas y peras.

El concepto de insectos o ácaros no deseados describe los siguientes géneros, pero sin carácter limitativo:

40 Milpiés (diplópodos) por ejemplo *Blaniulus spp*

Hormigas (himenópteros), por ejemplo. *Atta capiguara*, *Atta cephalotes*, *Atta laevigata*, *Atta robusta*, *Atta sexdens*, *Atta texana*, *Monomorium pharaonis*, *Solenopsis geminata*, *Solenopsis invicta*, *Pogonomyrmex spp* y *Pheidole megacephala*,

45 Escarabajos (coleópteros), por ejemplo *Agrilus sinuatus*, *Agriotes lineatus*, *Agriotes obscurus* y otros *Agriotes spp*, *Amphimallus solstitialis*, *Anisandrus dispar*, *Anthonomus grandis*, *Anthonomus pomorum*, *Aracanthus morei*, *Atomaria linearis*, *Blapstinus spp*, *Blastophagus piniperda*, *Blitophaga undata*, *Bothynoderes punctiventris*, *Bruchus rufimanus*, *Bruchus pisorum*, *Bruchus lentis*, *Byctiscus betulae*, *Cassida nebulosa*, *Ceratomyia trifurcata*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Ceuthorrhynchus napi*, *Chaetocnema tibialis*, *Conoderus vespertinus* y otros *Conoderus spp*, *Conorhynchus mendicus*, *Crioceris asparagi*, *Cylindrocaptus adspersus*, *Diabrotica (longicornis) barberi*, *Diabrotica semipunctata*, *Diabrotica speciosa*, *Diabrotica undecimpunctata*, *Diabrotica virgifera* y otros *Diabrotica spp*, *Eleodes spp*, *Epilachna varivestis*, *Epitrix hirtipennis*, *Eutinobothrus brasiliensis*, *Hylobius abietis*, *Hypera brunneipennis*, *Hypera postica*, *Ips typographus*, *Lema bilineata*, *Lema melanopus*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Limoniopsis californicus* y otros *Limoniopsis spp*, *Lissorhoptrus oryzophilus*, *Listronotus bonariensis*, *Melanotus communis* y otros *Melanotus spp*, *Meligethes aeneus*, *Melolontha hippocastani*, *Melolontha melolontha*, *Oulema oryzae*, *Ortiorrhynchus sulcatus*, *Oryzophagus oryzae*, *Otiorrhynchus ovatus*, *Oulema oryzae*, *Phaedon cochleariae*, *Phyllotreta chrysocephala*, *Phyllotreta cuyabana* y otros *Phyllotreta spp*, *Phyllorpertha horticola*, *Phyllotreta nemorum*, *Phyllotreta striolata*, y otros *Phyllotreta spp*, *Popillia japonica*, *Promecops carinicornis*, *Premnotrypes vorax*, *Psylliodes spp*, *Sitona lineatus*, *Sitophilus granaria*, *Sternechus pinguis*, *Sternechus subsignatus*, y *Tanymechus palliatus* y otros *Tanymechus spp*, 60

Moscas (dípteros) por ejemplo *Agromyza oryzae*, *Chrysomya bezziana*, *Chrysomya hominivorax*, *Chrysomya macellaria*, *Contarinia sorghicola*, *Cordylobia anthropophaga*, *Dacus cucurbitae*, *Dacus oleae*, *Dasineura brassicae*, *Delia antique*, *Delia coarctata*, *Delia platura*, *Delia radicum*, *Fannia canicularis*, *Gasterophilus intestinalis*, *Geomyza Tripunctata*, *Glossina morsitans*, *Haematobia irritans*, *Haplodiplosis equestris*, *Hypoderma lineata*, *Liriomyza sativae*, *Liriomyza trifolii*, *Lucilia caprina*, *Lucilia cuprina*, *Lucilia sericata*, *Lycoria pectoralis*, *Mayetiola destructor*, *Muscina stabulans*, *Oestrus ovis*, *Opomyza florum*, *Oscinella frit*, *Pegomya hysocyami*, *Phorbia antiqua*, *Phorbia brassicae*, *Phorbia coarctata*, *Progonya leyoiscianii*, *Psila rosae*, *Rhagoletis cerasi*, *Rhagoletis pomonella*, *Tabanus bovinus*, *Tetanops myopaeformis*, *Tipula oleracea* y *Tipula paludosa*,

