

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 989 758**

51 Int. Cl.:

A01N 25/04 (2006.01)

A01N 59/16 (2006.01)

A01N 59/20 (2006.01)

A01P 3/00 (2006.01)

A01P 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.03.2015 PCT/GB2015/050636**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2015 WO15145105**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.03.2015 E 15710230 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2024 EP 3122182**

54 Título: **Concentrados agroquímicos a base de aceite**

30 Prioridad:
25.03.2014 GB 201405271

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.11.2024

73 Titular/es:
**CRODA INTERNATIONAL PLC (100.0%)
Cowick HallSnaith
Goole, Yorkshire DN14 9AA, GB**

72 Inventor/es:
**KNIGHT, KATHRYN MARIE y
FLAVELL, JAMES ALEXANDER**

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 989 758 T3

Aviso:En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Concentrados agroquímicos a base de aceite

5 La presente invención se refiere a estructurantes para formulaciones activas agroquímicas a base de aceite y, en particular, para su uso en dichas formulaciones para suspender sólidos en formulaciones de tipo concentrado a base de aceite que comprenden uno o más principios activos agroquímicos y/o nutrientes dispersados en las mismas. La presente invención también incluye métodos para tratar cultivos con tales formulaciones.

10 Se usan concentrados agroquímicos basados en aceite para principios activos agroquímicos que son insolubles en el aceite (y habitualmente también insolubles en agua u otros disolventes usados comúnmente). Tales sistemas basados en aceite incorporan normalmente el principio activo agroquímico como una dispersión de partículas sólidas en el aceite que puede incluir tensioactivos para facilitar la formación de emulsión al diluir en agua para pulverizar y/o para mejorar la dispersión del principio activo sólido en el aceite.

15 Cuando el principio activo agroquímico es insoluble o sólo parcialmente soluble en aceite, el concentrado que comprende el principio activo se suministra convenientemente en forma de una dispersión en la que partículas sólidas finamente divididas de agroquímico se suspenden en una formulación de aceite. Estos concentrados se denominan formulaciones de dispersiones en aceite (OD), pero también se conocen como formulaciones fluidas en aceite, de concentrado en aceite, de concentrado en suspensión en aceite y de concentrado en suspensión no acuosa. En formulaciones de OD, es deseable reducir la tendencia del principio activo sólido a separarse del aceite, surgiendo en particular de diferencias de densidad entre el principio activo y el aceite. Una manera de reducir la separación es incluir un estructurante en la fase oleosa. La estructura en la fase oleosa normalmente ayuda a mejorar la estabilidad física de la formulación.

20 Los métodos actuales para proporcionar estructura en formulaciones de OD incluyen el uso de arcillas sintéticas o naturales, por ejemplo, Attagel 50 de Englehard (una arcilla de atapulgita), y materiales orgánicos normalmente basados en aceite de ricino o derivados de aceite de ricino, por ejemplo, como se describe en los documentos US 2005/233906 y EP 1571908. Sin embargo, el uso de tales estructurantes tiene la desventaja de que la inclusión de tensioactivos, en particular tensioactivos aniónicos, tiende a descomponer la estructuración y reducir la estabilidad de la dispersión.

El documento US 2012/208700 se refiere al uso de dibencilidensorbitol o derivados de dibencilidensorbitol como aditivos reológicos para proporcionar estabilidad a formulaciones de dispersión en aceite de principios activos agroquímicos.

30 En el documento US 2010/144527 divulga dispersiones para la protección de plantas, que comprenden sustancias activas herbicidas (inhibidores de HPPD), aceites, sustancias tensioactivas, oxalato de diamonio, hidrogenofosfato de diamonio o dihidrogenofosfato de amonio, aditivos reológicos, opcionalmente con principios activos agroquímicos.

El documento WO 00/18227 divulga un concentrado en suspensión estable no acuoso para uso pesticida que comprende compuestos activos para la protección de cultivos, adyuvantes, disolventes orgánicos, dispersantes, dispersantes no iónicos, dispersantes aniónicos y, opcionalmente, espesantes.

35 El documento WO 2011/070051 divulga formulaciones de concentrado en suspensión líquida para protección de plantas que comprenden: 2-cloro-5-[3,6-dihidro-3-metil-2,6-dioxo-4-(trifluorometil)-1-(2H)pirimidinil]-4-fluoro-N-[[metil(1-metiletil)amino]sulfonil]benzamida en forma del anhidrato cristalino; diluyente seleccionado de disolventes de hidrocarburos, ésteres alquílicos de ácidos grasos, mono y dialquilamidas de ácidos grasos; al menos dos tensioactivos no iónicos diferentes; y tensioactivo aniónico.

40 "Performance additives for waterborne and solventborne systems Innovation @BULLET Compliance @BULLET High performance", 28 de febrero de 2013, divulga aditivos modificadores de la reología para sistemas basados en agua y disolvente.

El documento US 2.662.068 divulga la formulación de geles mediante la adición de agentes gelificantes de poliamida a disolventes orgánicos.

45 El documento WO 98/17705 divulga una poliamida terminada en éster, de bajo peso molecular, mezclada con un hidrocarburo líquido para formar una composición transparente que tiene consistencia de gel, y adecuada para formular productos de cuidado personal.

50 El documento WO 2007/135384 divulga concentrados agroquímicos estructurados de principios activos agroquímicos dispersados en un sistema de aceite estructurado de un aceite y oligómero de estructurante que incluye enlaces de uretano y/o urea y residuos de un componente dímero o trímero.

Es importante que las partículas sólidas permanezcan dispersadas en la formulación del concentrado sin separación significativa durante un período de tiempo prolongado en condiciones de almacenamiento típicas. También es importante evitar que las partículas sólidas dispersadas en el concentrado sedimenten o formen un sedimento de envase duro tras el almacenamiento.

Por lo tanto, existe la necesidad de estructurantes para aplicaciones agroquímicas que sean capaces de estructurar concentrados a base de aceite. Adicionalmente, existe la necesidad de estructurantes que sean capaces de mantener las partículas sólidas dispersadas en dispersiones a base de aceite sin afectar negativamente a la viscosidad del producto acabado, y que sean capaces de mantener el principio activo sólido en dispersión durante un período de tiempo para permitir el almacenamiento sin la descomposición de la dispersión.

La presente invención también busca proporcionar el uso de estructurantes en composiciones agroquímicas de concentrado en combinación con un principio activo agroquímico, donde el estructurante puede proporcionar propiedades comparables o mejoradas en comparación con los estructurantes existentes.

La presente invención también busca proporcionar el uso de concentrados agroquímicos y formulaciones diluidas de los mismos que comprenden dichos estructurantes.

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un concentrado agroquímico que comprende:

i) un sistema de aceite que comprende un aceite y al menos un estructurante, siendo dicho estructurante poliamida formada a partir de un ácido dicarboxílico compuesto por un compuesto de ácido dimérico en el que el ácido dimérico se deriva de los productos de dimerización de ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido palmitoleico o ácido elaídico, y uno o más compuestos de diamina en los que la diamina se selecciona de etilendiamina (EDA), 1,2-diaminopropano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,2-diamino-2-metilpropano, 1,3-diaminopentano, 1,5-diaminopentano, 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina, 1,6-hexanodiamina (también conocida como hexametildiamina, HMDA), 2-metil-1,5-pentanodiamina, 1,7-diaminoheptano, 1,8-diaminooctano, 2,5-dimetil-2,5-hexanodiamina, 1,9-diaminononano, 1,10-diaminododecano, 1,12-diaminododecano, diaminofenantreno (todos los isómeros, incluyendo 9,10), 4,4'-metilbis(ciclohexilamina), 2,7-diaminofluoreno, fenilendiamina (isómeros 1,2, 1,3 y/o 1,4), adamantanodiamina, 2,4,6-trimetil-1,3-fenilendiamina, 1,3-ciclohexanobis(metilamina), 1,8-diamino-p-mentano, 2,3,5,6-tetrametil-1,4-fenilendiamina, diaminonaftaleno (todos los isómeros, incluyendo 1,5, 1,8 y 2,3) y 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina;

ii) al menos un principio activo agroquímico y/o nutriente dispersado en dicho sistema de aceite; en el que el aceite tiene un valor de HBSP (parámetro de solubilidad δ^t de Hansen y Beerbower) que varía de 12 a 22.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método para preparar un concentrado de acuerdo con el primer aspecto, comprendiendo dicho método mezclar;

al menos un estructurante, siendo dicho estructurante poliamida formada a partir de un ácido dicarboxílico compuesto por un compuesto de ácido dimérico en el que el ácido dimérico se deriva de los productos de dimerización de ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido palmitoleico o ácido elaídico, y uno o más compuestos de diamina en los que la diamina se selecciona de etilendiamina (EDA), 1,2-diaminopropano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,2-diamino-2-metilpropano, 1,3-diaminopentano, 1,5-diaminopentano, 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina, 1,6-hexanodiamina (también conocida como hexametildiamina, HMDA), 2-metil-1,5-pentanodiamina, 1,7-diaminoheptano, 1,8-diaminooctano, 2,5-dimetil-2,5-hexanodiamina, 1,9-diaminononano, 1,10-diaminododecano, 1,12-diaminododecano, diaminofenantreno (todos los isómeros, incluyendo 9,10), 4,4'-metilbis(ciclohexilamina), 2,7-diaminofluoreno, fenilendiamina (isómeros 1,2, 1,3 y/o 1,4), adamantanodiamina, 2,4,6-trimetil-1,3-fenilendiamina, 1,3-ciclohexanobis(metilamina), 1,8-diamino-p-mentano, 2,3,5,6-tetrametil-1,4-fenilendiamina, diaminonaftaleno (todos los isómeros, incluyendo 1,5, 1,8 y 2,3) y 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, y un aceite para formar un sistema de aceite; y

al menos un principio activo agroquímico y/o nutriente.

De acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona una formulación agroquímica formada por dilución del concentrado de acuerdo con el primer aspecto o el segundo aspecto.

De acuerdo con un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de poliamida formada a partir de un ácido dicarboxílico compuesto por un compuesto de ácido dimérico, en el que el ácido dimérico se deriva de los productos de dimerización de ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido palmitoleico o ácido elaídico, y uno o más compuestos de diamina en los que la diamina se selecciona de etilendiamina (EDA), 1,2-diaminopropano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,2-diamino-2-metilpropano, 1,3-diaminopentano, 1,5-diaminopentano, 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina, 1,6-hexanodiamina (también conocida como hexametildiamina, HMDA), 2-metil-1,5-pentanodiamina, 1,7-diaminoheptano, 1,8-diaminooctano, 2,5-dimetil-2,5-hexanodiamina, 1,9-diaminononano, 1,10-diaminododecano, 1,12-diaminododecano, diaminofenantreno (todos los isómeros, incluyendo 9,10), 4,4'-metilbis(ciclohexilamina), 2,7-diaminofluoreno, fenilendiamina (isómeros 1,2, 1,3 y/o 1,4), adamantanodiamina, 2,4,6-trimetil-1,3-fenilendiamina, 1,3-ciclohexanobis(metilamina), 1,8-diamino-p-mentano, 2,3,5,6-tetrametil-1,4-fenilendiamina, diaminonaftaleno (todos los isómeros, incluyendo 1,5, 1,8 y 2,3) y 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, como estructurante en un concentrado agroquímico que comprende aceite y al menos un principio activo agroquímico y/o nutriente, en el que el aceite tiene un valor de HBSP que varía de 12 a 22.

De acuerdo con un quinto aspecto de la presente invención, se proporciona un método para tratar la vegetación para controlar plagas, comprendiendo el método aplicar una formulación agroquímica del tercer aspecto, ya sea a dicha

vegetación o al entorno inmediato de dicha vegetación.

Se ha encontrado que la poliamida formada a partir de un ácido dicarboxílico compuesto por un compuesto de ácido dimérico, y uno o más compuestos de diamina, proporciona estructurantes que tienen buenas propiedades estructurantes del aceite, y que pueden permitir la formación de dispersiones físicamente estables de principios activos agroquímicos.

5 Como se usa en el presente documento, los términos "por ejemplo", "tal como" o "que incluye" pretenden introducir ejemplos que aclaran adicionalmente materia objeto más general. A menos que se especifique lo contrario, estos ejemplos se proporcionan solo como una ayuda para comprender las aplicaciones ilustradas en la presente divulgación, y no pretenden ser limitantes de ninguna manera.

10 Se entenderá que, cuando se describe el número de átomos de carbono en un grupo sustituyente (por ejemplo, alquilo 'C₁ a C₆'), el número se refiere al número total de átomos de carbono presentes en el grupo sustituyente, incluyendo cualquiera presente en cualquier grupo ramificado. Adicionalmente, cuando se describe el número de átomos de carbono en, por ejemplo, ácidos grasos, esto se refiere al número total de átomos de carbono, incluyendo el del ácido carboxílico, y cualquiera presente en cualquier grupo ramificado.

15 El término "estructurante" se refiere a la provisión de efectos que varían desde el aumento de la viscosidad (viscosificante o espesante) hasta la gelificación de una fase continua (creando una estructura tridimensional a nivel molecular que "atrapa" la fase continua) e incluye la posibilidad de generar fases similares a cristales líquidos en la fase continua, todo lo cual puede mejorar la estabilidad de las fases dispersadas en la fase continua. El estructurante proporciona estructura en las formulaciones basadas en aceite de la invención que mejora la estabilidad de la dispersión del principio activo agroquímico. De manera correspondiente, al describir las fases oleosas como "estructuradas", se entenderá que significa que los sólidos dispersados en una fase oleosa estructurada muestran una tendencia mucho menor a sedimentarse o segregarse de la fase continua oleosa que en ausencia del estructurante.

25 Generalmente, la estructura se proporciona gelificando la fase oleosa y normalmente es posible medir el límite elástico de los aceites gelificados. El límite elástico permite que el aceite gelificado proporcione soporte para el principio activo agroquímico dispersado estabilizando así las dispersiones, mostrando los sólidos suspendidos una tendencia reducida a sedimentarse de la suspensión o separarse de la fase oleosa. Es posible que el gel sea "amorfo", en cuyo caso no mostrará generalmente un límite elástico bien definido, sino que las propiedades reológicas proporcionan soporte para el agroquímico dispersado. Las formulaciones basadas en aceite estructuradas de la presente invención muestran propiedades de comportamiento pseudoplástico deseadas, incluso a velocidades de cizallamiento relativamente bajas, y esto ayuda a verter o bombear el concentrado basado en aceite estructurado y su dilución en agua.

