



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 320 185**

(51) Int. Cl.:

**A01N 25/30** (2006.01)

**B01F 17/00** (2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **98948625 .3**

(96) Fecha de presentación : **14.10.1998**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1024692**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **09.08.2000**

(54) Título: **Un método para dispersar un material insoluble en solución acuosa y una formulación agrícola.**

(30) Prioridad: **14.10.1997 AU PO9767**

(73) Titular/es:

**Huntsman Surfactants Technology Corporation**  
**500 Huntsman Way**  
**Salt Lake City, Utah 84108-1235, US**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**19.05.2009**

(72) Inventor/es: **Kirby, Andrew, Francis;**  
**Parr, Rodney, Walter;**  
**Tudor, Phillip, Robert y**  
**Parris, David, Hayshiv**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**19.05.2009**

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

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

Un método para dispersar un material insoluble en solución acuosa y una formulación agrícola.

5 En general, la presente invención se relaciona con dispersantes para empleo en aplicaciones agrícolas, en particular la presente invención se relaciona con métodos para la dispersión de material insoluble con dispersantes copoliméricos, cuyas dispersiones se forman mejor dispersabilidad y muestran capacidad mejorada para ser suspendidas. La presente invención también se relaciona con métodos para producir formulaciones dispersables, con las formulaciones *per se* y métodos para tratar sustratos con dispersiones producidas a partir de tales formulaciones.

10 En muchas aplicaciones agrícolas, los principios activos tienen un carácter largamente hidrofóbico o son insolubles en agua y son, necesariamente, administrados con frecuencia como sólidos finamente divididos suspendidos en medios acuosos. La mayoría de estos principios activos son fabricados y comercializados en forma concentrada, posiblemente con la adición de otros agentes inertes de relleno insolubles, los cuales son luego diluidos antes de la aplicación. Por ejemplo, el principio activo está disponible típicamente en la forma de un concentrado de suspensión (CS), polvo que se puede humedecer (PH) o granulado dispersable en agua (GA). Sin embargo, debido a la naturaleza generalmente hidrofóbica del principio activo, para lograr una dispersión homogénea con un mínimo de mezcla es esencial la adición de un dispersante adecuado, tal como puede ser logrado fácilmente a mano o con una mínima mezcla mecánica. Además, una vez se logra una dispersión homogénea, la suspensión resultante tiene que permanecer estable por un tiempo suficiente, por lo menos para permitir la aplicación por medios usuales, tales como atomizado. Cualquier sedimentación, aglomeración o flokulación del sólido finamente dividido puede conducir a una aplicación inconsistente e inefectiva así como al bloqueo del equipo de atomización. Por ello, es necesario proveer un dispersante que suministre una dispersión fácil y homogénea que genere una suspensión que mantenga su estabilidad durante la aplicación de la dispersión acuosa.

25 Los dispersantes efectivos para empleo en estas aplicaciones suministran idealmente una suspensión con capacidad aceptable para ser dispersada y suspendida y ausencia de aglomeración. El Collaborative International Pesticides Analytical Council (CIPAC Handbook Volume 1) define métodos que pueden ser empleados para determinar una capacidad aceptable de suspensión (MT 15.1) y grado aceptable de aglomeración (MT 59.3). Por ejemplo, en concentrados de suspensión llamados formulaciones CS, esto puede ser logrado mediante la adición de aproximadamente 3-5% peso a peso de un dispersante estándar. Las formulaciones de polvo que se puede humedecer (PH) y granulado dispersable en agua (GA) requieren generalmente la adición de un dispersante estándar en el orden de 6-7% peso a peso, con objeto de lograr una capacidad aceptable de suspensión y un grado aceptable de aglomeración, tal como se determina por una prueba de retención en tamiz húmedo (MT 59.3).

30 35 Los dispersantes empleados actualmente para formulaciones CS incluyen surfactantes de copolímero de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno, basados en una fracción hidrofóbica más óxido de etileno. También se emplean derivados de fosfato de éter de surfactantes no iónicos especialmente de etoxilatos de triestirilfenol. Los surfactantes aniónicos convencionales que se emplean incluyen derivados sulfonados de condensados de arilformaldehído, poliacrilatos y lignosulfonatos.

40 Usualmente, los dispersantes para formulaciones PH y GA están limitados por el requerimiento de que el dispersante sea sólido a temperatura ambiente, no forme gel y no disuelva el principio activo. Por estas razones, los surfactantes no iónicos convencionales son frecuentemente inadecuados y se prefieren los dispersantes aniónicos. Los dispersantes conocidos efectivos para formulaciones PH y GA incluyen sales condensadas de alquilnaftaleno sulfonado sulfonado/formaldehído y sales de lignosulfonato.

45 Los copolímeros de policarboxilato de  $\alpha$ -olefina son bien conocidos como dispersantes en un amplio rango de aplicaciones, que incluyen dispersión de pigmentos, polimerización por emulsión, cosméticos y mezclas de pesticidas. Ya en 1972 la sal de sodio de un copolímero de anhídrido maleico y diisobutileno fue exonerada de la tolerancia para el empleo en formulaciones de pesticidas por la United States Environmental Protection Authority siguiendo una solicitud de Rohm and Haas Co. FR 2545325 describe el empleo de sales de amonio y metal alcalino de copolímero de anhídrido maleico-diisobutileno en gránulos de pesticidas. De modo similar, EP 201417 describe el uso de copolímeros de anhídrido maleico con surfactantes seleccionados de entre sulfatos y fosfatos de derivados de fenol etoxilado en formulaciones PH y GA. JP 62036302 describe copolímeros que tienen un rango de peso molecular de 5.000-20.000 para el empleo en mezclas agroquímicas granulares. En JP 06 09,302 se describen derivados de copolímero de anhídrido maleico y diisobutileno para empleo conjunto con  $\text{CaCO}_3$  y sales de Mg para formulaciones CS. También, en JP 58-131903 se describe el empleo de derivados sulfonados de copolímeros de anhídrido maleico en gránulos dispersables en agua.