Heterópteros (heterópteros), por ejemplo *Acrosternum hilare*, *Blissus leucopterus*, *Cicadellidae* por ejemplo *Empoasca fabae*, *Chrysomelidae*, *Cyrtopeltis notatus*, *Delpahcidae*, *Dysdercus cingulatus*, *Dysdercus intermedius*, *Eurygaster integriceps*, *Euschistus impictiventris*, *Leptoglossus phyllopus*, *Lygus lineolaris*, *Lygus pratensis*, *Nephotettix spp*, *Nezara viridula*, *Pentatomidae*, *Piesma quadrata*, *Solubea insularis* y *Thyanta perditor*,

5

Pulgones y otros homópteros, por ejemplo *Acyrtosiphon onobrychis*, *Adelges laricis*, *Aphidula nasturtii*, *Aphis fabae*, *Aphis forbesi*, *Aphis glycines*, *Aphis gossypii*, *Aphis grossulariae*, *Aphis pomi*, *Aphis schneideri*, *Aphis spiraeicola*, *Aphis sambuci*, *Acyrtosiphon pisum*, *Aulacorthum solani*, *Brachycaudus cardui*, *Brachycaudus helichrysi*, *Brachycaudus persicae*, *Brachycaudus prunicola*, *Brevicoryne brassicae*, *Capitophorus horni*, *Cerosipha gossypii*, *Chaetosiphon fragaefolii*, *Cryptomyzus ribis*, *Dreyfusia nordmanniana*, *Dreyfusia piceae*, *Dysaphis radicola*, *Dysaulacorthum pseudosolani*, *Dysaphis plantaginea*, *Dysaphis pyri*, *Empoasca fabae*, *Hyalopterus pruni*, *Hyperomyzus lactucae*, *Macrosiphum avenae*, *Macrosiphum euphorbiae*, *Macrosiphum rosae*, *Megoura viciae*, *Melanaphis pyriaris*, *Metopolophium dirhodum*, *Myzodes (Myzus) persicae*, *Myzus ascalonicus*, *Myzus cerasi*, *Myzus varians*, *Nasonovia ribis-nigri*, *Nilaparvata lugens*, *Pemphigus bursarius*, *Pemphigus populivivae*, y otros *Pemphigus spp*, *Perkinsiella saccharicida*, *Phorodon humuli*, *Psyllidae* por ejemplo *Psylla mali*, *Psylla piri* y otros *Psylla spp*, *Rhopalomyzus ascalonicus*, *Rhopalosiphum maidis*, *Rhopalosiphum padi*, *Rhopalosiphum insertum*, *Sappaphis mala*, *Sappaphis mali*, *Schizaphis graminum*, *Schizoneura lanuginosa*, *Sitobion avenae*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Toxoptera aurantioides*, y *Viteus vitifolii*;

10

15

20

Lepidópteros, por ejemplo *Agrotis ypsilon*, *Agrotis segetum* y otros *Agrotis spp*, *Alabama argillacea*, *Anticarsia gemmatilis*, *Argyresthia conjugella*, *Autographa gamma*, *Bupalus piniarius*, *Cacoecia murinana*, *Capua reticulana*, *Cheimatobia brumata*, *Chilo suppressalis* y otros *Chilo spp*, *Choristoneura fumiferana*, *Choristoneura occidentalis*, *Cirphis unipuncta*, *Cnaphlocrocis medinalis*, *Cydia pomonella*, *Dendrolimus pini*, *Diaphania nitidalis*, *Diatraea grandiosella*, *Earias insulana*, *Elasmopalpus lignosellus*, *Eupoecilia ambiguella*, *Euxoa spp*, *Evetria bouliana*, *Feltia subterranea*, *Galleria mellonella*, *Grapholitha funebrana*, *Grapholitha molesta*, *Heliothis armigera*, *Heliothis virescens*, *Heliothis zea*, *Hellula undalis*, *Hibernia defoliaria*, *Hyphantria cunea*, *Hyponomeuta malinellus*, *Keiferia lycopersicella*, *Lambdina fiscellaria*, *Laphygma exigua*, *Lerodea eufala*, *Leucoptera coffeella*, *Leucoptera scitella*, *Lithocolletis blancardella*, *Lobesia botrana*, *Loxostege sticticalis*, *Lymantria dispar*, *Lymantria monacha*, *Lyonetia clerckella*, *Malacosoma neustria*, *Mamestra brassicae*, *Momphidae*, *Orgyia pseudotsugata*, *Ostrinia nubilalis*, *Panolis flammea*, *Pectinophora gossypiella*, *Peridroma saucia*, *Phalera bucephala*, *Phthorimaea operculella*, *Phyllocnistis citrella*, *Pieris brassicae*, *Plathypena scabra*, *Plutella xylostella*, *Pseudoplusia includens*, *Rhyacionia frustrana*, *Scrobipalpa absoluta*, *Sesamia nonagrioides* y otros *Sesamia spp*, *Sitotroga cerealella*, *Sparganothis pilleriana*, *Spodoptera frugiperda*, *Spodoptera littoralis*, *Spodoptera litura*, *Thaumatopoea ptyocampa*, *Tortrix viridana*, *Trichoplusia ni* y *Zeiraphera canadensis*,