30 El estructurante de la presente invención es una poliamida formada a partir de ácido dicarboxílico compuesto por un compuesto de ácido dimérico, y uno o más compuestos de diamina.

35 El estructurante puede formarse opcionalmente con poliol para formar poliésteramida. El estructurante también puede estar opcionalmente terminado por grupos amida o éster, en particular cuando pueden usarse monoalcoholes para la terminación de éster y monoaminas para la terminación de amida. Se prevé que el estructurante pueda formarse tanto con diol como terminado con grupos éster o amida para formar poliésteramida terminada en éster o poliésteramida terminada en amina. La poliamida puede ser, por lo tanto, poliamida no terminada en un grupo terminal, una poliamida terminada en éster, una amida terminada en amida, una poliésteramida no terminada en un grupo terminal, una poliamida terminada en éster o una poliamida terminada en amida.

40 En una realización, la poliamida puede ser una poliamida formada a partir de y/o comprende los productos de reacción de un ácido dicarboxílico compuesto por un compuesto de ácido dimérico, uno o más compuestos de diamina, opcionalmente diol, opcionalmente monoamina y opcionalmente monoalcohol. La poliamida puede ser una poliamida obtenible haciendo reaccionar un ácido dicarboxílico compuesto por un compuesto de ácido dimérico, uno o más compuestos de diamina, opcionalmente diol, opcionalmente monoamina y opcionalmente monoalcohol.

45 La poliamida puede formarse a partir de los productos de reacción que consisten esencialmente en un ácido dicarboxílico compuesto por un compuesto de ácido dimérico, uno o más compuestos de diamina. La poliamida puede formarse a partir de los productos de reacción que consisten en un ácido dicarboxílico compuesto por un compuesto de ácido dimérico, uno o más compuestos de diamina. Para ambas alternativas, los productos de reacción pueden incluir opcionalmente monoamina donde se desea poliamida terminada en amida, monoalcohol donde se desea poliamida terminada en éster y/o diol donde se desea poliésteramida.

50 El ácido dicarboxílico está compuesto por un compuesto de ácido dimérico. El término ácido dimérico (también denominado a veces ácido graso dimérico o diácido graso dimérico) se conoce bien en la técnica, y se refiere a los productos de dimerización de ácidos grasos mono- o poliinsaturados y/o ésteres de los mismos. El ácido dimérico es un residuo difuncional (dicarboxílico) que es o incluye residuos basados en residuos diméricos de ácidos grasos. Los ácidos diméricos son los productos de oligomerización principalmente diméricos bien conocidos derivados de ácidos grasos insaturados (desde el punto de vista industrial, principalmente ácidos oleico, linoleico y/o linoléico), normalmente oligomerizados térmicamente usando catalizadores de arcilla. Generalmente, los ácidos diméricos tienen pesos moleculares promedio correspondientes a aproximadamente dos moléculas del ácido graso de partida, de modo que el ácido oleico dimerizado tiene un peso molecular promedio correspondiente a un diácido C₃₆ nominal. Tal como

se fabrican, los ácidos diméricos tienen insaturación, que corresponde normalmente a 1 o 2 dobles enlaces etilénicos por molécula, pero esto puede reducirse (hidrogenarse) en la preparación de materiales de partida para los oligómeros usados en esta invención.

5 Se describen ácidos diméricos en T. E. Breuer, "Dimer Acids", en J. I. Kroschwitz (ed.), Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª ed., Wiley, Nueva York, 1993, vol. 8, págs. 223-237. Se preparan mediante polimerización de ácidos grasos a presión, y a continuación eliminación de la mayoría de los materiales de partida de ácido graso sin reaccionar mediante destilación. El producto final contiene normalmente algunas pequeñas cantidades de monoácido graso, ácidos grasos triméricos y posiblemente oligómeros superiores, pero está compuesto principalmente por ácidos diméricos. Por lo tanto, generalmente se denomina ácido dimérico. El producto resultante puede prepararse con
10 diversas proporciones de los diferentes ácidos grasos según se desee.

Los ácidos diméricos adecuados se derivan de (es decir, son los equivalentes de dímero de) los productos de dimerización de ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido palmitoleico o ácido elaídico. En particular, los ácidos diméricos adecuados se derivan del ácido oleico.

15 Los ácidos diméricos pueden ser productos de dimerización de mezclas de ácidos grasos insaturados obtenidos de la hidrólisis de grasas y aceites naturales, por ejemplo, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de oliva, aceite de colza, aceite de semilla de algodón o aceite de resina.

20 La razón de ácidos diméricos con respecto a ácidos triméricos puede variarse modificando las condiciones de procesamiento y/o la materia prima de ácidos grasos insaturados. El ácido dimérico puede aislarse en forma sustancialmente pura a partir de la mezcla de productos, usando técnicas de purificación conocidas en la técnica, o alternativamente puede emplearse una mezcla de ácido dimérico y ácido trimérico.

El ácido dimérico usado en la presente invención puede tener preferiblemente un contenido de ácido dimérico (o dímero) mayor del 70 % en peso, más preferiblemente mayor del 80 % en peso, en particular mayor del 85 % en peso y especialmente mayor del 90 % en peso. Lo más preferiblemente, el contenido de dímero del ácido dimérico está en el intervalo del 90 % en peso al 99 % en peso.

25 Además, los ácidos diméricos particularmente preferidos pueden tener un contenido de ácido trimérico (o trímero) de menos del 30 % en peso, más preferiblemente menos del 20 % en peso, particularmente menos del 15 % en peso y especialmente menos del 10 % en peso.

30 Además, el ácido dimérico comprende preferiblemente menos del 10 % en peso, más preferiblemente menos del 6 % en peso, particularmente menos del 4 % en peso y especialmente menos del 3,5 % en peso de monoácido (monómero) u otros oligómeros del ácido graso.

Todos los valores de porcentaje en peso anteriores se basan en el peso total de ácidos grasos polimerizados y monoácidos grasos presentes.

35 En otra realización de la invención, el ácido dicarboxílico usado para preparar la poliamida es una mezcla del ácido dimérico y "ácido codicarboxílico", donde el término ácido codicarboxílico simplemente se refiere a cualquier ácido dicarboxílico excluyendo el ácido dimérico, y el codicarboxílico, por lo tanto, no se forma a partir de ácidos grasos como se describió anteriormente.

40 Un ácido codicarboxílico preferido es un dicarboxílico lineal de la fórmula $\text{HOOC-R}^1\text{-COOH}$ en donde R^1 es un hidrocarburo C_{4-12} lineal, y más preferiblemente un grupo hidrocarburo $\text{C}_6\text{-C}_8$ lineal. Los diácidos lineales adecuados para la presente invención incluyen ácido 1,6-hexanodioico (ácido adípico), ácido 1,7-heptanodioico (ácido pimélico), ácido 1,8-octanodioico (ácido subérico), ácido 1,9-nonanodioico (ácido azelaico), ácido 1,10-decanodioico (ácido sebácico), ácido 1,11-undecanodioico, ácido 1,12-dodecanodioico (ácido 1,10-decanodicarboxílico), ácido 1,13-tridecanodioico (ácido brasílico) y ácido 1,14-tetradecanodioico (ácido 1,12-dodecanodicarboxílico).

45 Otro ácido codicarboxílico adecuado para su uso en la presente invención es el producto de reacción de ácido acrílico o metacrílico (o el éster del mismo, con una etapa de hidrólisis posterior para formar un ácido) y un ácido graso insaturado. Por ejemplo, un ácido codicarboxílico C_{21} de este tipo puede formarse haciendo reaccionar ácido acrílico con un ácido graso insaturado C_{18} (por ejemplo ácido oleico), donde se produce una reacción eno entre los reactivos. Un ejemplo adecuado específico de un ácido codicarboxílico C_{21} está disponible comercialmente en Westvaco Corporation, con el número de producto 1550.

50 Pueden usarse diácidos aromáticos como ácido codicarboxílico. Un "diácido aromático" como se usa en el presente documento es una molécula que tiene dos grupos ácido carboxílico (-COOH) o equivalentes reactivos de los mismos (por ejemplo, cloruro de ácido (-COCl) o éster (-COOR)) y al menos un anillo aromático (Ar). Los ácidos ftálicos, por ejemplo, ácido isoftálico y ácido tereftálico, son diácidos aromáticos a modo de ejemplo. El diácido aromático puede contener carbonos alifáticos unidos al/a los anillo(s) aromático(s), como en $\text{HOOC-CH}_2\text{-Ar-CH}_2\text{-COOH}$ y similares. El diácido aromático puede contener dos anillos aromáticos, que pueden estar unidos entre sí a través de uno o más
55 enlaces de carbono (por ejemplo, bifenilo con sustitución de ácido carboxílico) o que pueden estar condensados (por ejemplo, naftaleno con sustitución de ácido carboxílico).

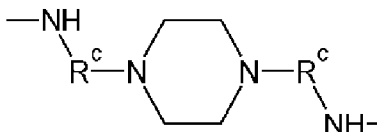
El reactivo de diamina tiene dos grupos amina, siendo ambos preferiblemente aminas primarias, y está representado por la fórmula $H(R^3)N-R^2-N(R^4)H$.

5 R^2 puede ser un grupo hidrocarburo que tiene al menos dos átomos de carbono, donde los átomos de carbono pueden estar dispuestos de una manera lineal, ramificada o cíclica, y el grupo puede estar saturado o insaturado. Por lo tanto, R^2 puede ser alifático o aromático. R^2 puede tener de 2 a 36 átomos de carbono, más preferiblemente de 2 a 12 átomos de carbono, y lo más preferiblemente grupos hidrocarburo que tienen de 2 a 6 átomos de carbono. R^3 y R^4 pueden representar cada uno hidrógeno.

10 Las diaminas de la invención se seleccionan de etilendiamina (EDA), 1,2-diaminopropano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,2-diamino-2-metilpropano, 1,3-diaminopentano, 1,5-diaminopentano, 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina, 1,6-hexanodiamina (también conocida como hexametilendiamina, HMDA), 2-metil-1,5-pentanodiamina, 1,7-diaminoheptano, 1,8-diaminooctano, 2,5-dimetil-2,5-hexanodiamina, 1,9-diaminononano, 1,10-diaminodecano, 1,12-diaminododecano, diaminofenantreno (todos los isómeros, incluyendo 9,10), 4,4'-metilbis(ciclohexilamina), 2,7-diaminofluoreno, fenilendiamina (isómeros 1,2, 1,3 y/o 1,4), adamantanodiamina, 2,4,6-trimetil-1,3-fenilendiamina, 1,3-ciclohexanobis(metilamina), 1,8-diamino-p-mentano, 2,3,5,6-tetrametil-1,4-fenilendiamina, diaminonaftaleno (todos los isómeros, incluyendo 1,5, 1,8 y 2,3) y 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

15 El grupo R^2 de la diamina puede contener átomos de oxígeno en forma de un grupo poli(óxido de alquileo), en cuyo caso la diamina puede denominarse codiamina. Las codiaminas a base de poli(óxido de alquileo) a modo de ejemplo incluyen, sin limitación, las diaminas JEFFAMINE, es decir, poli(alquilenoxi)diaminas de Texaco, Inc. (Houston, TX), también conocidas como poliéter diaminas. Las codiaminas que contienen poli(óxido de alquileo) preferidas son las diaminas de las series JEFFAMINE ED y D. En particular, pueden preferirse pequeñas cantidades de una diamina a base de poli(óxido de alquileo) con una cantidad mayor de diamina a base de hidrocarburos. En general, el reactivo de diamina puede ser una diamina pura como se ha descrito anteriormente, o una mezcla de tales diaminas.

20 Los átomos de nitrógeno en el grupo R^2 que contiene nitrógeno pueden estar presentes también como átomos de nitrógeno terciarios, por ejemplo, pueden estar presentes en un heterociclo de la fórmula:



25 en donde R^c es un grupo alquilo C_{13} . Pueden usarse bis(aminoetil)-N,N'-piperazina y bis(aminopropil)-N,N'-piperazina para introducir estos grupos R^2 en la molécula de estructurante, y estas son tales codiaminas según la invención. Además, la codiamina puede tener un grupo amina primaria y un grupo amina secundaria (por ejemplo, N-etilendiamina o 1-(2-aminoetil)piperazina). Generalmente, se prefiere que los compuestos de amina que tienen aminas secundarias no estén presentes en la mezcla de reacción en gran medida, porque su incorporación en una poliamida terminada en éster tiende a proporcionar una peor capacidad gelificante para poliamidas terminadas en éster.

30 Pueden seleccionarse diaminas particularmente preferidas de etilendiamina (EDA), 1,2-diaminopropano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,2-diamino-2-metilpropano, 1,3-diaminopentano, 1,5-diaminopentano y 1,6-hexanodiamina. Más preferiblemente, etilendiamina, 1,2-diaminopropano, 1,3-diaminopropano y 1,4-diaminobutano. Lo más preferiblemente, etilendiamina.

35 Diaminas en las que R^3 y R^4 no son hidrógeno, y/o en las que R^2 no es un hidrocarburo, pueden denominarse en el presente documento codiaminas. Cuando están presentes, las codiaminas se usan preferiblemente en una cantidad menor en comparación con las diaminas.

40 Los grupos R^3 y R^4 representan preferiblemente hidrógeno, pero también pueden representar independientemente un grupo alquilo. Preferiblemente, el grupo alquilo es un alquilo C_{1-10} , más preferiblemente un alquilo C_{1-5} , lo más preferiblemente un alquilo C_{1-3} .

Los grupos R^3 y R^4 puede unirse alternativamente entre sí, o unirse entre sí con R^2 para formar una estructura heterocíclica. Por ejemplo, cuando se usa piperazina como codiamina, los grupos R^3 y R^4 se habrán unido entre sí para formar un puente de etileno.

45 Cuando se usa poliésteramida como estructurante, el poliol también se incluye en la mezcla de componentes de reacción.

El término poliol se conoce bien en la técnica, y se refiere a un alcohol que comprende más de un grupo hidroxilo. Preferiblemente, el poliol es un poliol C_2 a C_{20} . Más preferiblemente, un poliol C_2 a C_8 , además preferiblemente un residuo de poliol C_3 a C_7 . Especialmente preferidos son residuos de poliol C_5 a C_6 . El poliol puede ser lineal, ramificado, parcialmente cíclico o cíclico.