50 55 60 La patente francesa No. 2,397,444 describe dispersiones concentradas y estables de materiales activos que pueden ser preparadas a partir de polvos que no tienen finos o materiales granulados. Es necesario separar el material activo en presencia de una sal de una resina ácida, tal como por ejemplo, un copolímero de anhídrido maleico y un compuesto  $\alpha$ -olefínico; añadir un solvente orgánico que forma, junto con el medio acuoso, un sistema de dos fases; tratar al sistema de dos fases añadiendo a él una sustancia vehículo; y luego aislar el producto mediante una reducción del volumen de la fase orgánica por la adición de agua, transfiriendo gradualmente el solvente dentro del agua añadida.

## ES 2 320 185 T3

Hemos encontrado ahora que el empleo de alguno de un grupo de copolímeros derivados que incluyen monómeros de olefina y monómeros de oxiácidos  $\alpha,\beta$  insaturados, de modo sorprendente provee mejoras en la dispersabilidad de las formulaciones GA y en la capacidad para suspenderse de los ingredientes activos agrícolas dispersos, cuando se compara con el empleo del copolímero predecesor. De modo sorprendente, también se encuentra la mejora no sólo en copolímeros alternantes sino también en una gama de otros copolímeros que incluyen copolímeros de bloque y aleatorios.

Hemos encontrado que las sales aceptables desde el punto de vista agrícola u otros derivados solubles en agua de copolímeros alternantes para el empleo como dispersantes en mezclas agrícolas, suministran un desempeño dispersante mejorado y consistente, cuando se les compara con los dispersantes usados convencionalmente tales como sales condensadas de alquilnaftaleno sulfonado/ formaldehído. Sin embargo, hemos encontrado que una formación adicional de derivados no sólo de estos copolímeros sino de copolímeros no alternantes suministra una mejora incluso mayor.

Métodos para hacer tales copolímeros y formaciones de derivados descritas aquí, serán bien conocidos por aquellos expertos en el arte de la síntesis de polímeros.

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se suministra una formulación agrícola en gránulos dispersables en agua que incluye

- (i) por lo menos un material insoluble sólido finamente dividido; y  
(ii) por lo menos un dispersante que incluye un copolímero soluble en agua, donde dicho copolímero incluye un residuo de un primer comonómero y un residuo de un segundo comonómero,

donde por lo menos uno de dicho primer comonómero y segundo comonómero es sustituido;

donde dicho primer comonómero es un oxiácido o anhídrido  $\alpha,\beta$  insaturado, y los sustituyentes son por ello seleccionados de entre el grupo que consiste de ésteres, amidas, tioésteres y grupos funcionales derivados de la reacción con reactivos nucleofílicos; y

donde dicho segundo comonómero es una olefina, que tiene por lo menos un doble enlace polimerizable y los sustituyentes son por ello seleccionados de entre el grupo que consiste de epóxidos, ésteres, amidas y grupos aromáticos y heteroaromáticos que penden, donde los grupos aromáticos y heteroaromáticos que penden pueden estar opcionalmente sustituidos por sustituyentes seleccionados de entre el grupo consistente en nitratos, fosfatos y otros sustituyentes no sulfonados derivados de la reacción con agentes electrofílicos;

solo si el copolímero no es un copolímero de estireno-anhídrido maleico.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se suministra un método para dispersar un material insoluble sólido en una solución acuosa que incluye los siguientes pasos:

- (i) suministro de una formulación agrícola granular dispersable en agua, como se describió aquí antes;  
(ii) dispersión de dicha formulación en un medio acuoso.

De acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención, se suministra un método para tratar un sustrato con un material sólido insoluble, que incluye los siguientes pasos:

- (i) preparación de una formulación agrícola granular dispersable en agua como se describió aquí antes;  
(ii) dispersión de dicha formulación en un medio acuoso; y  
(iii) aplicación de la formulación dispersa a dicho sustrato.

La formación del derivado del copolímero es de central importancia para el invención descrita aquí. En tanto no se desea estar atados a la teoría, parece que adicionalmente al incremento en solubilidad en agua, ella puede conferir al dispersante polaridad o densidad de carga adicionales, tanto como para incrementar su desempeño. Además, ello puede conducir a un mejor alineamiento conformacional del copolímero y por ello el copolímero es más fácilmente soluble y puede alinearse más fácilmente con las superficies. Hemos encontrado que cuando se emplea como derivado de una sal de metal alcalino o de amonio cuaternario, un polímero no alternante que es inadecuado para el empleo como un dispersante, se ve mejorado de un modo significativo en su desempeño como dispersante cuando se le forma un derivado de acuerdo con la presente invención.

El primer comonómero para empleo en la presente invención puede ser cualquier comonómero polimerizable con el segundo comonómero. Ejemplos de primeros comonómeros adecuados preferidos de la presente invención incluyen ácido fumárico, ácido y anhídrido maleico, y los ésteres, amidas e imidas derivados de ellos, ácido y anhídrido

# ES 2 320 185 T3

itacónico y los correspondientes ésteres, amidas e imidas derivados de ellos, ácido acrílico y metacrílico y los correspondientes ésteres y amidas derivados de ellos, ácido vinilfosfónico y los correspondientes ésteres y amidas derivados de él y ácido etilensulfónico y los ésteres y amidas derivados de él.