25

30

35

Ortópteros, por ejemplo *Acrididae*, *Acheta domestica*, *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Forficula auricularia*, *Grylotalpa grylotalpa*, *Locusta migratoria*, *Melanoplus bivittatus*, *Melanoplus femur-rubrum*, *Melanoplus mexicanus*, *Melanoplus sanguinipes*, *Melanoplus spretus*, *Nomadacris septemfasciata*, *Periplaneta americana*, *Schistocerca americana*, *Schistocerca peregrina*, *Stauronotus maroccanus* y *Tachycines asynamorus*;

40

Termitas (isópteros), por ejemplo *Calotermes flavicollis*, *Coptotermes spp*, *Dalbulus maidis*, *Leucotermes flavipes*, *Macrotermes gilvus*, *Reticulitermes lucifugus* y *Termes natalensis*;

45

Thrips (tisanópteros) por ejemplo *Frankliniella fusca*, *Frankliniella occidentalis*, *Frankliniella tritici* y otros *Frankliniella spp*, *Scirtothrips citri*, *Thrips oryzae*, *Thrips palmi*, *Thrips simplex* y *Thrips tabaci*,

50

Arañas, por ejemplo arácnidos (Acarina), por ejemplo de las familias *Argasidae*, *Ixodidae* y *Sarcoptidae*, por ejemplo *Amblyomma americanum*, *Amblyomma variegatum*, *Argas persicus*, *Boophilus annulatus*, *Boophilus decoloratus*, *Boophilus microplus*, *Dermacentor silvarum*, *Hyalomma truncatum*, *Ixodes ricinus*, *Ixodes rubicundus*, *Ornithodoros moubata*, *Otobius megnini*, *Dermanyssus gallinae*, *Psoroptes ovis*, *Rhipicephalus appendiculatus*, *Rhipicephalus evertsi*, *Sarcoptes scabiei*, y *Eriophyidae spp*, por ejemplo *Aculus schlechtendali*, *Phyllocoptera oleivora* y *Eriophyes sheldoni*; *Tarsonemidae spp*, por ejemplo *Phytonemus pallidus* y *Polyphagotarsonemus latus*; *Tenuipalpidae spp*, por ejemplo *Brevipalpus phoenicis*; *Tetranychidae spp*, por ejemplo *Tetranychus cinnabarinus*, *Tetranychus kanzawai*, *Tetranychus pacificus*, *Tetranychus telarius* y *Tetranychus urticae*, *Panonychus ulmi*, *Panonychus citri*, y *Oligonychus pratensis*;

55

Nematodos, de manera especial nematodos parasitantes de las plantas, por ejemplo nematodos "root knot", *Meloidogyne hapla*, *Meloidogyne incognita*, *Meloidogyne javanica*, y otros *Meloidogyne spp*; *cyst-forming nematodes*, *Globodera rostochiensis* y otros *Globodera spp*; *Heterodera avenae*, *Heterodera glycines*, *Heterodera schachtii*, *Heterodera trifolii*, y otros *Heterodera spp*; *Seed gall nematodes*, *Anguina spp*; *Stem y foliar nematodes*, *Aphelenchoides spp*; *Sting nematodes*, *Belonolaimus longicaudatus* y otros *Belonolaimus spp*; *Pine nematodes*, *Bursaphelenchus xylophilus* y otros *Bursaphelenchus spp*; *Ring nematodes*, *Criconema spp*, *Criconemella spp*, *Criconemoides spp*, *Mesocriconema spp*; *Stem y bulb nematodes*, *Ditylenchus destructor*, *Ditylenchus dipsaci* y otros *Ditylenchus spp*; *Awl nematodes*, *Dolichodorus spp*; *Spiral nematodes*, *Helicotylenchus multicinctus* y otros *Helicotylenchus spp*; *Sheath y sheathoid nematodes*, *Hemicycliophora spp* y *Hemicriconemoides spp*; *Hirshmanniella spp*; *Lance nematodes*, *Hoploaimus spp*; *false rootknot nematodes*, *Nacobbus spp*; *Needle nematodes*, *Longidorus elongatus* y otros *Longidorus spp*; *Lesion nematodes*, *Pratylenchus neglectus*, *Pratylenchus penetrans*, *Pratylenchus curvatus*, *Pratylenchus goodeyi* y otros *Pratylenchus spp*; *Burrowing nematodes*, *Radopholus similis* y otros *Radopholus spp*; *Reniform nemato-*