50 El poliol puede tener en el intervalo de 2 a 9 grupos hidroxilo. Preferiblemente, en el intervalo de 2 a 8. Más preferiblemente, en el intervalo de 2 a 7. Lo más preferiblemente, en el intervalo de 2 a 6.

El poliol puede seleccionarse de dioles, trioles, tetroles, pentoles, hexoles, heptoles, octoles o nonoles. Preferiblemente, el poliol puede seleccionarse de dioles, trioles, tetroles, pentoles, hexoles o heptoles. Más preferiblemente, el poliol es un diol o un triol. Lo más preferiblemente, un diol.

5 Los polioles adecuados para su uso en la preparación de la poliésteramida pueden seleccionarse de etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, neopentilglicol, tris(hidroximetil)metanol, dipentaeritritol y tripentaeritritol.

10 En particular, pueden preferirse dioles representados por la fórmula HO-R⁵-OH. R⁵ puede ser un grupo hidrocarburo que tiene al menos dos átomos de carbono, donde los átomos de carbono pueden estar dispuestos de una manera lineal, ramificada o cíclica, y el grupo puede estar saturado o insaturado. Por lo tanto, R⁵ puede ser alifático o aromático. R⁵ puede tener de 2 a 16 átomos de carbono, más preferiblemente de 2 a 10 átomos de carbono, y lo más preferiblemente grupos hidrocarburo que tienen de 3 a 6 átomos de carbono.

Los dioles adecuados para su uso en la preparación de la poliésteramida pueden seleccionarse de etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol o neopentilglicol. Un diol preferido es el neopentilglicol.

Cuando la poliamida está terminada en éster, pueden usarse monoalcoholes para efectuar dicha terminación.

15 El monoalcohol puede estar representado por la fórmula R⁶-OH, en donde R⁶ es un grupo hidrocarburo que tiene al menos cuatro átomos de carbono. Por tanto, el monoalcohol también puede describirse como un alcohol monohidroxilado.

20 R⁶ es preferiblemente un hidrocarburo C₁₀₋₃₆, más preferiblemente un hidrocarburo C₁₂₋₂₄, más preferiblemente un hidrocarburo C₁₆₋₂₂ y lo más preferiblemente es un hidrocarburo C₁₈. Como se usa en el presente documento, el término C₁₀₋₃₆ se refiere a un grupo hidrocarburo que tiene al menos 10, pero no más de 36 átomos de carbono, y términos similares tienen un significado análogo.

25 Los átomos de carbono del grupo R⁶ pueden estar dispuestos de forma lineal, ramificada o cíclica, y el grupo puede estar saturado o insaturado. Preferiblemente, R⁶ es lineal, con el grupo hidroxilo situado en un átomo de carbono terminal, es decir, el monoalcohol es un monoalcohol saturado primario. Los monoalcoholes saturados primarios adecuados pueden seleccionarse de 1-dodecanol, 1-tetradecanol, 1-hexadecanol (alcohol cetílico), 1-octadecanol (alcohol estearílico), 1-eicosanol (alcohol araquidílico) y 1-docosanol (alcohol behenílico).

El monoalcohol R⁶ puede contener alternativamente un grupo alqueno, es decir, un grupo alquilo que tiene insaturación entre al menos dos átomos de carbono adyacentes cualesquiera. Puede usarse uno o una mezcla de estos alcoholes para preparar la poliamida terminada en éster.

30 Otro reactivo de monoalcohol adecuado para formar poliamidas terminadas en éster para la invención es un alcohol de Guerbet. Los alcoholes de Guerbet tienen la fórmula general H-C(R⁷)(R⁸)-CH₂-OH en la que R⁷ y R⁸ pueden ser iguales o diferentes, y preferiblemente cada uno representa independientemente un grupo hidrocarburo C₆₋₁₂. Puede encontrarse una discusión adicional de los alcoholes de Guerbet en, por ejemplo, "Dictionary For Auxiliaries For Pharmacy, Cosmetics And Related Fields", H.P.Fiedler 3^a ed., 1989, Editio Cantor Aulendorf. Un alcohol de Guerbet preferido para su uso en la presente invención es 2-hexadeciloctadecanol que tiene 24 átomos de carbono.

40 Como R⁶ es un hidrocarburo, el monoalcohol es un reactivo monofuncional en las condiciones de reacción empleadas para preparar la resina de la invención (como se analiza más adelante). Además, en condiciones de reacción preferidas, R⁶-OH es el único reactivo monofuncional usado para formar la poliamida. Por tanto, una mezcla de reactivos útil en la preparación de poliamida terminada en éster preferiblemente no contiene ácido monocarboxílico (es decir, una molécula orgánica que contiene un único grupo ácido carboxílico) y/o monoamina (es decir, una molécula orgánica que contiene un único grupo amina).

Pueden seleccionarse monoalcoholes particularmente preferidos de 1-hexadecanol (alcohol cetílico), 1-octadecanol (alcohol estearílico), 1-eicosanol (alcohol araquidílico) y 1-docosanol (alcohol behenílico). Preferiblemente, 1-octadecanol (alcohol estearílico) o 1-docosanol (alcohol behenílico).

45 Cuando la poliamida está terminada en amida, pueden usarse monoaminas para efectuar dicha terminación. Por monoaminas se entenderá que esto se refiere a moléculas que tienen una funcionalidad -NH por molécula. Los grupos terminales de la poliamida son grupos amida secundarios o terciarios, y se entenderá que estos se forman a partir de monoaminas primarias o secundarias respectivamente, es decir, que tienen la fórmula HN-R⁹R¹⁰, donde al menos uno de los grupos R⁹ y R¹⁰ no son hidrógeno para una monoamina primaria, y donde ambos grupos R⁹ y R¹⁰ no son hidrógeno para una monoamina secundaria. Se prefieren las monoaminas secundarias, y por lo tanto los grupos terminales amida terciaria.

55 Pueden seleccionarse grupos R⁹ y R¹⁰ cada uno independientemente de un grupo hidrocarburo, y preferiblemente representan un grupo alquilo o alqueno que contiene al menos 1 átomo de carbono, y preferiblemente, más de 4 átomos de carbono. El intervalo superior para el número de átomos de carbono en cada grupo R⁹ y R¹⁰ es preferiblemente menor o igual a aproximadamente 28 átomos de carbono. Los grupos R⁹ y R¹⁰ pueden tener cada uno independientemente 1-

28 átomos de carbono. Preferiblemente, 4-26 átomos de carbono, más preferiblemente 10-24 átomos de carbono, más preferiblemente 14-22 átomos de carbono. Lo más preferiblemente, de 14-18 átomos de carbono.

5 Las monoaminas preferidas son aquellas que proporcionan grupos que terminan en dialquil C₁₄₋₁₈-amida. Las monoaminas particularmente preferidas pueden seleccionarse de ditertadecilamina, dipentadecilamina, dicetilamina, diheptadecilamina y diesterilamina.

Se prefieren grupos alquilo, sin embargo, también son adecuados grupos alqueno que tienen 1-3, y preferiblemente 1 sitio de insaturación.

10 Los grupos que terminan en amida pueden formarse añadiendo monoamina secundaria como correactivo en la preparación de la poliamida. Están disponibles comercialmente monoaminas secundarias adecuadas de una variedad de fuentes, incluyendo Witco Corporation (EE.UU.); Akzo Nobel Chemicals, Surface Chemistry (EE.UU.); y Aldrich (EE.UU.). La diseboamina es una monoamina secundaria particularmente preferida.

Estructurantes particularmente preferidos son los seleccionados de poliamida terminada en éster, poliamidas terminadas en amida y poliesteramidas terminadas en éster.

Estructurantes específicos adecuados pueden seleccionarse de:

15 poliamida terminada en éster formada a partir de ácido dimérico C₃₆, etilendiamina, y alcohol behenílico o alcohol estearílico;

poliamidas terminadas en amida formadas a partir de ácido dimérico C₃₆, etilendiamina, y ditertadecilamina o dipentadecilamina o dicetilamina o diheptadecilamina o diesterilamina; y

20 poliésteramidas terminadas en éster formadas a partir de ácido dimérico C₃₆, etilendiamina, neopentilglicol y alcohol behenílico o alcohol estearílico.

25 Para formar la poliamida, pueden usarse equivalentes reactivos de ácidos diméricos y/o diaminas. Por ejemplo, los diésteres pueden sustituirse por parte o la totalidad del diácido, donde "diésteres" se refieren al producto de esterificación del diácido con moléculas que contienen hidroxilo. Sin embargo, tales diésteres se preparan preferiblemente a partir de moléculas que contienen hidroxilo relativamente volátiles, con el fin de que la molécula que contiene hidroxilo pueda retirarse fácilmente del recipiente de reacción después de que el monoalcohol y/o la diamina (ambos como se definen en el presente documento) reaccionen con el diéster. Un diéster de alquilo inferior, por ejemplo, el producto de esterificación o diesterificación de diácido como se define en el presente documento y un alcohol monohidroxilado C₁₋₄ (por ejemplo metanol, etanol, propanol y butanol), puede usarse en lugar de parte o todo el ácido dimérico en la reacción de formación de estructurante.

30 Un haluro de ácido del ácido dimérico puede emplearse igualmente en lugar de parte o todo el ácido dimérico. Sin embargo, tal material es normalmente mucho más caro y difícil de manipular en comparación con el ácido dimérico, y por lo tanto se prefiere el propio ácido dimérico. Asimismo, el monoalcohol puede esterificarse con un ácido volátil, por ejemplo ácido acético, antes de emplearse en la reacción de formación de estructurante de la invención. Aunque tales equivalentes reactivos pueden emplearse en la reacción, su presencia puede no preferirse ya que tales equivalentes pueden introducir grupos reactivos no deseados en el recipiente de reacción.

35 En la preparación de un estructurante de la presente invención, los reactivos descritos anteriormente pueden combinarse en cualquier orden. Preferiblemente, los reactivos se mezclan simplemente entre sí y se calientan durante un tiempo y a una temperatura suficientes para lograr una reacción esencialmente completa, para formar de ese modo el estructurante. Los términos "reacción completa" y "equilibrio de reacción" como se usan en el presente documento tienen esencialmente el mismo significado, es decir, que el calentamiento adicional de la resina producto no da como resultado ningún cambio apreciable en las características de rendimiento de la resina producto, donde la característica de rendimiento más relevante es la capacidad del estructurante para formar un gel transparente y firme al combinarse con el sistema de aceite.

45 El estructurante puede formarse en un procedimiento de una etapa, en el que todo el ácido dimérico (incluyendo opcionalmente ácido codicarboxílico), diamina (incluyendo opcionalmente codiamina) y opcionalmente monoalcohol, monoamina y poliol se combinan y después se calientan hasta aproximadamente 200-250 °C durante unas pocas horas, normalmente 2-8 horas. Como uno o más de los reactivos pueden ser un sólido a temperatura ambiente, puede ser conveniente combinar cada uno de los ingredientes a una temperatura ligeramente elevada, y luego formar una mezcla homogénea antes de calentar la mezcla de reacción hasta una temperatura suficiente para provocar la reacción entre los componentes.

50 Alternativamente, aunque menos preferiblemente, dos de los reactivos pueden combinarse y hacer reaccionar entre sí, y luego se añaden más reactivos seguido de calentamiento adicional para obtener el estructurante. El progreso de la reacción puede monitorizarse convenientemente midiendo periódicamente el índice de acidez y/o amina de la mezcla de productos. Como ejemplo, el ácido dimérico puede hacerse reaccionar con la diamina para formar poliamida, y luego esta poliamida intermedia puede hacerse reaccionar con monoalcohol para formar poliamida

terminada en éster. Alternativamente, el ácido dimérico puede hacerse reaccionar con el monoalcohol para formar diéster, y este diéster puede hacerse reaccionar con diamina para formar una poliamida terminada en éster.

5 Cualquier catalizador que pueda acelerar la formación de amida entre los grupos ácido carboxílico y amina, puede estar presente en la mezcla de reacción descrita anteriormente. Así, puede estar presente un ácido mineral tal como ácido fosfórico, o sales de estaño tales como óxido de dibutilestaño, durante la reacción. Además, se prefiere eliminar el agua de la mezcla de reacción a medida que se forma tras la formación de amida y éster. Esto se consigue preferiblemente manteniendo un vacío en la mezcla de reacción.

10 Es importante controlar la estequiometría de los reactivos para preparar la poliamida según la invención. En la siguiente discusión, se usarán los términos "equivalente(s)" y "porcentaje equivalente". El término equivalentes se refiere al número de grupos reactivos presentes en una cantidad molar de una molécula, de manera que un mol de un ácido dicarboxílico (por ejemplo, ácido sebácico) tiene dos equivalentes de ácido carboxílico, mientras que un mol de monoalcohol y monoamina tiene un equivalente de hidroxilo y amina respectivamente. Además, se enfatiza que el ácido dimérico tiene solo dos grupos reactivos (ambos ácidos carboxílicos), el monoalcohol y la monoamina tienen solo un grupo reactivo cada uno, y la diamina tiene solo dos grupos reactivos (preferiblemente ambas aminas primarias), y estos son preferiblemente, aunque no necesariamente, los únicos materiales reactivos presentes en la mezcla de reacción.

20 De acuerdo con la invención, se prefiere que los equivalentes de ácido carboxílico sean sustancialmente iguales a los equivalentes combinados de hidroxilo aportados por monoalcohol o monoamina, y amina aportada por diamina. En otras palabras, si la mezcla de reacción usada para formar el estructurante tiene "x" equivalentes de ácido carboxílico, "y" equivalentes de amina y "z" equivalentes de monoalcohol o monoamina, entonces $0,9 < \{x/(y+z)\} < 1,1$ y preferiblemente $\{x/(y+z)\}$ es sustancialmente 1,0. En estas condiciones, sustancialmente todos los grupos ácido carboxílico reaccionarán sustancialmente con todos los grupos hidroxilo y amina, de modo que el producto final contiene muy pocos grupos ácido carboxílico, hidroxilo o amina sin reaccionar. En otras palabras, cada uno de los índices de acidez y amina de una resina de la invención es preferiblemente menor de aproximadamente 25, es más preferiblemente menor de aproximadamente 15, y es más preferiblemente menor de aproximadamente 10, y es aún más preferiblemente menor de aproximadamente 5.