5 El segundo comonómero para empleo en la presente invención es una olefina que tiene por lo menos un doble enlace polimerizable el cual puede estar sustituido como se define aquí.

El segundo comonómero para empleo en la presente invención puede ser un monómero alicíclico que tiene un doble enlace exo-cíclico polimerizable. Se entenderá que monómero alicíclico significa un monómero alifático cíclico que contiene fracciones tales como grupos alquilo cíclico, alquenilo cíclico ó heterocíclico y los cuales pueden incluir uno o más anillos carbocíclicos o heterocíclicos. Se entenderá que exo-cíclico significa una estructura alquilideno cíclica sustituida. Los monómeros alicíclicos que tienen un doble enlace exo-cíclico polimerizable pueden, opcionalmente, ser sustituidos. Los monómeros alicíclicos que tienen un doble enlace exo-cíclico polimerizable de la presente invención pueden incluir por ejemplo,  $\beta$ -pineno, 5-etiliden-2-norborneno, metilen ciclohexano y metilenciclopentano.

10 15 El monómero alicíclico más preferido que tiene un doble enlace exo-cíclico polimerizable.

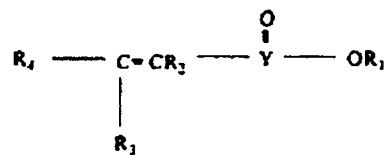
El segundo comonómero para empleo en la presente invención puede ser un monómero alicíclico que tiene un doble enlace endo-cíclico polimerizable. El término monómero alicíclico es como se definió aquí arriba. Se entenderá que endo-cíclico significa que el doble enlace polimerizable tiene ambos extremos (o terminales) formando parte de la estructura cíclica del monómero alicíclico. Los monómeros alicíclicos que tienen un doble enlace endo-cíclico polimerizable pueden opcionalmente estar sustituidos. Los monómeros alicíclicos que tienen un doble enlace endocíclico polimerizables pueden incluir norborneno sustituido y no sustituido, ciclopentadieno y ciclopentadienos sustituidos, diciclopentadienos sustituidos y no sustituidos, ciclohexenos, furanos e indenos. De los monómeros arriba mencionados que contienen un doble enlace endocíclico, los más preferidos son diciclopentadieno y dimetildiciclopentadieno.

20 25 El segundo comonómero para empleo en la presente invención puede ser una  $\alpha$ -olefina que tiene por lo menos un sustituyente cíclico. Se entenderá que  $\alpha$ -olefina significa un compuesto olefínico que tiene un doble enlace terminal. Los sustituyentes cíclicos adecuados incluyen benceno y bencenos sustituidos, ciclopentano, ciclohexano, y otros compuestos cicloalifáticos, heterocíclicos, heteroaromáticos, aromáticos y poliaromáticos. Ejemplos de compuestos  $\alpha$ -olefínicos cíclicos adecuados incluyen limoneno y terpenos similares, vinilciclohexanos, vinilciclohexenos, vinilpiridinas, viniltiofenos, vinilnaftalenos, vinilfuranos, vinilpiranos y vinilpirrolidonas. Los monómeros  $\alpha$ -olefínicos cíclicos más preferidos incluyen limoneno, vinilnaftaleno, vinilpirrolidona, alilglicidileter y vinilciclohexeno.

30 35 El segundo comonómero de la presente invención puede ser una  $\alpha$ -olefina que tiene un grupo alquilo tal como diisobutileno, isobutileno, n-octeno, n-deceno, alilglicidileter o vinilisobutileter. El segundo comonómero puede también ser una olefina interna.

Los ejemplos preferidos del primer comonómero pueden ser descritos como teniendo la estructura I

40



45

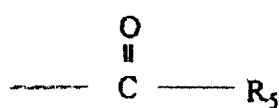
50

I

donde  $\text{R}_1$  es un metal, amonio cuaternario, o residuo de fosfonio o sulfonio,  $\text{R}_2$  es hidrógeno o alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_4$ , Y es un átomo de carbono, O=S, o POR donde R es un átomo de hidrógeno ó radical alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono (o tal radical carboxilado) y  $\text{R}_4$  es H, un radical alquilo o un derivado de ácido carboxílico de la forma II

55

60



65

II

donde  $\text{R}_5$  es  $\text{OR}_6$ ,  $\text{NR}_6\text{R}_7$ ,  $\text{SR}_6$ ,

# ES 2 320 185 T3

donde R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> son H, alquilo, O-alquilo, o grupos alquilo con un sustituyente heteroátomo. El segundo comonómero puede ser descrito de modo alternativo como un residuo que tiene la fórmula III



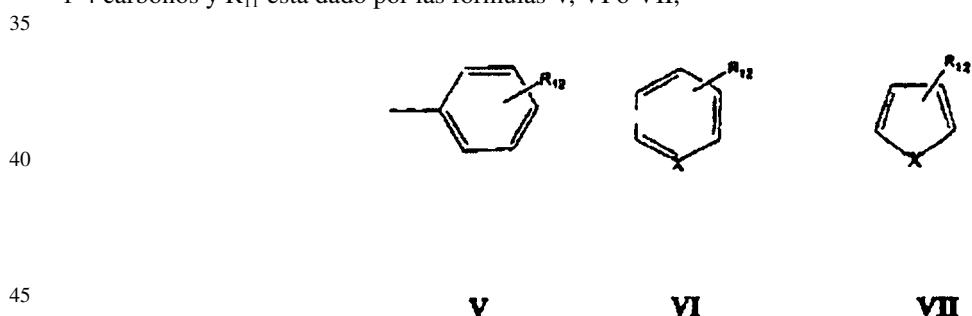
**III**

15 donde R<sub>8</sub> representa hidrógeno, un alquilo de cadena recta o ramificada de 1-4 átomos de carbono, R<sub>9</sub> representa hidrógeno, un radical alquilo de cadena ramificada de 1-12 átomos de carbono, o un radical cicloalquilo