60

65

des, Rotylenchus robustus y otros *Rotylenchus spp*; *Scutellonema spp*; *Stubby root nematodes*, *Trichodorus primitivus* y otros *Trichodorus spp*, *Paratrichodorus spp*; *Stunt nematodes*, *Tylenchorhynchus claytoni*, *Tylenchorhynchus dubius* y otros *Tylenchorhynchus spp*; *Citrus nematodes*, *Tylenchulus spp*; *Dagger nematodes*, *Xiphinema spp*; y otros nematodos parasitantes de las parasitarios.

5

La lucha contra el crecimiento no deseado de las plantas significa la lucha/la destrucción de las plantas, que crecen en aquellos puntos en los que no son deseadas, por ejemplo de las plantas dicotiledóneas de las especies: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Taraxacum.

10

Ejemplos de plantas monocotiledóneas de las especies: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

15

Ejemplos

20 Ejemplo 1

Se preparó una película de conformidad con la invención del polímero biodegradable constituido por el adipatoteftalato de polietileno (Ecoflex[®], BASF), que contiene como producto activo el insecticida Chlorpyrifos, de la manera siguiente:

25

Se disolvieron 153 mg de Chlorpyrifos en 6 ml de octanol. Esta solución se añadió a 34 ml de una dispersión al 1% de Ecoflex[®], que contenía además a modo de estabilizante un 0,125% del tensioactivo aniónico constituido por el dodecilsulfato de sodio (SDS) y un 0,125% del éster sacárico Ryoto S-1670S. Por medio de una homogeneización durante 3 minutos con un homogeneizador Ultra-Turrax (cabeza del agitador 18 mm, accionado a 8.000 revoluciones/minuto) se formó una emulsión de octanol-en-agua estabilizada en forma de partículas con un tamaño típico de las gotículas con un diámetro comprendido entre uno y 15 micras. La microscopía electrónica de barrido sobre una muestra preparada de conformidad con el principio de rotura por congelación, mostró, que las gotículas de la emulsión estaban herméticamente rodeadas por una capa adsorbente de partículas de Ecoflex[®].

30

A continuación se calentó la emulsión durante 30 minutos a 60°C y por último se secó entre 30 y 40°C, permaneciendo sobre el fondo del recipiente una película sólida [con un espesor de 0,05 mm aproximadamente].

35

Mientras que una parte del Chlorpyrifos, que estaba contenido originalmente en las gotículas de la emulsión, estaba ocluida ahora en la película, otra parte se encontraba sobre la superficie de la película.

40

Determinación del contenido en producto activo en el interior de la película

Para aplicaciones destinadas a la liberación controlada del producto activo es útil determinar con precisión la proporción de producto activo que está ocluida en la película.

45

Con esta finalidad se disolvieron 27,3 mg de una película cargada con Chlorpyrifos, preparada según la rutina que ha sido descrita precedentemente, en 15 ml de tetrahidrofurano (THF), que representa un buen disolvente tanto para el producto activo así como, también, para el polímero. Se diluyeron 0,5 mililitros de esta solución adicionalmente con THF hasta un volumen de 20 ml; se recogió un espectro UV-Vis de la solución diluida.

50

En un experimento comparativo se lavó en primer lugar la película en 15 ml de etanol y se secó como paso previo a llevarse a cabo el ensayo por medio de espectroscopía UV-Vis, disuelta en THF como se ha descrito precedentemente.

Los espectros de referencia se midieron en una serie de soluciones en THF, que contenían además de 33,5 mg/l de Ecoflex[®] procedente de pellets de Ecoflex[®], también Chlorpyrifos en concentraciones comprendidas entre 0 y 24 mg/l. Un parámetro adecuado para la comparación, que refleja claramente el contenido en Chlorpyrifos, es la relación entre las intensidades I_2/I_1 de dos picos característicos en el espectro UV-Vis a las longitudes de onda de 244 nm y de 290 nm.

55

Una observación de estos parámetros para los espectros de la película preparada de conformidad con la invención y disuelta en THF, así como de la película lavada en primer lugar en etanol y disuelta a continuación en THF, muestra que el 24% del Chlorpyrifos, empleado en la obtención de la película, queda remanente en la película incluso tras el lavado con etanol, mientras que el 76% del producto activo había sido eliminado por lavado. Esta parte, eliminada por lavado con etanol, se encuentra sobre la superficie de la película y, por consiguiente, se encuentra directamente disponible en la aplicación, mientras que la parte ocluida es liberada solamente en el transcurso de la degradación de la película, es decir de una manera claramente retardada.