30 Cuando se emplea ácido codicarboxílico para preparar el estructurante, el ácido codicarboxílico aporta preferiblemente no más de aproximadamente el 50 % de los equivalentes de ácido carboxílico presentes en la mezcla de reacción. Dicho de otra manera, el ácido codicarboxílico aporta el 0-50 por ciento en equivalentes de los equivalentes de ácido en la mezcla de reacción. Preferiblemente, el ácido codicarboxílico aporta el 0-30 por ciento en equivalentes, y más preferiblemente aporta el 0-10 por ciento en equivalentes de los equivalentes de ácido en la mezcla de reacción.

35 Cuando se emplea codiamina para preparar el estructurante, la codiamina está presente en la mezcla de reacción. Dicho de otra manera, la codiamina aporta el 0-50 por ciento en equivalentes de los equivalentes de amina en la mezcla de reacción. Preferiblemente, la codiamina aporta el 0-30 por ciento en equivalentes, y más preferiblemente aporta el 0-10 por ciento en equivalentes de los equivalentes de amina en la mezcla de reacción.

40 La cantidad de estructurante presente en el concentrado puede ser preferiblemente de al menos el 0,5 % en peso. Más preferiblemente, el 1,0 % en peso. Además preferiblemente, el 2,0 % en peso. Aún más preferiblemente, el 2,5 % en peso. Lo más preferiblemente, el 3,0 % en peso. La cantidad de estructurante presente en el concentrado puede ser preferiblemente menor del 10,0 % en peso. Más preferiblemente, el 8,0 % en peso. Además preferiblemente, el 6,0 % en peso. Lo más preferiblemente, el 4,0 % en peso.

Se entenderá que las cantidades más bajas y más altas preferidas del estructurante presente en el concentrado pueden considerarse por separado, o pueden estar en cualquier combinación.

45 Los estructurantes de la invención pueden ser sólidos con puntos de fusión en el intervalo de 60 °C a 110 °C. Preferiblemente, en el intervalo de 70 °C a 100 °C. Más preferiblemente, en el intervalo de 75 °C a 95 °C. Lo más preferiblemente, en el intervalo de 80 °C a 85 °C

50 El estructurante se deriva preferiblemente de fuentes renovables y/o de origen biológico. El nivel de esto puede determinarse mediante la norma ASTM D6866 como un método analítico normalizado para determinar el contenido de muestras de origen biológico usando datación con radiocarbono ¹⁴C. La norma ASTM D6866 distingue el carbono resultante de entradas de origen biológico del derivado de entradas de origen fósil. Usando este patrón, puede calcularse un porcentaje de carbono de fuentes renovables a partir del carbono total en la muestra.

Preferiblemente, el estructurante tiene un contenido de carbono renovable de al menos el 60 % en peso cuando se determina usando la norma ASTM D6866 y como porcentaje del carbono orgánico total presente en el estructurante. Más preferiblemente, al menos el 75 % en peso. Además preferiblemente, al menos el 85 %. Lo más preferiblemente, al menos el 90 % en peso.

55 El índice de acidez de los estructurantes de la presente invención puede estar en el intervalo de 0 mg (KOH).g⁻¹ a 26 mg (KOH).g⁻¹. Preferiblemente, en el intervalo de 2 mg (KOH).g⁻¹ a 20 mg (KOH).g⁻¹. Más preferiblemente, en el intervalo de 4 mg (KOH).g⁻¹ a 16 mg (KOH).g⁻¹.

- 5 Para determinar los índices de acidez, una muestra de ensayo disuelta en un disolvente adecuado (normalmente etanol) se titula frente a una solución de KOH patrón (normalmente etanólica) con indicador de fenoftaleína. El índice de acidez se midió usando el método oficial de A.O.C.S Te 1a-64 (aprobado de nuevo en 1997), y se expresó como el número de miligramos de hidróxido de potasio requeridos para neutralizar los ácidos grasos libres en 1 g de muestra. Los resultados se indican como "Índice de acidez" en mg (KOH).g⁻¹.
- El estructurante tiene un índice de amina en el intervalo de 0 mg (KOH).g⁻¹ a 2 mg (KOH).g⁻¹, más preferiblemente de 0,2 mg (KOH).g⁻¹ a 1 mg (KOH).g⁻¹.
- 10 Se entenderá que las dispersiones en aceite se refieren a concentrados en los que el principio activo agroquímico se dispersa como partículas sólidas en una fase oleosa. En este contexto, el término aceite se usa para cubrir líquidos orgánicos no acuosos agroquímicamente aceptables usados como fluidos portadores de dispersión en tales formulaciones. Muchos de estos serán inmiscibles con agua y se consideran convencionalmente como "aceites", por ejemplo, aceites minerales y otros aceites de hidrocarburos y aceites de éster, algunos pueden ser miscibles en agua, por ejemplo, alcanoles inferiores, o hidroxílicos, por ejemplo, alcoholes grasos, glicoles o polioles líquidos, o de lo contrario pueden no considerarse normalmente como aceites.
- 15 El término "aceite" se usa para tales fluidos portadores como un término conveniente. Generalmente, las formulaciones de dispersión en aceite se preparan de manera que se emulsionen fácilmente al diluirlas con agua, deseablemente con sólo la agitación requerida para diluir la formulación.
- Se entenderá que el aceite del concentrado forma preferiblemente la fase continua del concentrado. El aceite es preferiblemente un líquido a temperatura y presión ambiente.
- 20 Puede estructurarse una amplia gama de aceites (fluidos portadores) usando los compuestos de la invención y los mejores compuestos de este tipo proporcionarán estructuración en una amplia gama de aceites (en lugar de un intervalo relativamente estrecho para cada compuesto estructurante). El intervalo de polaridad del aceite para el que puede proporcionarse la estructuración varía ampliamente de aceites no polares tales como aceites parafínicos a aceites de alcoxilato. Una forma de expresar este intervalo de polaridad es usar un parámetro de solubilidad numérico.
- 25 Se ha encontrado que el parámetro solubilidad δ^1 de Hansen y Beerbower que combina un componente dispersivo (van der Waals), polar (culómbico) y de enlaces de hidrógeno (véase el CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters pág. 85 a 87) proporciona buena correspondencia con la polaridad reflejada en el rendimiento de los aceites que se ha investigado.
- 30 Los valores numéricos del parámetro de solubilidad proporcionados a continuación son valores δ^1 de Hansen y Beerbower abreviados como valores de "HBSP". Los estructurantes de y usados en esta invención pueden proporcionar estructura en aceites con valores de HBSP que varían de 12 (muy no polar) a 22 (altamente polar), particularmente de 14 a 20.
- Los aceites típicos que pueden estructurarse usando compuestos de la invención incluyen:
- 35 alcoholes líquidos y de baja temperatura de fusión que incluyen alcanoles de cadena relativamente corta tales como t-butanol y pentanol, alcoholes de cadena media tales como 2-etilhexanol y 2-etil-1,3-hexanodiol, alcoholes de cadena larga tales como isodecanol, isotridecanol, alcohol cetílico, alcohol oleílico, octildodecanol, alcoholes líquidos C₈ a C₃₂, por ejemplo alcoholes de Guerbet, tales como Isofol 24; polioles líquidos, tales como glicoles y (poli)glicerol; alcoholes aromáticos, tales como alcohol bencílico; alcoholes policíclicos, tales como alcohol abietílico;
- 40 alcoholes grasos líquidos ramificados, en particular alcoholes de Guerbet, por ejemplo octildodecanol o alcohol isoestearílico (véase anteriormente), por ejemplo el alcohol isoestearílico disponible de Croda con la marca comercial Prisorine 3515 (HBSP 17.9);
- 45 polialcoxilatos de alcoholes grasos, en particular propoxilatos tales como los alcoxilatos de alcoholes grasos C₁₂ a C₂₀, en particular alcoholes grasos C₁₄, C₁₆ y C₁₈ que pueden ser lineales, por ejemplo como en los ácidos palmítico y esteárico, o ramificados, por ejemplo como en el alcohol isoestearílico (en la práctica, un producto normalmente derivado de la fabricación de ácidos diméricos que contiene una mezcla de alcoholes C₁₄ a C₂₂ principalmente ramificados que promedian aproximadamente C₁₈), con de 3 a 25, en particular de 7 a 20, unidades de alcoxilato, especialmente etoxilato, propoxilato o mezclas de etoxilato y propoxilato, por ejemplo, el 15-polipropoxilato de alcohol estearílico disponible de Croda con la marca comercial Arlamol E (HBSP 20.8);
- 50 aceites de éster, en particular los basados en ácidos grasos C₂ a C₃₀ lineales, ramificados o insaturados y alcoholes grasos lineales, ramificados o insaturados, y normalmente ésteres derivados de ácido(s) monocarboxílico(s) con alcohol(es) monohidroxilado(s); ácido(s) di o tricarboxílico(s) con alcohol(es) monohidroxilado(s); o alcohol(es) di o poli-hidroxilado(s) con ácido(s) monocarboxílico(s), por ejemplo el aceite de éster tris-2-etilhexanoato de glicerol disponible de Croda con la marca comercial Estol 3609 (HBSP 20.4), el aceite de isoestearato de isopropilo disponible de Croda con la marca comercial Prisorine 2021 (HBSP 17.7) el
- 55 aceite de oleato de metilo disponible de Croda con la marca comercial Priolube 1400 (HBSP 17.9), caprilato de metilo, ésteres de acetato de alquilo, particularmente acetatos de alquilo C₆ a C₁₃, y especialmente cuando los grupos alquilo son residuos de oxo-alcohol, por ejemplo los aceites de éster disponibles con la marca comercial

- 5 Exxate de Exxon, ésteres de triglicéridos sintéticos tales como tri-(C₈ a C₂₄)atos de glicerol, por ejemplo tricaprilato de glicerol tal como Estasan 3596, trioleato de glicerilo tal como Priolube 1435, ambos disponibles de Croda, y triricinoleato de glicerol, oleato e isoestearato de PEG, laurato o isoestearato de isopropilo, triésteres de trimetilpropano, por ejemplo, con ácidos esteárico u oleico C₈/C₁₀ mezclados; triglicéridos naturales tales como aceite de colza (canola), aceite de soja, aceite de girasol y aceite de pescado;
- triglicéridos naturales metilados tales como aceites de colza, soja y/o girasol metilados;
- aceites de ésteres aromáticos, en particular los ésteres de ácido benzoico y de alcohol(es) monohidroxilado(s) C₈ a C₁₈, por ejemplo, el aceite de benzoato C₁₂ a C₁₅ de Finetex con la marca comercial Finsolve TN (HBSP 19.1);
- 10 alcoholes grasos líquidos ramificados, en particular alcoholes de Guerbet, por ejemplo octildodecanol o alcohol isoestearílico (véase anteriormente), por ejemplo el alcohol isoestearílico disponible de Croda con la marca comercial Prisorine 3515 (HBSP 17.9);
- ácidos grasos líquidos ramificados, en particular ácido isoesteárico y ácido dimérico (ácidos grasos dimerizados, en particular ácidos oleico y/o linoleico), tales como ácido dilinoleico (HBSP 17.8); e
- 15 hidrocarburos que incluyen tolueno, xileno y materiales parafínicos líquidos tales como hexano, octano, gasolina, diésel, ceras de hidrocarburos líquidas, aceite de lámpara, aceites parafínicos tales como Sunspray 6N, 8N y 11N de Sunoco y Puccini 19P de Q8, aceites (iso)-parafínicos tales como Isopar V y Exxol D140 de ExxonMobil, y aceites minerales aromáticos tales como los alquilbencenos disponibles de ExxonMobil con la marca Solvesso;
- diversos líquidos tales como isoforona (3,3,5-trimetil-2-ciclohexen-1-ona), ácidos grasos líquidos (a 25 °C) tales como ácidos grasos caprílico, isoesteárico, oleico y de aceite vegetal, cetonas tales como metil etil cetona (MEK), aldehídos tales como butanal.
- 20 Los líquidos (por conveniencia denominados genéricamente "aceites"), en particular como se ha expuesto anteriormente, pueden usarse como mezclas de dos o más tipos diferentes de aceites.
- Por supuesto, como el tipo de formulación son suspensiones de principios activos basadas en aceite, se deduce que el aceite puede no ser un disolvente para el principio activo dispersado, por lo que la elección del aceite complementará el/los principio(s) activo(s) deseado(s) en cualquier formulación particular.
- 25 Se prevé que la cantidad de aceite en el concentrado pueda determinarla el usuario y establecerse de acuerdo con las necesidades de la formulación. Una característica de la presente invención es el amplio intervalo de cantidades de aceite que pueden estar presentes en un concentrado y estructurarse. Por lo tanto, el concentrado puede comprender aceite en la cantidad en el intervalo del 10 % en peso al 98 % en peso.
- 30 En particular, los concentrados que incluyen micronutrientes tienen normalmente altas cargas de micronutrientes y, por lo tanto, cantidades más bajas de aceite. En concentrados de micronutrientes, la cantidad de aceite en el concentrado puede estar en el intervalo del 20 % en peso al 60 % en peso, más preferiblemente en el intervalo del 30 % en peso al 50 % en peso. En una realización alternativa en la que el concentrado comprende principios activos agroquímicos, la cantidad de principio activo puede ser normalmente del orden de un bajo porcentaje, y por lo tanto la
- 35 cantidad de aceite en el concentrado puede ser de al menos el 50 % en peso, más preferiblemente en el intervalo del 60 % en peso al 98 % en peso, además preferiblemente en el intervalo del 70 % en peso al 85 % en peso.
- El principio activo agroquímico puede ser preferiblemente un principio activo agroquímico en fase sólida. Por compuestos activos agroquímicos sólidos se entienden en la presente invención todas las sustancias habituales para el tratamiento de plantas, cuyo punto de fusión está por encima de 20 °C (a presión estándar). Los principios activos agroquímicos sólidos incluirán también principios activos insolubles, es decir, principios activos cuya solubilidad en agua es tal que existe un contenido sólido significativo en el concentrado después de la adición.
- 40 Los principios activos agroquímicos se refieren a biocidas que, en el contexto de la presente invención, son agentes de protección de plantas, más en particular sustancias químicas capaces de matar diferentes formas de organismos vivos usados en campos tales como medicina, agricultura, silvicultura y control de mosquitos. También se cuentan dentro del grupo de biocidas los denominados reguladores del crecimiento vegetal.
- 45 Los biocidas para su uso en formulaciones agroquímicas de la presente invención se dividen normalmente en dos subgrupos:
- pesticidas, incluyendo fungicidas, herbicidas, insecticidas, algicidas, molusquicidas, acaricidas y rodenticidas; y
 - antimicrobianos, incluyendo germicidas, antibióticos, antibacterianos, antivirales, antifúngicos, antiprotazoarios y antiparasitarios.
- 50 En particular, pueden preferirse en particular biocidas seleccionados de insecticidas, fungicidas o herbicidas.
- Se entenderá que el término "pesticida" se refiere a cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinadas a prevenir,

destruir, repeler o mitigar cualquier plaga. Un pesticida puede ser una sustancia química o un agente biológico (tal como un virus o bacteria) usado contra plagas que incluyen insectos, patógenos de plantas, malas hierbas, moluscos, aves, mamíferos, peces, nematodos (gusanos redondos) y microbios que compiten con los seres humanos por los alimentos, destruyen propiedades, propagan enfermedades o son una molestia. En los siguientes ejemplos, se proporcionan pesticidas adecuados para las composiciones agroquímicas de acuerdo con la presente invención.