**IV**

30 y/o un compuesto de vinilo de la fórmula IV donde R<sub>10</sub> es un radical alquilo de cadena recta o ramificada de entre 1-4 carbonos y R<sub>11</sub> está dado por las fórmulas V, VI o VII,



**V**

**VI**

**VII**

45 donde R<sub>12</sub> representa uno o más radicales alquilo o uno o más de H, Cl, OR, NO<sub>2</sub>, PO<sub>3</sub>R<sub>1</sub> y X es un heteroátomo diferente a carbón; y/o una olefina mostrada por la fórmula VIII,



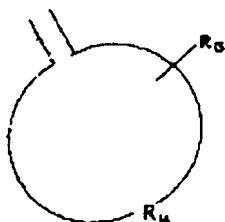
**VIII**

60 65 donde R<sub>13</sub> es Cl, alquilo, O-alquilo u O-arilo, y R<sub>14</sub> representa de 4-20 átomos de carbono tales como para hacer un compuesto polialquenil ó alcano cíclico o policíclico, R<sub>15</sub> es un epóxido o SO<sub>3</sub>R<sub>1</sub> que reacciona con una porción insaturada del anillo que incluye R<sub>14</sub>;

# ES 2 320 185 T3

y/o una olefina exocíclica mostrada por la fórmula IX

5



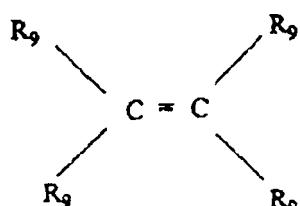
10

15

**IX**

y/o una olefina interna mostrada por la fórmula X,

20



25

**X**

30

donde R<sub>9</sub> es igual o diferente y como se definió aquí arriba.

Los copolímeros dispersantes de la presente invención pueden también incluir copolímeros que son los derivados solubles en agua de una combinación de un oxiácido o anhídrido insaturado  $\alpha,\beta$  insaturado y otro monómero olefínico, que no está limitado a tener una estructura alternante, que puede haber sido transformado en derivado después de la copolimerización tal como para suministrar los sustituyentes necesarios que pueden aumentar la solubilidad en agua y la regularidad de la carga o polaridad sobre el polímero. Tal producción de derivados incluye la obtenida de la reacción de grupos que penden del copolímero tal como ácidos y derivados de ácidos con reactivos nucleofílicos tales como alcoholes, aminas y tioles para dar ésteres, amidas y tioésteres respectivamente.

40

En una forma ulterior de formación de derivados, los copolímeros con insaturación residual reactiva pueden hacerse reaccionar con reactivos electrofílicos o de radicales tales como peróxidos o sulfito para dar epóxidos y sulfonatos respectivamente.

45

En un caso especial del mencionado arriba, se puede hacer que los copolímeros con grupos arilo o heteroarilo que penden, soporten sustitución aromática electrofílica con reactivos sulfonantes, nitrantes ó fosfatizantes.

50

En tanto no se desea estar limitados por la teoría, los copolímeros con grupos hidroxilo pueden estar esterificados con ácidos incluyendo ácidos carboxílicos, sulfúrico y fosfórico. Las unidades alternantes o que se repiten son preferiblemente monómeros pero pueden también ser dímeros, trímeros o pequeños oligómeros.

55

En tanto no se desea estar limitados por la teoría, se cree que la rigidez de una molécula de polímero está relacionada con su desempeño como dispersante. Se cree que el desempeño dispersante mejorado está relacionado con el grado de impedimento estérico y la resistencia del copolímero a la rotación libre.

60

El copolímero puede contener residuos adicionales de comonómero. Por ejemplo, la adición de una pequeña cantidad, digamos menos del 10% de metacrilato de metilo no cambia sustancialmente el carácter del copolímero al que se le hizo derivado. El copolímero puede contener residuos de comonómeros adicionales de olefina, sea en forma de derivado o no. Los copolímeros adecuados para empleo en la presente invención también incluyen copolímeros de tres o más como monómeros. Los comonómeros adicionales pueden también estar incorporados dentro del copolímero al que se le hizo derivado, sin cambiar el carácter del polímero.

65

En tanto no se desea estar limitados por la teoría, parece que donde se suministra un esqueleto del polímero hidrofóbico consistente en presencia de una carga aniónica espaciada regularmente o barrera estérica a lo largo del polímero, se conserva el desempeño dispersante mejorado.

Los pesos moleculares preferidos de los copolímeros de la presente invención están en el rango de desde 1.000 a 90.000 daltons. Hemos encontrado que ciertos copolímeros de más alto peso molecular muestran un cierto grado

## ES 2 320 185 T3

de dificultad para ser tratados en solución y nuestro rango más preferido es de 1.000-30.000 daltons, incluso más preferido es de 1.000-10.000 daltons.