65

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la obtención de una formulación líquida, que comprende microcápsulas constituidas por una vaina polímera, sólida, y por un núcleo líquido constituido por disolvente así como por un producto activo agroquímico disuelto o dispersado en el disolvente, **caracterizado** porque se prepara una emulsión de Pickering del tipo disolvente en agua, en la que

- (i) el producto activo agroquímico está disuelto o dispersado en las gotículas del disolvente y
- 10 (ii) se emplea como emulsionante un polímero en forma de partículas, y la emulsión de Pickering resultante
 - (a) se incuba a la temperatura ambiente o
 - 15 (b) se calienta.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el diámetro medio de las microcápsulas está comprendido entre 0,1 y 500 μm .

20 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque como polímero se emplea un polímero biodegradable.

25 4. Solución acuosa de microcápsulas, que comprende microcápsulas constituidas por una vaina polímera, sólida, y por un núcleo líquido constituido por disolvente así como por un producto activo agroquímico disuelto o dispersado en el disolvente, que puede prepararse según un procedimiento de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 3.

5. Procedimiento para la obtención de una formulación con liberación controlada del producto activo, **caracterizado** porque

- 30 (a) se aplica una emulsión de Pickering del tipo disolvente en agua sobre un soporte sólido, donde
 - (i) la emulsión de Pickering comprende gotículas de disolvente, en las cuales está disuelto o dispersado un producto activo agroquímico y
 - 35 (ii) se emplea como emulsionante un polímero en forma de partículas, y
- (b) la mezcla obtenida en la etapa (a) se incuba a la temperatura ambiente o la mezcla obtenida en la etapa (a) se calienta y
- 40 (c) la mezcla obtenida en la etapa (b) se seca;
o
- (a') se combina una solución de microcápsulas según la reivindicación 4 con un soporte sólido; y
- 45 (b') la mezcla obtenida en la etapa (a') se seca;
o
- 50 (a'') se prepara una emulsión de Pickering del tipo disolvente en agua, en la que
 - (i) está disuelto o dispersado en las gotículas del disolvente un producto activo agroquímico y
 - 55 (ii) se emplea como emulsionante un polímero en forma de partículas, y esta emulsión se incuba a la temperatura ambiente o se calienta;
- (b'') la mezcla obtenida en la etapa (a'') se combina con un soporte; y
- (c'') la mezcla obtenida en la etapa (b'') se seca.

60 6. Formulación con liberación controlada del producto activo que comprende un soporte, sobre el cual está aplicada una película microporosa según un procedimiento de conformidad con la reivindicación 5, encontrándose en los poros de la película un producto activo agroquímico, que está disuelto o dispersado en un disolvente.

65 7. Formulación según la reivindicación 6, **caracterizada** porque el soporte es un material de soporte sólido.

8. Formulación según la reivindicación 7, **caracterizada** porque el soporte es una simiente.

ES 2 334 832 T3

9. Formulaci3n seg3n la reivindicaci3n 7, **caracterizada** porque el soporte es una simiente, que est3 recubierta con una pel3cula pol3mera.

10. Formulaci3n seg3n la reivindicaci3n 7, **caracterizada** porque el soporte es una l3mina.

11. Procedimiento para la lucha contra los hongos fitopat3genos y/o contra el crecimiento no deseado de las plantas y/o contra el ataque no deseado por parte de insectos o de 3caros y/o para la regulaci3n del crecimiento de las plantas, **caracterizado** porque se deja actuar una formulaci3n seg3n la reivindicaci3n 7 o 10 sobre la peste correspondiente (es decir sobre los hongos fitopat3genos y/o sobre los insectos o los 3caros no deseados), sobre su medio ambiente o sobre las plantas que deben ser protegidas contra la correspondiente peste, sobre el terreno y/o sobre las plantas no deseadas y/o sobre su medio ambiente.

12. Procedimiento para la lucha contra el ataque no deseado por parte de insectos o de 3caros sobre plantas y/o para la lucha contra los hongos fitopat3genos y/o para la lucha contra el crecimiento no deseado de las plantas, **caracterizado** porque se aplica sobre simientes de plantas 3tiles una pel3cula microporosa de conformidad con un procedimiento seg3n la reivindicaci3n 5, encontr3ndose un producto activo agroqu3mico en los poros de la pel3cula, disuelto o dispersado en un disolvente.