Un fungicida es un control químico de hongos. Los fungicidas son compuestos químicos usados para prevenir la propagación de hongos en jardines y cultivos. Los fungicidas también se usan para luchar contra infecciones fúngicas. Los fungicidas pueden ser tanto de contacto como sistémicos. Un fungicida de contacto mata los hongos cuando se pulveriza sobre su superficie. Un fungicida sistémico tiene que absorberse por el hongo antes de que el hongo muera.

Los ejemplos de fungicidas adecuados, de acuerdo con la presente invención, abarcan las siguientes especies: bromuro de (3-etoxipropil)mercurio, cloruro de 2-metoxietilmercurio, 2-fenilfenol, sulfato de 8-hidroxiquinolina, 8-fenilmercurioxiquinolina, acibenzolar, fungicidas de acilaminoácido, acypetacs, aldimorf, fungicidas de nitrógeno alifático, alcohol alílico, fungicidas de amida, ampropilfos, anilazina, fungicidas de anilida, fungicidas antibióticos, fungicidas aromáticos, aureofungina, azaconazol, azitiram, azoxistrobina, polisulfuro de bario, benalaxil-M, benodanil, benomilo, benquinox, bentaluron, bentiavalcarb, cloruro de benalconio, benzamacrilo, fungicidas de benzamida, benzamorf, fungicidas de benzanilida, fungicidas de bencimidazol, fungicidas precursores de bencimidazol, fungicidas de bencimidazolilcarbamatato, ácido benzohidroxámico, fungicidas de benzotiazol, betoxazina, binapacrilo, bifenilo, bitertanol, bitionol, blastidina-S, mezcla de Burdeos, boscalida, fungicidas de difenilo puenteados, bromuconazol, bupirinato, mezcla de Borgoña, butiobato, butilamina, polisulfuro de calcio, captafol, captano, fungicidas de carbamato, carbamorf, fungicidas de carbanilato, carbendazim, carboxina, carpropamida, carvona, mezcla de Cheshunt, quinometionato, clobentazona, cloraniformenato, cloranilo, clorfenazol, clorodinitronaftaleno, cloroneb, cloropicrina, clorotalonilo, clorquinox, clozolinato, ciclopirox, climazol, clotrimazol, fungicidas de conazol, fungicidas de conazol (imidazoles), fungicidas de conazol (triazoles), acetato de cobre (II), carbonato de cobre (II), fungicidas básicos de cobre, hidróxido de cobre, naftenato de cobre, oleato de cobre, oxicluro de cobre, sulfato de cobre (II), sulfato de cobre, básico, cromato de cobre y cinc, cresol, cufraneb, cuprobam, óxido cuproso, ciazofamid, ciclafuramid, fungicidas de ditiocarbamatato cíclico, cicloheximida, ciflufenamid, cimoxanilo, ciendazol, ciproconazol, ciprodinil, dazomet, DBCP, debacarb, decafentina, ácido deshidroacético, fungicidas de dicarboximida, diclofluanid, diclona, diclorofeno, diclorofenilo, fungicidas de dicarboximida, diclozolina, diclobutrazol, diclocimet, diclomezina, dicloran, dietofencarb, pirocarbonato de dietilo, difenoconazol, diflumetorim, dimetirimol, dimetomorf, dimoxistrobina, diniconazol, fungicidas de dinitrofenol, dinobuton, dinocap, dinocot, dinopentón, dinosulfon, dinoterbon, difenilamina, dipiritiona, disulfiram, ditalimfos, ditianon, fungicidas de ditiocarbamatato, DNOC, dodemorf, dodicina, dodina, DONATODINA, drazoxolon, edifenfos, epoxiconazol, etaconazol, etem, etaboxam, etirimol, etoxiquina, 2,3-dihidroxipropilmercaptida de etilmercurio, acetato de etilmercurio, bromuro de etilmercurio, cloruro de etilmercurio, fosfato de etilmercurio, etridiazol, famoxadona, fenamidona, fenaminosulf, fenapanilo, fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenhexamida, fenitropano, fenoxanilo, fenciclonilo, fenpropidina, fenpropimorf, fentina, ferbam, ferimzona, fluazinam, fludioxonilo, flumetover, fluopicolida, fluoroimida, fluotrimazol, fluoxastrobina, fluquinconazol, flusilazol, flusulfamida, flutolanilo, flutriafol, folpet, formaldehído, fosetilo, fuberidazol, furalaxilo, furametpir, fungicidas de furamida, fungicidas de furanilida, furcarbanilo, furconazol, furconazol-cis, furfural, furmeciclox, furofanato, gliodina, griseofulvina, guazatina, halacrinato, hexaclorobenceno, hexaclorobutadieno, hexaclorofeno, hexaconazol, hexiltiofos, hidrargafeno, himexazol, imazalilo, imibenconazol, fungicidas de imidazol, iminoctadina, fungicidas inorgánicos, fungicidas de mercurio inorgánicos, yodometano, ipconazol, iprobenfos, iprodiona, iprovalicarb, isoprotilano, isovalidona, kasugamicina, kresoxim-metilo, azufre de cal, mancobre, mancozeb, maneb, mebenilo, mecarbinzid, mepanipirim, mepronilo, cloruro mercúrico, óxido mercúrico, cloruro mercúreo, fungicidas de mercurio, metalaxilo, metalaxilo-M, metam, metazoxolón, metconazol, metasulfocarb, metfuroxam, bromuro de metilo, isotiocianato de metilo, benzoato de metilmercurio, dicianidamida de metilmercurio, pentaclorofenóxido de metilmercurio, metiram, metominostrobina, metrafenona, metsulfovex, milneb, fungicidas de morfolina, miclobutanilo, miclozolina, N-(etilmercurio)-p-toluenosulfonanilida, nabam, natamicina, nitroestireno, nitrotal-isopropilo, nuarimol, OCH, octilinona, ofurace, fungicidas de organomercurio, fungicidas de organofósforo, fungicidas de organoestaño, orisastrobina, oxadixilo, fungicidas de oxatiina, fungicidas de oxazol, oxina-cobre, oxpoconazol, oxicarboxina, pefurazoato, penconazol, pencicuron, pentaclorofenol, pentiopirad, fenilmercuriurea, acetato de fenilmercurio, cloruro de fenilmercurio, derivado de fenilmercurio de pirocatecol, nitrato de fenilmercurio, salicilato de fenilmercurio, fungicidas de fenilsulfamida, fosdifeno, ftalida, fungicidas de ftalimida, picoxistrobina, piperalina, policarbamatato, fungicidas de ditiocarbamatato polimérico, polioxinas, polioxorim, fungicidas de polisulfuro, azida de potasio, polisulfuro de potasio, tiocianato de potasio, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, propiconazol, propineb, proquinazid, protiocarb, protioconazol, piracarbolid, piraclostrobina, fungicidas de pirazol, pirazofos, fungicidas de piridina, piridinitrilo, pirifenox, pirimetanil, fungicidas de pirimidina, piroquilon, piroxiclor, piroxifir, fungicidas de pirrol, quinacetol, quinazamid, quinconazol, fungicidas de quinolina, fungicidas de quinona, fungicidas de quinoxalina, quinoxifeno, quintozeno, rabenzazol, salicilanilida, siltiofam, simeconazol, azida de sodio, ortofenilfenóxido de sodio, pentaclorofenóxido de sodio, polisulfuro de sodio, espiroxamina, estreptomina, fungicidas de estrobilurina, fungicidas de sulfonanilida, azufre, sultropeno, TCMTB, tebuconazol, teclotalam, tecnazeno, tecoram, tetraconazol, tiabendazol, tiadifluor, fungicidas de tiazol, ticifeno, tifuluzamida, fungicidas de tiocarbamatato, tioclorfenim, tiomersal, tiofanato, tiofanato-metilo, fungicidas de tiofeno, tioquinox, tiram, tiadinilo, tioximid, tivedo, tolclufos-metilo, toltafato, tolilfluanida, acetato de tolilmercurio, triadimefón, triadimenol, triamifos, triarimol, triazbutilo, fungicidas de triazina, fungicidas de triazol, triazóxido, óxido de tributilestaño, triclamida, triciclazol, trifloxistrobina, triflumizol, triforina, triticonazol, fungicidas no clasificados, ácido undecilénico, uniconazol, fungicidas

de urea, validamicina, fungicidas de valinamida, vinclozolina, zarilamida, naftenato de cinc, zineb, ziram, zoxamida y mezclas de los mismos.

5 Un herbicida es un pesticida usado para matar plantas no deseadas. Los herbicidas selectivos matan dianas específicas mientras dejan el cultivo deseado relativamente sin dañar. Algunos de estos actúan interfiriendo con el crecimiento de la mala hierba y a menudo se basan en hormonas vegetales. Los herbicidas usados para limpiar el suelo residual no son selectivos y matan todo el material vegetal con el que entran en contacto. Los herbicidas se usan ampliamente en agricultura y en el manejo de césped paisajístico. Se aplican en programas de control de vegetación total (TVC) para el mantenimiento de autopistas y ferrocarriles. Se usan cantidades más pequeñas en silvicultura, sistemas de pastos y manejo de áreas apartadas como hábitat de fauna silvestre.

10 Herbicidas adecuados pueden seleccionarse del grupo que comprende: ácido ariloxicarboxílico, por ejemplo, MCPA, ariloxifenoxipropionatos, por ejemplo, clodinafop, oximas de ciclohexanodiona, por ejemplo, setoxidim, dinitroanilinas, por ejemplo, trifluralina, difenil éteres, por ejemplo, oxifluorfenol, hidroxibenzonitrilos, por ejemplo, bromoxinilo, sulfonilureas, por ejemplo, nicosulfurón, triazolopirimidinas, por ejemplo, penoxsulam, tricetonas, por ejemplo mesotrionas, o ureas, por ejemplo, diurón.

15 Pueden seleccionarse herbicidas particularmente preferidos de ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), atrazina, dicamba como ácido benzoico, glifosato, imazapic como imidazolinona, metolaclo como cloroacetamida, picloram, clopiralid y triclopir como ácidos piridincarboxílicos o auxinas sintéticas.

Un insecticida es un pesticida usado contra insectos en todas las formas de desarrollo, e incluye ovicidas y larvicidas usados contra los huevos y las larvas de insectos. Los insecticidas se usan en agricultura, medicina, industria y el hogar.

20 Los insecticidas adecuados pueden incluir los seleccionados de:

- insecticidas clorados tales como, por ejemplo, campeclor, DDT, hexacloro-ciclohexano, gamma-hexaclorociclohexano, metoxiclor, pentaclorofenol, TDE, aldrina, clordano, clordecona, dieldrina, endosulfano, endrina, heptaclor, mirex, y mezclas de los mismos;

25 ▪ compuestos organofosforados tales como, por ejemplo, acefato, azinfos-metilo, bensulida, cloretoxifos, clorpirifos, clorpirifos-metilo, diazinona, diclorvos (DDVP), dicrotofos, dimetoato, disulfoton, etoprop, fenamifos, fenitroton, fention, fostiazato, malatión, metamidofos, metidatión, metil-paratión, mevinfos, naled, ometoato, oxidemeton-metilo, paratión, forato, fosalona, fosmet, fostebupirim, pirimifos-metilo, profenofos, terbufos, tetraclorvinfos, tribufos, triclorfon, y mezclas de los mismos;

30 ▪ carbamatos tales como, por ejemplo, aldicarb, carbofurano, carbarilo, metomilo, metilcarbamato de 2-(1-metilpropil)fenilo, y mezclas de los mismos;

- piretroides naturales tales como, por ejemplo, aletrina, bifentrina, deltametrina, permetrina, resmetrina, sumitrina, tetrametrina, tralometrina, transflutrina y mezclas de los mismos;

- compuestos derivados de toxinas vegetales tales como, por ejemplo, derris (rotenona), piretro, neem (azadiractina), nicotina, cafeína, y mezclas de los mismos;

35 ▪ neonicotinoides, tales como imidacloprid;

- abamectinas, por ejemplo emamactina;

- oxadiazinas, tales como indoxacarb;

- diamidas antranílicas tales como rinoxipir.

40 Los rodenticidas son una categoría de productos químicos para el control de plagas destinados a matar roedores. Los rodenticidas adecuados pueden incluir anticoagulantes, fosfuros metálicos, fosfuros y calciferoles (vitaminas D) y derivados de los mismos.

45 Los acaricidas son pesticidas que matan a los ácaros. Acaricidas antibióticos, acaricidas de carbamato, acaricidas de formamidina, reguladores del crecimiento de los ácaros, organocloro, permetrina y acaricidas organofosforados pertenecen todos a esta categoría. Los molusquicidas son pesticidas usados para controlar moluscos, tales como polillas, babosas y caracoles. Estas sustancias incluyen metaldehído, metiocarb y sulfato de aluminio. Un nematocida es un tipo de pesticida químico usado para matar nematodos parásitos (un filo de gusanos).

En los siguientes ejemplos, se proporcionan antimicrobianos adecuados para composiciones agroquímicas de acuerdo con la presente invención.

50 Los desinfectantes bactericidas pueden incluir aquellos seleccionados de cloros activos, oxígeno activo, yodo, alcoholes concentrados, sustancias fenólicas, tensioactivos catiónicos, oxidantes fuertes, metales pesados y sus sales, y ácidos y álcalis fuertes concentrados entre pH de 1 a 13. Antisépticos adecuados (es decir, agentes germicidas

que pueden usarse en el cuerpo humano o animal, piel, mucosas, heridas y similares) pueden incluir preparaciones diluidas de cloro, preparaciones de yodo, peróxidos, alcoholes con o sin aditivos antisépticos, ácidos orgánicos débiles, compuestos fenólicos y compuestos activos como cationes.