Hemos encontrado que las sales de copolímeros aceptables desde el punto de vista agrícola como se les describe aquí para empleo como dispersantes en mezclas agrícolas, suministran un desempeño dispersante mejorado y consistente, cuando se les compara con los dispersantes empleados convencionalmente tales como sales condensadas de alquilnaftaleno sulfonado formaldehído.

Resulta sorprendente que los copolímeros, como se describen acá, suministren un desempeño mejorado cuando se les compara con las estructuras dispersantes previamente descritas en la técnica existente, tales como por ejemplo copolímeros de diisobutileno, isobutileno y estireno con anhídrido maleico mientras que aún otros derivados descritos en esas mismas publicaciones no pueden ser empleados razonablemente como dispersantes en aplicaciones agrícolas. Por ejemplo, hemos hallado que los derivados de copolímeros de anhídrido maleico-estireno generaron una dispersión menos estable y a veces inestable. Además, los copolímeros de metilviniléter y anhídrido maleico también suministran una dispersión inestable. De modo similar, algunos derivados de anhídrido maleico de  $\alpha$ -olefina lineal, tales como los derivados de n-octeno y n-deceno también generaron dispersiones inestables que tenían poca capacidad de ser suspendidas. Se encontró que los copolímeros sustituidos o a los que se formaron derivados, de los copolímeros acordes con la presente invención arriba mencionados mostraron un desempeño mejorado, no limitado por posibles efectos del peso molecular y/o conformación molecular, la cual parece limitar el desempeño de los copolímeros predecesores.

Se ha observado que el desempeño de los copolímeros descritos aquí en diferentes concentraciones de dispersante en formulaciones PH y GA, exhibe una mejorada estabilidad al almacenamiento. También, hemos encontrado que en muchos casos es posible reducir la concentración de dispersante desde los niveles normalmente aceptados y conservar un resultado aceptable en su capacidad de ser suspendidos, alcanzando de este modo de una forma más eficiente el cubrimiento superficial del dispersante. En términos prácticos, esto significa que el dispersante será más costo efectivo para el usuario final. Cuando se compara la relación de empleo de copolímeros con la de una sal de sodio del anhídrido maleico diisobutileno de peso molecular similar, hemos hallado típicamente que los copolímeros de esta invención pueden dar estabilidad aceptable a una menor concentración que la del derivado correspondiente de diisobutileno. Adicionalmente, típicamente la formulación mostró una mejor capacidad de ser dispersada. Cuando se compara con los condensados de alquilnaftaleno sulfonado formaldehído, se mejora significativamente la capacidad de ser suspendida, incluso a menores concentraciones.

Los métodos para hacer tales copolímeros de la segunda modalidad de la presente invención a partir del primer y segundo comonómeros, serán bien conocidos para aquellos expertos en la técnica de la síntesis de polímeros. Los comonómeros de la presente invención pueden ser sustituidos antes o después de la polimerización con métodos que serán apreciados por aquellos expertos en el tema.

El sistema dispersante empleado en las modalidades de la presente invención puede ser una mezcla del copolímero como se describe aquí, con otros dispersantes conocidos por aquellos expertos en la técnica, incluyendo sales condensadas de alquilnaftaleno sulfonado sustituido y no sustituido formaldehído, sales condensadas de alquifenol sustituido y no sustituido formaldehído, sales de lignosulfonato, sales de poliacrilato y los derivados de copolímero de ácido dicarboxílico insaturado  $\alpha$ -olefínico.

En aplicaciones agroquímicas, una amplia variedad de materiales insolubles tales como principios activos son entregados en suspensión acuosa. Los principios activos tales como los empleados en formulaciones PH, GA y CS generalmente son insolubles a temperatura ambiente. Los materiales insolubles en agua que pueden ser empleados de forma ventajosa en formulaciones PH, GA y CS incluyen herbicidas, insecticidas, fungicidas, biocidas, agentes para exterminio de moluscos, algicidas, reguladores del crecimiento de la planta, antihelmínticos, rodenticidas, nematocidas, acaricidas, amibicidas, protozoocidas, aseguradores de cosecha y adyuvantes. Ejemplos de tales principios activos comúnmente granulados o fabricados como polvos en la agricultura incluyen: herbicidas de triacina tales como simacina, atracina, terbutilacina, terbutrin, prometrin y ametrin, herbicidas de urea tales como diuron y fluometron, herbicidas de sulfonil urea tales como clorosulfurona, metilmetsulfurona, nicosulfurona y triasulfurona, herbicidas de sulfonanilida tales como flumetsulam, insecticidas de organofosfato tales como metilazinfos, clorpirifos, sulprofos y azametifos, insecticidas de carbamato tales como aldicarb, bendiocarb, carbaril y BPMC, piretroides sintéticos tales como bifentrin, así como varios tipos de fungicidas incluyendo dimetomorf, benomil, carbendazim, mancozeb, triazoles tales como hexaconazole y diniconazole, acaricidas tales como propargita. Puede extraerse una lista de tales productos del Pesticide Dictionary (contenido en el Farm Chemicals Handbook) o el British Crop Protection Society: Pesticides Manual.

Adicionalmente, algunos fertilizantes y también principios activos solubles en agua pueden emplear formulaciones dispersables en agua, bien sea por adición de vehículos inertes bien sea por conveniencia para la manipulación o para ayudar a una liberación controlada de la formulación.

En aplicaciones agrícolas se emplea una amplia variedad de otros materiales insolubles, incluyendo material de relleno y vehículos, por ejemplo aunque no limitado a silicatos naturales y sintéticos y minerales de silicatos, óxidos e hidróxidos minerales y también materiales orgánicos naturales y derivados sintéticamente. Tales materiales pueden ser añadidos como vehículos porosos, como agentes inhibidores de humedad, para ayudar en las propiedades enlazantes o de aglomeración de una formulación o simplemente para llenar una formulación hasta un peso conveniente. Ejem-

# ES 2 320 185 T3

plos de tales rellenos pueden incluir silicatos naturales tales como tierras diatomaceas, silicas precipitadas sintéticas, arcillas tales como caolin, atapulgitas y bentonitas, zeolitas, dióxido de titanio, óxidos e hidróxidos de hierro, óxidos e hidróxidos de aluminio o materiales orgánicos tales como bagazo, carbonilla o polímeros orgánicos sintéticos. Estos otros materiales insolubles pueden ser dispersados fácilmente de acuerdo con la presente invención.

5 Un agente adicional empleado convencionalmente en las formulaciones mencionadas arriba, en combinación con los dispersantes usados es un agente surfactante humectante. El papel del agente humectante en el caso de las formulaciones CS es ayudar a la remoción del aire de las superficies de la partícula durante la fabricación y ayudar a la dilución en agua. En el caso de las formulaciones PH, el papel del humectante puede ser ayudar a la penetración de los sólidos dentro del agua, mientras que en el caso de las formulaciones GA puede ser ayudar a la penetración de los gránulos dentro del agua y ayudar a la desintegración de los gránulos, de vuelta hasta el tamaño primario de partícula. En algunos casos, el dispersante puede funcionar en sí mismo como un agente humectante adecuado mientras que en otros el dispersante pueden mostrar un efecto antagonista sobre el humectante. Como una modalidad adicional de la 10 presente invención, puede seleccionarse por lo menos un agente humectante surfactante de entre el grupo consiste de un alquilpolisacárido; derivado de di o mono alquilsulfosuccinato; un surfactante no iónico cargado sobre un vehículo 15 inerte de silicatos; y un surfactante no iónico entregado en la forma de un complejo surfactante de urea.

El paso de la dispersión de la formulación en un medio acuoso puede ser logrado por cualquier medio conveniente 20 que depende de la naturaleza de la formulación. Es deseable que la dispersión de la formulación en una solución acuosa sea conducida bien sea manualmente o con un mínimo de agitación mecánica. La agitación mecánica puede incluir agitación, mezclado, combinación y otros procesos similares.

La suspensión de material insoluble en medio acuoso será empleada típicamente para el tratamiento de un sustrato 25 tal como planta u otro medio agrícola. La aplicación de la suspensión sobre el sustrato puede ser lograda por cualquier medio conveniente, incluyendo atomización y similares. Generalmente, los gránulos son dispersados en agua antes de ser atomizados por el granjero. Los atomizadores de granja pueden ser tan pequeños como un atomizador manual de cargar en la espalda o un atomizador de soporte grande u otros medios convenientes. Algunas veces también se emplea la atomización con aire.

30 Las formulaciones de la presente invención pueden también ser aplicadas directamente el sustrato, antes de la dispersión. La aplicación subsiguiente de lluvia u otro medio acuoso es suficiente para la formulación de la suspensión del material en partículas.

La presente invención es descrita con referencia a las formulaciones PH, GA y CS. En cada caso, las formulaciones 35 suministran una dispersión acuosa estable de partículas hidrofóbicas insolubles finalmente molidas. Las propiedades de estabilidad de la dispersión y con ello la efectividad de la dispersión pueden ser medidas por medio de una prueba de capacidad de suspensión como se describe en la prueba CIPAC MT 15.1. En esta prueba, se compara la fracción del volumen del material suspendido con la fracción que se ha sedimentado debido a la gravedad, después de 30 minutos. Típicamente, un porcentaje reportado de capacidad de suspensión de aproximadamente 80% sería considerado como 40 el de un dispersante efectivo para formulaciones GA y PH, mientras que por encima de 90% sería el esperado para una formulación CS. Otra medida de la estabilidad de la dispersión es el grado en el cual las partículas permanecen no agregadas. Esto también puede ser una propiedad de la distribución homogénea del dispersante en la formulación. El grado en el cual las partículas pueden agregarse es frecuentemente medido por una prueba de retención en tamiz húmedo como se describe en la prueba CIPAC MT 59.3. En esta prueba el sólido dispersado es pasado a través de una 45 serie de finos tamices, y se mide el materialretenido como una fracción de la cantidad total del material dispersado. La formación de tales agregados es un problema mayor observado en las formulaciones GA y en una menor extensión en las formulaciones PH.

Generalmente las formulaciones PH son producidas moliendo el principio activo, bien sea sólo o en combinación 50 con agentes de relleno, dispersantes y/o humectantes surfactantes a un tamaño de partícula adecuado, típicamente en el rango de 5-15  $\mu\text{m}$ . El material molido es entonces combinado en seco con un humectante surfactante, y/o dispersante si es que no está ya presente o con dispersantes adicionales y/o humectantes surfactantes para dar una mezcla homogénea. Se evalúa la humectabilidad de la formulación en polvo de acuerdo con un método tal como CIPAC MT 53.5.1 y la 55 capacidad de suspenderse según CIPAC MT 15.1. Una formulación tendrá deseablemente una humectabilidad inferior a 1 minuto y una capacidad de suspensión superior a 80%. Inferior a 60% sería generalmente considerado inaceptable. Los resultados que podrían ser comercialmente aceptables son determinados bien sea por la autoridad local del registro o por las normas ajustadas por los formuladores mismos.