5 Se da preferencia particular a compuestos activos de las clases de los fungicidas de azol (azaconazol, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, difenoconazol, diniconazol, diniconazol-M, epoxiconazol, etaconazol, fenarimol, fenbuconazol, fluquinconazol, flurprimidol, flusilazol, flutriafol, furconazol, furconazol-cis, hexaconazol, imazalilo, sulfato de imazalilo, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanilo, nuarimol, oxpoconazol, paclobutrazol, penconazol, pefurazoato, procloraz, propiconazol, protioconazol, pirifenox, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefon, triadimenol, triflumizol, triforina, triticonazol, uniconazol, voriconazol, viniconazol), fungicidas
10 de estrobilurina (azoxistrobina, dimoxistrobina, fluoxastrobina, kresoxim-metilo, metominostrobin, orisaastrobina, picoxistrobina, piraclostrobina, trifloxistrobina), los fungicidas de SDH, los insecticidas de cloronicotinilo (clotianidina, dinotefurano, imidacloprid, tiametoxam, nitenpiram, nitiazina, acetamiprid, nitenpiram, tiacloprid), los cetoenoles insecticidas (espirodiclofeno, espiromesifeno, espirotetramato), fiproles (fiprol, etiprol) y butenolidas, y también pimetrozina, fluopicolida, N-(3',4'-dicloro-5-fluoro-1,1'-bifenil-2-il)-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida y
15 N-f2-[3-cloro-5-(trifluorometil)-2-piridinil]etil]-2-(trifluorometil)benzamida. Se da también preferencia particular a herbicidas, especialmente sulfonilureas, tricetonas y cetoenoles herbicidas, y también protectores.

El estructurante de la presente invención puede aplicarse a una amplia gama de principios activos insolubles (es decir, principios activos cuya solubilidad en agua es tal que existe un contenido sólido significativo en el concentrado).

Los ejemplos preferidos de tales principios activos agroquímicos pueden seleccionarse de;

- 20
 - los fungicidas tebuconazol, protioconazol, N-(3',4'-dicloro-5-fluoro-1,1'-bifenil-2-il)-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida (conocida a partir del documento WO 03/070705), N-{2-[3-cloro-5-(trifluorometil)-2-piridinil]etil}-2-(trifluorometil)benzamida (conocida a partir del documento WO 04/16088), trifloxistrobina, oxiclورو de cobre, fluopicolida, azoxistrobina;
 - los insecticidas tiametoxam, clotianidina, tiacloprid, espirotetramato, fipronil, etiprol, carbarilo, cipermetrina;
- 25
 - los herbicidas tiencarbazona, sulcotriona, mesotriona, tembotriona, pirasulfotol, yodosulfurón, mesosulfurón, farnosulfurón, nicosulfurón y pirazosulfurón-etilo.

Los ejemplos particularmente preferidos de principios activos agroquímicos pueden seleccionarse de mesotriona, oxiclورو de cobre o nicosulfurón (sulfonilurea).

30 La concentración del principio activo agroquímico en el concentrado no es crítica para los fines de la presente invención, y puede determinarse por otros factores según se requiera. La concentración del principio activo agroquímico en el mismo está preferiblemente en el intervalo del 0,5 % en peso al 30 % en peso, más habitualmente del 1 % en peso al 20 % en peso, y deseablemente del 2,5 % en peso al 10 % en peso, en peso del concentrado. Pueden estar presentes principios activos particulares en cantidades mayores. Por ejemplo, el oxiclورو de cobre puede estar presente normalmente en el concentrado en la cantidad del 30 % en peso al 60 % en peso.

35 El concentrado puede comprender opcionalmente nutrientes además de, o como alternativa a, principios activos agroquímicos. En tales formulaciones, el nutriente está normalmente en forma seca.

Los nutrientes pueden ser preferiblemente nutrientes en fase sólida. Los nutrientes sólidos deben entenderse en la presente invención como sustancias cuyo punto de fusión está por encima de 20 °C (a presión estándar). Los nutrientes sólidos también incluirán ingredientes nutrientes insolubles, es decir, ingredientes nutrientes cuya solubilidad en agua es tal que existe un contenido sólido significativo en el concentrado después de la adición.

Los nutrientes se refieren a compuestos y elementos químicos que se desean o son necesarios para promover o mejorar el crecimiento vegetal. Los nutrientes adecuados se describen generalmente como macronutrientes o micronutrientes. Los nutrientes adecuados para su uso en los concentrados de acuerdo con la invención son todos los compuestos nutrientes.

45 Los micronutrientes se refieren normalmente a metales traza u oligoelementos, y a menudo se aplican en dosis inferiores. Micronutrientes adecuados incluyen oligoelementos seleccionados de zinc, boro, cloro, cobre, hierro, molibdeno y manganeso. Los micronutrientes pueden estar en una forma soluble o incluidos como sólidos insolubles, y pueden ser sales o estar quelados.

50 Los macronutrientes se refieren normalmente a aquellos que comprenden nitrógeno, fósforo y potasio, e incluyen fertilizantes tales como sulfato de amonio, y agentes acondicionadores de agua. Los macronutrientes adecuados incluyen fertilizantes y otros compuestos que contienen nitrógeno, fósforo, potasio, calcio, magnesio, azufre, y agentes acondicionadores de agua.

Fertilizantes adecuados incluyen fertilizantes inorgánicos que proporcionan nutrientes tales como nitrógeno, fósforo, potasio o azufre. Los fertilizantes pueden incluirse en formulaciones diluidas a concentraciones relativamente bajas o

como soluciones más concentradas, que a niveles muy altos pueden incluir fertilizante sólido así como solución.

Se prevé que la inclusión del nutriente dependería del nutriente específico, y que los micronutrientes se incluirían normalmente a concentraciones más bajas, mientras que los macronutrientes se incluirían normalmente a concentraciones más altas.

- 5 Cuando está presente, la proporción de nutriente en el concentrado total es normalmente del 5 % en peso al 60 % en peso, más habitualmente, del 10 % en peso al 55 % en peso, en particular del 15 % en peso al 50 % en peso.

Los concentrados agroquímicos son composiciones agroquímicas, que pueden ser acuosas o no acuosas, y que están diseñadas para diluirse con agua (o un líquido a base de agua) para formar las correspondientes formulaciones agroquímicas de uso final, normalmente formulaciones de pulverización. Dichos concentrados incluyen aquellos en forma líquida (tales como soluciones, emulsiones o dispersiones) y en forma sólida (especialmente en forma sólida dispersable en agua) tales como gránulos o polvos.

10 Por consiguiente, el concentrado de la presente invención puede formularse como un concentrado en emulsión (EW), un concentrado en suspensión a base de aceite (OD) y/o suspoemulsiones (SE). En una formulación de OD o SE, el compuesto activo y/o nutriente puede estar presente como un sólido o líquido emulsionado. Se prevé que el estructurante de la presente invención encuentre en particular uso en una formulación de OD.

15 La cantidad de estructurante y otros componentes puede estar presente en el concentrado de manera que el concentrado no comprende agua añadida, aunque pueden estar presentes algunas cantidades traza de agua en cualquiera de los componentes.

20 El concentrado puede ser preferiblemente al menos un 90 % en peso no acuoso. Más preferiblemente, al menos un 95 % en peso. Además preferiblemente, al menos un 98 % en peso.

25 El estructurante de la presente invención se usará normalmente en una cantidad proporcional a la cantidad del aceite en el concentrado. La razón de estructurante con respecto a aceite en el concentrado está preferiblemente en una razón en peso de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 1:100. Más preferiblemente, de aproximadamente 1:20 a aproximadamente 1:50. Este intervalo de razón generalmente se mantendrá para los concentrados y en las formulaciones agroquímicas de pulverización.

Los estructurantes de la presente invención proporcionan la estabilidad deseada de los concentrados resultantes. Los concentrados no se separan en almacenamiento. Adicionalmente, los concentrados vuelven a ser líquidos homogéneos a temperatura ambiente después de congelarse.

30 Se ha encontrado que la estructuración del concentrado a base de aceite de la presente invención proporciona una excelente estabilidad a lo largo del tiempo y a diversas temperaturas, e incluso cuando el concentrado a base de aceite experimenta fuerzas de cizallamiento, por ejemplo, al mezclar.

Los concentrados de la presente invención tienen una separación máxima del 15 % y preferiblemente no más del 10 % en un ensayo acelerado durante 14 días a 54 °C, donde la separación es como se define en los ejemplos. Lo más preferiblemente, el concentrado no tiene más del 2 % de separación de una prueba acelerada durante 14 días a 54 °C.

35 El módulo elástico/de almacenamiento (indicado como G') es la medida del comportamiento elástico de una muestra, es decir, una medida de la respuesta elástica de un material y la capacidad de volver a una forma estructurada después de someterse a cizallamiento). Se entenderá que los valores del módulo elástico/de almacenamiento descritos en el presente documento se basan en aceite de colza con un 3 % en peso de estructurante, y después de un período de 20 minutos una vez que el cizallamiento se ha reducido a cero.

40 El valor del módulo elástico/de almacenamiento (G') del concentrado puede volver a un valor después del cizallamiento menor de 20 Pa desde el valor antes del cizallamiento. Preferiblemente, menos de 10 Pa. Más preferiblemente menos de 5 Pa.

45 Se entenderá que los valores de viscosidad definidos a continuación se basan en aceite de colza con un 3 % en peso de estructurante. Los métodos para determinar la viscosidad de cizallamiento cero son como se describen con más detalle en el presente documento. Se entenderá que la viscosidad de cizallamiento cero representa la viscosidad en el límite de baja velocidad de cizallamiento, es decir, el valor de meseta máximo alcanzado a medida que la tensión de cizallamiento o velocidad de cizallamiento se reduce, y es efectivamente la viscosidad de la composición mientras está en reposo.

50 La viscosidad de cizallamiento cero de la celulosa oxidada puede estar en el intervalo de 8.000 a 28.000 Pa·s. Preferiblemente, la viscosidad de cizallamiento cero está en el intervalo de 10.000 a 25.000 Pa·s. Más preferiblemente, la viscosidad de cizallamiento cero está en el intervalo de 12.000 a 24.000 Pa·s.

En relación con el estructurante, se ha encontrado que los intervalos de viscosidad de cizallamiento cero enumerados proporcionan la estructuración deseada y, por lo tanto, el espesamiento deseado del aceite usando el estructurante.

Los concentrados de la presente invención tienen una disminución de la viscosidad cuando no están bajo cizallamiento (cizallamiento cero) entre 24 horas y 14 días de no más del 30 %, preferiblemente no más del 20 %, lo más preferiblemente no más del 15 %.

5 Los concentrados de la presente invención tienen una disminución de la viscosidad en cizallamiento bajo entre 24 horas y 14 días de no más del 30 %, preferiblemente no más del 20 %, lo más preferiblemente no más del 15 %.

Los concentrados de la presente invención tienen una capacidad de suspensión no mayor de 2 ml tanto para la formación de crema como para la sedimentación de acuerdo con la norma CIPAC MT 180.

10 Los compuestos agroquímicamente activos requieren una formulación que permita que los compuestos activos se capturen por la planta/los organismos diana. Cuando se usan concentrados (sólidos o líquidos) como fuente de agroquímico activo y/o adyuvante, los concentrados se diluirán normalmente para formar formulaciones de uso final, normalmente formulaciones de pulverización. La dilución puede ser con agua de 1 a 10.000, en particular de 10 a 1.000, veces el peso total del concentrado para formar la formulación de pulverización.

15 Dichos concentrados pueden diluirse para su uso, lo que da como resultado una composición diluida que da como resultado una concentración de principios activos agroquímicos de aproximadamente el 0,5 % en peso a aproximadamente el 1 % en peso. En dicha composición diluida (por ejemplo, una formulación de pulverización, en la que una tasa de aplicación de pulverización puede ser de 10 a 500 l.ha⁻¹) la concentración de principios activos agroquímicos puede estar en el intervalo de aproximadamente el 0,001 % en peso a aproximadamente el 1 % en peso de la formulación total pulverizada.

20 Las formulaciones de pulverización son formulaciones agroquímicas acuosas que incluyen todos los componentes que se desea aplicar a las plantas o a su entorno. Las formulaciones de pulverización pueden prepararse mediante dilución simple de concentrados que contienen componentes deseados (distintos de agua), o mediante mezclado de los componentes individuales, o una combinación de dilución de un concentrado y adición de componentes individuales adicionales o mezclas de componentes. Normalmente, tal mezclado de uso final se lleva a cabo en el tanque desde el que se pulveriza la formulación, o alternativamente en un tanque de retención para llenar el tanque de pulverización. Tal mezclado y mezclas se denominan normalmente mezclado en tanque y mezclas en tanque.

25 Cuando el principio activo agroquímico está presente en la formulación acuosa de uso final como partículas sólidas, lo más habitualmente estará presente como partículas principalmente de agroquímico activo. Sin embargo, si se desea, el producto agroquímico activo puede soportarse sobre un portador sólido, por ejemplo, sílice o tierra de diatomeas, que puede ser un soporte sólido, material de carga o diluyente.

30 Las formulaciones de pulverización tendrán normalmente un pH dentro del intervalo de moderadamente ácido (por ejemplo, aproximadamente 3) a moderadamente alcalino (por ejemplo, aproximadamente 10), y en particular casi neutro (por ejemplo, de aproximadamente 5 a 8). Las formulaciones más concentradas tendrán grados similares de acidez/alcalinidad, pero como pueden ser en gran medida no acuosas, el pH no es necesariamente una medida apropiada de esto.

35 La formulación agroquímica puede incluir disolventes (distintos del agua) tales como monopropilenglicol, aceites que pueden ser aceites vegetales o minerales tales como aceites de pulverización. Tales disolventes pueden incluirse como disolvente para el adyuvante tensioactivo y/o como humectante, por ejemplo, especialmente propilenglicol. Cuando se usan tales disolventes, se incluirán normalmente en una cantidad del 5 % en peso al 500 % en peso, deseablemente del 10 % en peso al 100 % en peso, en peso del adyuvante tensioactivo. Tales combinaciones también pueden incluir sales tales como cloruro de amonio y/o benzoato de sodio, y/o urea especialmente como adyuvantes de inhibición de gel.

40 Se incluyen comúnmente tensioactivos en formulaciones de OD, en particular, pero no exclusivamente, para (a) ayudar a la dispersión del principio activo en el aceite; y (b) incorporar emulsionante para promover la fácil emulsificación del aceite que puede fluir tras la dilución con agua antes de la pulverización. Para ambos propósitos, es deseable usar tensioactivos que sean solubles o dispersables en el aceite y por lo tanto la elección del tensioactivo en cualquier caso particular dependerá del aceite usado.

45 Los tensioactivos que pueden incluirse para ayudar a la dispersión del principio activo en el aceite incluyen dispersantes poliméricos tales como los disponibles de Croda, incluyendo polihidroxieéster, en particular ácido poli(hidroxiesteárico) tal como Atlox LP-1; copolímeros de polihidroxieéster-PEG-polihidroxieéster de ABA tales como Hypermer B-246 y Zephyrym PD 2206; poliésteres modificados con poliamina tales como Atlox LP-6; y copoliésteres de tipo alquídico tales como Atlox 4914. Con tales tensioactivos dispersantes, la cantidad incluida en una formulación fluida oleosa será normalmente del 1 % en peso al 25 % en peso, más habitualmente del 2,5 % en peso al 15 % en peso, y deseablemente del 2,5 % en peso al 12,5 % en peso de la formulación total.

55 Los tensioactivos que pueden incluirse como emulsionantes para promover la fácil emulsificación del aceite fluido tras la dilución con agua antes de la pulverización incluyen tensioactivos aniónicos, en particular tensioactivos de hidrocarburos sulfonados, por ejemplo, alquilbencenosulfonatos, en particular como sales tales como sales de metales alcalinotérreos, por ejemplo, calcio, en particular didodecilsulfonato de calcio; y tensioactivos no iónicos,

- incluyendo polialcoxilatos de copolímeros de bloque, tales como los comercializados con los nombres comerciales Synperonic PE y Atlas G-5000; alcoholes grasos alcoxilados, en particular etoxilados, tales como los comercializados con los nombres comerciales Synperonic A y Synperonic 13; ésteres de sorbitán, tales como los comercializados con el nombre comercial Span; ésteres de sorbitán etoxilados, tales como los comercializados con el nombre comercial Tween; y ésteres de sorbitol etoxilados tales como septoleato de sorbitol POE(40) tal como el comercializado con el nombre comercial Arlatone T(V) o hexaoleato de sorbitol POE(50) tal como el comercializado con el nombre comercial Atlas G-1096, ambos de Croda. Con tales tensioactivos emulsionantes, la cantidad incluida en una formulación fluida de aceite será normalmente del 1 % en peso al 25 % en peso, más habitualmente del 2,5 % en peso al 15 % en peso, y deseablemente del 2,5 % en peso al 12,5 % en peso del aceite usado en la formulación total.
- 5
- 10 Normalmente, la carga total de tensioactivo que incluye dispersantes para los principios activos suspendidos y emulsionantes para el aceite será del 5 % en peso al 35 % en peso, más habitualmente del 10 % en peso al 20 % en peso, y deseablemente del 5 % en peso al 15 % en peso de la formulación total.
- Diferentes tipos de aceites pueden requerir diferentes tipos de tensioactivo. Por lo tanto, para formulaciones agroquímicas basadas en aceites como sigue (ilustrados con tensioactivos disponibles comercialmente de Croda):
- 15 aceites de triglicéridos - combinaciones de tensioactivos no iónicos tales como ésteres de polioles etoxilados, por ejemplo hexaoleato de sorbitol POE (50) (Atlas G-1096) o septaoleato de sorbitol POE (40) (Arlatone T(V)), copoliésteres de tipo alquídic (Atlox 4914) y tensioactivos aniónicos tales como alquilarilsulfonatos, normalmente en forma de sal tal como amina, por ejemplo, el alquilarilsulfonato de isopropilamina Zephrim 330B; comúnmente en combinación adicional con tensioactivos poliméricos tales como tensioactivos poliméricos Atlox, o alcoxilatos copoliméricos de bloque tales como Atlas G-5000;
- 20
- aceites metilados - usan normalmente combinaciones de tensioactivos aniónicos tales como alquilarilsulfonatos normalmente en forma de sal tales como sales de metales alcalinos o alcalinotérreos, por ejemplo, el alquilarilsulfonato de calcio Atlox 4838B (disuelto en etilhexanol), en combinación con un tensioactivo no iónico tal como etoxilatos de alcoholes grasos tales como etoxilatos C₁₂₋₁₅ 3 a 20, por ejemplo la serie Synperonic, especialmente A3, A7, A11, A20, o alcoxilatos copoliméricos de bloque tales como Atlas G-5000;
- 25
- aceites de éster tales como alquilo inferior, en particular ésteres metílicos, por ejemplo oleato de metilo, - usan normalmente combinaciones de tensioactivos no iónicos, en particular etoxilatos de alcohol que tienen normalmente valores de HLB relativamente altos, por ejemplo Synperonic A20, y alcoxilatos copoliméricos de bloque tales como Atlas G-5000 (bloque A-B) y Synperonic PE105 (bloque A-B-A), con tensioactivos aniónicos tales como alquilarilsulfonatos, en particular alquilbenceno sulfonatos lineales tales como dodecibencenosulfonato, especialmente como sales de calcio; aceites minerales - combinaciones de tensioactivos no iónicos, en particular ésteres de poliol tales como ésteres de sorbitán, por ejemplo ésteres de sorbitán de la serie Span, en particular oleato de sorbitán Span 80, ésteres de sorbitán etoxilados, por ejemplo ésteres de sorbitán etoxilados de la serie Tween, en particular trioleato de sorbitán Tween 85 POE 20, y alquil sulfonatos tales como Zephrim 330B;
- 30
- 35
- aceites isoparafínicos - ésteres de polioles etoxilados, por ejemplo, hexaoleato de sorbitol POE (40), tal como Atlas G-1086 o hexaoleato de sorbitol POE (50), tal como Atlas G-1096, o alcoxilatos copoliméricos de bloque, tales como Atlas G-5000, habitualmente en combinación con tensioactivos aniónicos, tales como alquilarilsulfonatos, por ejemplo, Atlox 4838B.
- 40
- 45 Aceites base aromáticos - usan normalmente combinaciones de tensioactivos no iónicos, en particular etoxilatos de alcohol que tienen normalmente valores de HLB relativamente altos, por ejemplo Synperonic A20, y alcoxilatos copoliméricos de bloque tales como Atlas G-5000 con tensioactivos aniónicos tales como alquilarilsulfonatos, en particular alquilbencenosulfonatos lineales tales como dodecibencenosulfonato, especialmente como sales de calcio.
- Los tensioactivos usados pueden influir en el rendimiento del estructurante, y algunos mejorarlo. Así, por ejemplo, en formulaciones basadas en aceites parafínicos tales como Puccini 19P de Q8, se ha encontrado que la inclusión de una combinación de tensioactivos tal como un éster de sorbitán (oleato de sorbitán Span 80), un éster de sorbitán etoxilado (trioleato de sorbitán Tween 85 PEE 20) y un arilalquilsulfonato (Zephrim 330B) parece mejorar la compatibilidad del estructurante con la formulación de aceite y mejorar el comportamiento estructurante en comparación con la ausencia de los tensioactivos. En general, la capacidad del estructurante para proporcionar estructuración en formulaciones basadas en aceite parece ser ampliamente independiente de la naturaleza química exacta de los tensioactivos usados. En otras palabras, las formulaciones de la invención son robustas a la presencia y variación de tensioactivos.
- 50
- El concentrado y/o la formulación agroquímica también pueden incluir otros componentes según se desee. Estos otros componentes pueden seleccionarse entre los que incluyen:
- 55
- aglutinantes, en particular aglutinantes que son fácilmente solubles en agua para dar disoluciones de baja viscosidad a altas concentraciones de aglutinante, tales como polivinilpirrolidona; poli(alcohol vinílico); carboximetilcelulosa; goma arábica; azúcares, por ejemplo sacarosa o sorbitol; almidón; copolímeros de etileno-acetato de vinilo, sacarosa y alginatos,

- 5
 - diluyentes, absorbentes o portadores tales como negro de humo; talco; tierra de diatomeas; caolín; estearato de aluminio, calcio o magnesio; tripolifosfato de sodio; tetraborato de sodio; sulfato de sodio; silicatos de sodio, aluminio y sodio-aluminio mixtos; y benzoato de sodio,
 - agentes de disgregación, tales como tensioactivos, materiales que se hinchan en agua, por ejemplo carboximetilcelulosa, colodión, polivinilpirrolidona y agentes de hinchamiento de celulosa microcristalina; sales tales como acetato de sodio o potasio, carbonato, bicarbonato o sesquicarbonato de sodio, sulfato de amonio e hidrogenofosfato de dipotasio;
 - agentes humectantes tales como agentes humectantes de etoxilato de alcohol y etoxilato/propoxilato de alcohol;
- 10
 - dispersantes tales como condensados de naftaleno-formaldehído sulfonados y copolímeros acrílicos tales como el copolímero en peine que tiene cadenas laterales de polietilenglicol protegidas en una cadena principal poliacrílica;
 - emulsionantes tales como etoxilatos de alcohol, copolímeros de bloque ABA, o etoxilatos de aceite de ricino;
- 15
 - agentes antiespumantes, por ejemplo agentes antiespumantes de polisiloxano, normalmente en cantidades del 0,005 % en peso al 10 % en peso de la formulación;
 - modificadores de la viscosidad tales como gomas solubles o miscibles en agua disponibles comercialmente, por ejemplo, gomas xantana, y/o celulósicas, por ejemplo, carboximetil, etil o propilcelulosa; y/o
 - conservantes y/o antimicrobianos tales como ácidos orgánicos, o sus ésteres o sales tales como ascórbico, por ejemplo palmitato de ascorbilo, sórbico, por ejemplo sorbato de potasio, benzoico, por ejemplo ácido benzoico y 4-hidroxibenzoato de metilo y propilo, propiónico, por ejemplo propionato de sodio, fenol, por ejemplo 2-fenilfenato de sodio; 1,2-bencisotiazolin-3-ona; o formaldehído como tal o como paraformaldehído; o materiales inorgánicos tales como ácido sulfuroso y sus sales, normalmente en cantidades del 0,01 % en peso al 1 % en peso de la formulación.

25 La invención incluye además un método para tratar plantas usando formulaciones agroquímicas que incluyen al menos un principio activo agroquímico, adyuvante tensioactivo y estructurante. Estos pueden formarse por dilución del concentrado del primer aspecto.

Por consiguiente, la invención incluye además métodos de uso que incluyen:

- 30
 - un método para matar o inhibir la vegetación o plagas aplicando a la vegetación, o al entorno inmediato de la vegetación, por ejemplo, el suelo alrededor de la vegetación, una formulación de pulverización que incluye al menos un agroquímico de fase dispersa, aceite y el estructurante del primer aspecto.

Todas las características descritas en el presente documento pueden combinarse con cualquiera de los aspectos anteriores, en cualquier combinación.

Con el fin de que la presente invención pueda entenderse más fácilmente, se hará referencia ahora, a modo de ejemplo, a la siguiente descripción.

35 Se entenderá que todas las pruebas y propiedades físicas enumeradas se han determinado a presión atmosférica y temperatura ambiente (es decir, 25 °C), a menos que se indique lo contrario en el presente documento, o a menos que se indique lo contrario en los métodos y procedimientos de prueba referenciados.

Se usaron los siguientes métodos de ensayo para determinar el rendimiento de las composiciones adyuvantes.

40 *Estabilidad* - La estabilidad de todas las formulaciones se evaluó después del período de tiempo establecido a temperatura ambiente (TA) y 54 °C. Las muestras se evaluaron visualmente para medir cualquier sedimentación/formación de crema que pudiera haber ocurrido.

45 *Viscosidad* - Las muestras se sometieron a prueba en un reómetro DHR-3 de TA Instruments. El reómetro se usó para evaluar su estabilidad durante el período de tiempo establecido. Esto se realizó midiendo los perfiles de viscosidad y los cambios en la estructura y comportamiento de las muestras durante el período de tiempo establecido. El ensayo de flujo midió la viscosidad de la muestra en un intervalo de pares (fuerza) y se usó para observar la viscosidad de almacenamiento y la viscosidad de aplicación de una formulación. A medida que las muestras experimentaban comportamiento pseudoplástico (la viscosidad disminuye con el aumento del par), el intervalo en el que muestran comportamiento pseudoplástico proporciona información sobre cómo de homogénea era la estructura de las muestras.

50 *Capacidad de suspensión (CIPAC MT 180)* La muestra se diluyó en agua dura de 342 ppm con 5 ml de concentrado y 95 ml de agua. Se colocaron 40 ml de agua con 342 ppm de Ca²⁺ en un cilindro de medición con tapón de 100 ml. Se añadieron 5 ml de la formulación y se completaron hasta la marca de 100 ml con agua con 342 ppm de Ca²⁺ (imitando una dilución de 20 veces tras la aplicación). La muestra se invirtió 30 veces y se dejó reposar durante 30 minutos.

Formulaciones de ejemplo con aceites puros

Se añadieron diversos estructurantes de la presente invención a aceites puros para mostrar la capacidad estructurante. El estructurante se calentó y se mezcló en el aceite y se agitó a aproximadamente 500 rpm hasta que se obtuvo un líquido homogéneo, dependiendo la temperatura requerida del estructurante usado. Después, las muestras se dejaron enfriar.

5

Los estructurantes sometidos a prueba se enumeran en la tabla 1.

Tabla 1. - Estructurantes

Ejemplo	Nombre químico
S1	Poliésteramida terminada en éster formada a partir de ácido dimérico C ₃₆ , etilendiamina, neopentilglicol y alcohol estearílico
S2	Poliamidas terminadas en amida formadas a partir de ácido dimérico C ₃₆ , etilendiamina y di-alquil C ₁₄₋₁₈ -amina
S3	Poliamidas terminadas en amida formadas a partir de ácido dimérico C ₃₆ , etilendiamina y di-alquil C ₁₄₋₁₈ -amina
S4	Poliamida terminada en éster formada a partir de ácido dimérico C ₃₆ , etilendiamina y alcohol estearílico

Se realizaron observaciones visuales de los estructurantes con aceites puros en las condiciones de incorporación mostradas en la tabla 2.