En el caso de las formulaciones GA puede mezclarse un ingrediente activo adecuadamente molido con o sin otros 60 agentes de relleno, típicamente de tamaño de partícula de 5 a 15  $\mu\text{m}$ , con uno o más humectantes surfactantes y uno o más dispersantes. Típicamente, se añade un exceso de agua para ligar unas a otras las partículas, en aglomerados. Posteriormente, el exceso de agua es reducido hasta un nivel óptimo mediante técnicas adecuadas de secado con aire.

Típicamente, los aglomerados son granulados empleando una de varias técnicas que incluyen la granulación en 65 bandejas, granulación en tambor, granulación de lecho fluido, secado por atomización, técnicas de tableteado o extrusión que son bien conocidas por aquellos expertos en la técnica.

## ES 2 320 185 T3

El humectante y el dispersante pueden ser combinados bien sea en polvo con el ingrediente activo o combinados de modo alternativo como una solución acuosa en el agua empleada para ayudar a la aglomeración. También, pueden molerse juntos el ingrediente activo, los agentes de relleno, el humectante y el dispersante, en una operación antes de la adición de agua.

- 5        Para que una formulación GA sea aceptable, un requerimiento adicional es que los gránulos mencionados deberían dispersarse fácilmente en agua dentro de un corto período de tiempo, de vuelta hasta el tamaño primario de partícula dispersa. Esta propiedad es conocida como dispersabilidad y en la descripción de la presente invención es medida como el tiempo tomado por los gránulos para dispersarse en agua, de vuelta hasta el tamaño primario de partícula, bajo 10 un nivel estándar de agitación. Es deseable un tiempo de dispersión inferior a un minuto, 20 segundos es excelente y 2 minutos es pobre. De modo deseable, los gránulos deberían tener también buena capacidad de suspensión. Típicamente la capacidad de suspensión es probada empleando CIPAC MT 15.1. Por encima de 80% es un resultado deseable, menos de 60% es mirado generalmente como indeseable. En muchos casos cuando se prueban gránulos, se obtiene 15 frecuentemente un denominado resultado de cobertura máxima de superficie. Esto es donde los resultados de la capacidad de suspensión alcanzan un nivel máximo y luego se estabilizan. Generalmente, la adición de más dispersante no mejorará el resultado. Se piensa que este fenómeno es debido a la distribución de tamaño de partícula del material. Usualmente hay un número dado de partículas que tiene un tamaño tal que ellas se sedimentan independientemente 20 del tipo y concentración de dispersante.
- 20      De modo deseable, los gránulos deberían tener baja retención en tamiz húmedo. La retención en tamiz húmedo es probada típicamente empleando CIPAC MT 59.3. Para el tamiz de 150 µm es deseable una retención inferior a 0.1%. Es más deseable inferior a 0.02%. De modo similar, para el tamiz de 53 µm es deseable menos de 0.6%, cualquier cosa inferior a esto es más deseable.
- 25      Otra propiedad deseable de una formulación GA es que los gránulos no deben ser pulverulentos y deben ser resistentes al desgaste. Frecuentemente ésta es una propiedad del método de granulación empleado y del nivel de compactación allí obtenido. Frecuentemente se observa un balance entre las propiedades de dispersabilidad de una formulación GA y el nivel de compactación y resistencia al desgaste. Puede medirse la resistencia al desgaste sometiendo los gránulos a un nivel fijo de agitación y midiendo el nivel de partículas más pequeñas generado, por medio 30 del paso a través de tamices de diferentes tamaños.
- 35      Puede medirse la estabilidad al almacenamiento, almacenando a 50°C y puede ser probado como se mencionó arriba a intervalos de 1 mes y 3 meses para determinar si ha habido algún cambio significativo en cualquiera de las propiedades.
- 40      Preferiblemente, los gránulos deberían mantener estas propiedades durante el almacenamiento. Se ha observado de modo sorprendente que, luego del prolongado almacenamiento las formulaciones sólidas tales como las formulaciones PH y GA que contienen dispersante tales como aquellos descritos aquí, no son tan susceptibles al deterioro en la dispersabilidad y capacidad para suspenderse como las formulaciones de las técnicas anteriores.
- 45      Hemos también encontrado que las formulaciones PH y GA que incorporan los dispersantes descritos aquí, requieren típicamente menos dispersante que las formulaciones PH y GA conocidas en la actualidad.

50      Como una modalidad adicional de la presente invención en el caso de las formulaciones PH y GA, pueden combinar los dispersantes aquí descritos con agentes humectantes surfactantes seleccionados de las clases que incluyen alquilpolisacáridos, sales de dialquil y monoalquilsulfosuccinato, surfactantes no iónicos cargados sobre vehículos porosos de silicato y complejos surfactantes de urea de surfactantes no iónicos. El agente humectante puede estar combinado en tales formulaciones en una relación superior a 1% peso a peso y preferiblemente inferior a 3% peso a peso. De los agentes humectantes de la clase de los alquilpolisacáridos, los más preferidos son alquilpoliglucósidos derivados de la reacción de la glucosa con un alcohol de hidrocarburo primario. Incluso son más preferidos los derivados altamente cristalinos tales como se obtienen de ECOTERIC AS 20 y ECOTERIC AS10 (Huntsman Corporation Australia Pty Ltd). Los más preferidos de la clase de los monoalquilsulfosuccinatos son las sales de sodio y potasio del sulfosuccinato de iso-octilo y n-octilo. Los más preferidos de la clase de los dialquilosulfosuccinatos son las sales de sodio y potasio de sulfosuccinatos de diciclohexilo, diisoctilo y di n-octilo. Los más preferidos de 55 la clase de los surfactantes no iónicos cargados sobre vehículos porosos insolubles de silicatos son los surfactantes etoxilados cargados sobre vehículos tales como TERIC 157 (Huntsman Corporation Australia Pty Ltd). Los agentes humectantes más preferidos de los complejos surfactantes de urea son los productos de adición de urea de surfactantes de etoxilato de alcohol tales como TERWET 7050 (Huntsman Corporation Australia Pty Ltd). Los humectantes descritos aquí muestran buena una estabilidad y dispersabilidad para las formulaciones y tienen la ventaja adicional de mostrar estabilidad en el almacenamiento en combinación con los dispersantes descritos de copolímero. Entre tanto, se ha encontrado mediante comparación que algunos humectantes GA y PH comúnmente empleados tales como sales de alquilnaftaleno sulfonato y sales de lignosulfonato muestran pobre estabilidad al almacenamiento.