10

Tabla 2. - Incorporación al 3 % en peso

Aceite	Estructurante usado			
	S1	S2	S3	S4
Aceite de girasol	Gel homogéneo, vertible	Gel homogéneo, vertible	Gel homogéneo, vertible	Gel homogéneo, vertible
MSO	Gel homogéneo vertible	Gel homogéneo vertible	Gel homogéneo vertible	Gel homogéneo vertible
Aceite SunAG	Gel homogéneo vertible	Gel homogéneo vertible	Gel homogéneo vertible	Gel homogéneo vertible
Aceite de colza	Gel homogéneo vertible	Gel homogéneo vertible	Gel homogéneo vertible	Gel homogéneo vertible

Los resultados de la tabla 2 muestran que los estructurantes proporcionan composiciones estructuradas estables con una variedad de aceites.

15 Reología

Se determinó que la viscosidad de almacenamiento mostraba la viscosidad de los aceites puros y el 3 % en peso de estructurante cuando se encontraba bajo cizallamiento cero. La viscosidad de almacenamiento se midió tomando un punto de la curva de flujo de las muestras (perfil de viscosidad) en el extremo de bajo par. Los resultados se muestran en la tabla 3.

20

Tabla 3. - Viscosidad de almacenamiento bajo cizallamiento cero (las unidades son Pa.s)

Aceite	Estructurante usado			
	S1	S2	S3	S4
Aceite de girasol	6.921	8.583	8.432	5.247
MSO	19.4472	54.651	16.201	32.308
Aceite SunAG	15.245	24.862	8.955	10.648
Aceite de colza	23.563	12.311	18.477	12.268

Los resultados muestran que los estructurantes eran capaces de formar aceites espesados en condiciones sin cizallamiento (par cero).

Recuperación de la estructura

25 El sistema gelificante se sometió a un alto cizallamiento y se dejó reconstruir para comprobar que los agentes gelificantes todavía gelificaban el aceite después del cizallamiento. Esto simula la molienda que se realizaría normalmente cuando se forman concentrados de este tipo, y por lo tanto es importante que el estructurante pueda continuar funcionando después de tal molienda. Los resultados se muestran en la tabla 4 usando aceite de colza puro con un 3 % en peso de estructurante S1.

Tabla 4. - Viscosidad para la recuperación de la estructura después del cizallamiento (las unidades son Pa)

	G' inicial	G' después del cizallamiento	G' cuando se recupera *
S1 al 3 % en peso en aceite de colza	104,472	63,3	104,248

* Recuperado después de 18 minutos (1.100 segundos).

5 El módulo elástico/de almacenamiento (indicado como G') es la medida del comportamiento elástico de una muestra, es decir, una medida de la respuesta elástica de un material). Los resultados muestran que el aceite estructurado experimentaba comportamiento pseudoplástico como se desea, y después se recuperaba completamente de nuevo al espesor original después de un corto tiempo. Esto muestra que el aceite estructurado puede procesarse en un molino a medida que experimenta comportamiento pseudoplástico, pero también que la estructura se recupera después de molerse.

Ejemplos de concentrado con principio activo

10 Se prepararon varios concentrados que contenían principio activo usando el estructurante S1, y se preparó un concentrado usando arcilla que es un compuesto existente usado para la estructuración. La arcilla era arcilla bentonita modificada orgánicamente (hectorita de diestardimonio). Los concentrados se detallan en la tabla 5.

Tabla 5. - Concentrados formados

Componente	Función	Concentrado (cantidad en % en peso)		
		C1	C2	A1
Óxido de zinc	Principio activo	44,4	-	-
Oxícloruro de cobre	Principio activo	-	44,08	44,58
Atlox LP1	Dispersante acuoso	4,4	-	-
Atlox 4915	Dispersante no acuoso	4,4	-	-
Metasperse 550S	Dispersante acuoso	-	0,81	0,81
Zephyrym PD-2206	Dispersante no acuoso	-	0,81	0,81
Atlas G1086	Emulsionante	7,3	7,2	7,2
S1	Estructurante	2,0	3,5	-
Arcilla	Estructurante	-	-	3,0
Aceite metilado de semillas	Fase continua	37,5	-	-
Aceite de colza	Fase continua	-	43,6	43,6

15 La estabilidad con respecto a la separación para los concentrados C1, C2 y A1 se sometió a prueba y se evaluó visualmente a temperatura ambiente (TA) y a temperatura elevada después de 24 horas y 14 días de acuerdo con el método CIPAC MT46.1.3. La tabla 6 muestra los resultados de la observación visual.

Tabla 6. - Resultados de la separación visual

Concentrado	24 horas		14 días	
	TA	54 °C	TA	54 °C
C1	NS	NS	NS	1 % de St
C2	NS	NS	1 % de St	9 % de St
A1	NS	Tt	Tt	Br

NS - significa que no hay separación

20 St - significa separación en la parte superior (>1 y <20 %) del aceite

Br - roto

Tt – trazas de separación en la parte superior, es decir, <1 %

TA - temperatura ambiente

25 Los concentrados C1 y C2 no parecían tener un impacto visual ni a temperatura ambiente ni a temperatura elevada durante el período de 24 horas. Durante el periodo de 14 días más largo, sólo se observó una separación despreciable. El concentrado a base de arcilla A1 mostró una separación significativa, y se separó completamente durante el período de 14 días.

Debe observarse que el ensayo a temperatura elevada se realizó ya que generalmente se entiende que representa una forma acelerada de evaluar las propiedades a temperatura ambiente con el tiempo. Por ejemplo, se entiende que un concentrado mantenido a 54 °C durante 14 días proporciona resultados similares en comparación con mantener un concentrado a temperatura ambiente durante dos años.

- 5 La capacidad de dispersión también se determinó para los concentrados C1, C2 y A1 de acuerdo con el método CIPAC MT180. Los resultados se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. - Resultados de capacidad de dispersión

Etiqueta	30 minutos	2 horas
C1	Sin formación de crema, < 1,0 ml de sedimentación	Sin formación de crema, 2,0 ml de sedimentación
C2	0,5 ml de crema, 0,5 ml de sedimento	0,5 ml de crema, 0,5 ml de sedimento
A1	5,0 ml de crema, 1,0 ml de sedimento	5,0 ml de crema, 1,5 ml de sedimento

- 10 Ambos concentrados C1 y C2 muestran poca o ninguna sedimentación o formación de crema durante 30 minutos o 2 horas. El concentrado comparativo A1 que usa arcilla como estructurante muestra una formación de crema y sedimentación significativos e inaceptables durante 30 minutos y 2 horas.

Los concentrados se sometieron a diferentes niveles de cizallamiento para evaluar el rendimiento de viscosidad.

Tabla 8. - Rendimiento de viscosidad bajo cizallamiento (las unidades son Pa.s)

Etiqueta	Viscosidad después de 24 horas a TA			Viscosidad después de 14 días a TA		
	0 μ Nm de par	5 μ Nm de par	200 μ Nm de par	0 μ Nm de par	5 μ Nm de par	200 μ Nm de par
C1	14.4551	14.1201	9,541	13.8257	13.5292	3,254
C2	58.696,7	63.766	26,614	39.854,9	36.875,4	19,568
A1	49.021,1	46.217,8	224,762	Inestable	Inestable	Inestable

- 15 Los resultados muestran que ambos concentrados C1 y C2 se estructuran hasta un nivel deseado bajo cizallamiento cero. Bajo cizallamiento de 200 μ Nm, los concentrados experimentan comportamiento pseudoplástico como se requeriría durante la molienda hasta un nivel adecuado. Este rendimiento se mantiene todavía cuando los concentrados se dejan almacenados durante 14 días a temperatura ambiente. Esto es ventajoso sobre los estructurantes existentes que normalmente no experimentan comportamiento pseudoplástico suficientemente y, por
- 20 lo tanto, causan problemas de procesamiento/molienda ya que son demasiado espesos.

El concentrado A1 no experimenta comportamiento pseudoplástico suficientemente bajo cizallamiento de 200 μ Nm, y por lo tanto causaría problemas de procesamiento/molienda ya que sería demasiado espeso. Adicionalmente, al almacenarse durante 14 días, el concentrado A1 se volvió inestable.

- 25 Como resultado de los ensayos, puede observarse que los estructurantes de la presente invención mostraron producir concentrados estructurados estables con varias coberturas de aceites diferentes.

REIVINDICACIONES

1. Un concentrado agroquímico que comprende;
 - i) un sistema de aceite que comprende un aceite y al menos un estructurante, siendo dicho estructurante poliamida formada a partir de un ácido dicarboxílico compuesto por un compuesto de ácido dimérico en el que el ácido dimérico se deriva de los productos de dimerización de ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido palmitoleico o ácido elaídico, y uno o más compuestos de diamina en los que la diamina se selecciona de etilendiamina (EDA), 1,2-diaminopropano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,2-diamino-2-metilpropano, 1,3-diaminopentano, 1,5-diaminopentano, 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina, 1,6-hexanodiamina (también conocida como hexametildiamina, HMDA), 2-metil-1,5-pentanodiamina, 1,7-diaminoheptano, 1,8-diaminooctano, 2,5-dimetil-2,5-hexanodiamina, 1,9-diaminononano, 1,10-diaminodecano, 1,12-diaminododecano, diaminofenantreno (todos los isómeros, incluyendo 9,10), 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina), 2,7-diaminofluoreno, fenilendiamina (isómeros 1,2, 1,3 y/o 1,4), adamantanodiamina, 2,4,6-trimetil-1,3-fenilendiamina, 1,3-ciclohexanobis(metilamina), 1,8-diamino-p-mentano, 2,3,5,6-tetrametil-1,4-fenilendiamina, diaminonaftaleno (todos los isómeros, incluyendo 1,5, 1,8 y 2,3) y 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina;
 - ii) al menos un principio activo agroquímico y/o nutriente dispersado en dicho sistema de aceite; en el que el aceite tiene un valor de HBSP (parámetro de solubilidad δ^t de Hansen y Beerbower) que varía de 12 a 22.
2. El concentrado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el estructurante se forma con poliol para formar poliésteramida.
3. El concentrado de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el poliol es un poliol C₂ a C₂₀ que tiene en el intervalo de 2 a 9 grupos hidroxilo.
4. El concentrado de acuerdo con la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en el que el poliol se selecciona de etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, neopentilglicol, tris(hidroximetil)metanol, dipentaeritritol y tripentaeritritol.
5. El concentrado de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el estructurante es una poliamida terminada en éster.
6. El concentrado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el estructurante es una poliamida terminada en amida.
7. El concentrado de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que los estructurantes se seleccionan de:
 - poliamida terminada en éster formada a partir de ácido dimérico C₃₆, etilendiamina y alcohol behenílico o alcohol estearílico;
 - poliamidas terminadas en amida formadas a partir de ácido dimérico C₃₆, etilendiamina y ditertadecilamina o dipentadecilamina o dicetilamina o diheptadecilamina o disterilamina; y
 - poliésteramidas terminadas en éster formadas a partir de ácido dimérico C₃₆, etilendiamina, neopentilglicol y alcohol behenílico o alcohol estearílico.
8. Un método para preparar un concentrado de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, comprendiendo dicho método mezclar;
 - al menos un estructurante, siendo dicho estructurante poliamida formada a partir de un ácido dicarboxílico compuesto por un compuesto de ácido dimérico en el que el ácido dimérico se deriva de los productos de dimerización de ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido palmitoleico o ácido elaídico, y uno o más compuestos de diamina en los que la diamina se selecciona de etilendiamina (EDA), 1,2-diaminopropano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,2-diamino-2-metilpropano, 1,3-diaminopentano, 1,5-diaminopentano, 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina, 1,6-hexanodiamina (también conocida como hexametildiamina, HMDA), 2-metil-1,5-pentanodiamina, 1,7-diaminoheptano, 1,8-diaminooctano, 2,5-dimetil-2,5-hexanodiamina, 1,9-diaminononano, 1,10-diaminodecano, 1,12-diaminododecano, diaminofenantreno (todos los isómeros, incluyendo 9,10), 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina), 2,7-diaminofluoreno, fenilendiamina (isómeros 1,2, 1,3 y/o 1,4), adamantanodiamina, 2,4,6-trimetil-1,3-fenilendiamina, 1,3-ciclohexanobis(metilamina), 1,8-diamino-p-mentano, 2,3,5,6-tetrametil-1,4-fenilendiamina, diaminonaftaleno (todos los isómeros, incluyendo 1,5, 1,8 y 2,3) y 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, y un aceite para formar un sistema de aceite; y
 - al menos un principio activo agroquímico y/o un nutriente.
9. Una formulación agroquímica formada por dilución del concentrado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, o preparada por el método de la reivindicación 8.
10. Un método para tratar vegetación para controlar plagas, comprendiendo el método aplicar una formulación

agroquímica de acuerdo con la reivindicación 9, ya sea a dicha vegetación o al entorno inmediato de dicha vegetación.

11. Uso de poliamida formada a partir de un ácido dicarboxílico compuesto por un compuesto de ácido dimérico en el que el ácido dimérico se deriva de los productos de dimerización de ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido palmitoleico o ácido elaídico, y uno o más compuestos de diamina en los que la diamina se selecciona de etilendiamina (EDA), 1,2-diaminopropano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,2-diamino-2-metilpropano, 1,3-diaminopentano, 1,5-diaminopentano, 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina, 1,6-hexanodiamina (también conocida como hexametildiamina, HMDA), 2-metil-1,5-pentanodiamina, 1,7-diaminoheptano, 1,8-diaminooctano, 2,5-dimetil-2,5-hexanodiamina, 1,9-diaminononano, 1,10-diaminodecano, 1,12-diaminododecano, diaminofenantreno (todos los isómeros, incluyendo 9,10), 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina), 2,7-diaminofluoreno, fenilendiamina (isómeros 1,2, 1,3 y/o 1,4), adamantanodiamina, 2,4,6-trimetil-1,3-fenilendiamina, 1,3-ciclohexanobis(metilamina), 1,8-diamino-pmentano, 2,3,5,6-tetrametil-1,4-fenilendiamina, diaminonaftaleno (todos los isómeros, incluyendo 1,5, 1,8 y 2,3) y 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, como estructurante en un concentrado agroquímico que comprende aceite y al menos un principio activo agroquímico y/o nutriente, en el que el aceite tiene un valor de HBSP que varía de 12 a 22.