60      En el caso de las formulaciones CS en la presente invención, típicamente se añade un ingrediente activo al agua que contiene un dispersante, preferiblemente con un agente humectante surfactante junto con un dispersante convencional no iónico. También puede incluirse un humectante. Se forma una dispersión empleando una mezcla de alto cizallamiento. La dispersión es entonces molida por cualquiera de uno de diferentes métodos de molienda húmeda de modo que el tamaño promedio de partícula del sólido disperso es inferior a 5 µm, más típicamente en el rango de 1

## ES 2 320 185 T3

a 3  $\mu\text{m}$ . El producto resultante es conocido como base de molienda y puede ser modificado con aditivos tales como anticongelantes, espesantes y agentes anti sedimentantes, puede añadirse biocidas y agentes colorantes. Para que una formulación CS sea aceptable, a lo largo del tiempo no debería mostrar un alto grado de espesamiento, sedimentación o crecimiento de agregados. Estas propiedades físicas pueden ser evaluadas mediante observación visual.

5 Generalmente, las CS's requieren buena viscosidad y estabilidad al almacenamiento. La estabilidad al almacenamiento es evaluada normalmente como el grado de asentamiento superior o sinéresis, sedimentación o "arcillado" la cual la tendencia a formar una capa pastosa en el fondo y "desangramiento" que es la tendencia de la dispersión a separarse sin que necesariamente muestre un asentamiento. También es importante la redispersabilidad. Estas pueden  
10 ser también evaluadas visualmente.

15 Para las formulaciones CS, en el caso de los dispersantes descritos aquí son adecuados sólo ciertos copolímeros de dispersante. Cuando son empleados solos, algunos derivados de copolímero dispersante dan a la premezcla una viscosidad pastosa inadecuada para la molienda, de modo que es preferible combinar el dispersante con otro dispersante bien conocido de rápida acción tal como dispersante del tipo copolímero de bloque EO/PO. En tanto no se desea estar limitado por la teoría, parece que el dispersante requiere tiempo para migrar hasta la superficie de las partículas dispersas. En algunos casos los copolímeros dispersantes son empleados haciendo sinergismo con otros dispersantes conocidos.

20 Mientras la presente invención ha sido descrita con referencia a formulaciones agroquímicas, será aparente que las mejoras en dispersabilidad y en capacidad para ser suspendidas, hará la presente invención útil en otras aplicaciones. Ahora la presente invención será descrita en mayor detalle con referencia a los siguientes ejemplos y figuras. Todos los porcentajes citados aquí están dados en peso de la mezcla total a menos que se especifique de otro modo.

### 25 Ejemplo 1

Se preparó una formulación GA de Simacina de 900 g/kg de la siguiente composición:

30 Simacina tec. (98 % p/p)	91.8 % p/p
MORWET EFW (Witco Corp.)	1.5
DISPERSANTE	6.2
Aqua	0.5%

35 El dispersante empleado fue una sal condensada de alquilnaftaleno formaldehído, SCS 2258 (ICI Surfactants). Se prepararon los gránulos mezclando los sólidos con aproximadamente 15% en peso de agua, tal como para dar una premezcla plástica, que luego fue extruida empleando un granulador de extrusión a escala de laboratorio Fuji-Paudal. Los gránulos resultantes fueron de nuevo secados por medio de un secador de lecho fluido hasta un contenido de agua  
40 de aproximadamente 0.5% p/p.

45 Se probó la dispersabilidad del GA resultante registrando en segundos el tiempo requerido para la total desintegración, bajo agitación uniforme. Se probó la capacidad de ser suspendida, de acuerdo con CIPAC MT 15.1 y se midió la retención en tamiz húmedo empleando tamices de 150 micrones y 53 micrones de acuerdo con CIPAC MT 59.3. En la Tabla 1 se registran los resultados.

### Ejemplo 2

50 Se preparó una GA de simacina de 900 g/Kg GA y se probó como se describió en el ejemplo 1, donde el dispersante empleado fue POLYFON H (Westvaco Corp), una sal de lignosulfonato. En la Tabla 1 se registran los resultados.

### Ejemplo 3

55 Se preparó una formulación GA de Simacina de 900 g/kg de la siguiente composición:

Simacina tec. (98% p/p)	91.8 % p/p
ATPLUS G73050	1.5
(ahora vendido bajo la marca comercial TERWET 7050, Huntsman Corporation	
Australia Pty Ltd)	
DISPERSANTE	3.1
Caolín	3.1
Aqua	0.5%

## ES 2 320 185 T3

El dispersante empleado fue la sal sódica de un copolímero alternante de anhídrido maleico y n-octeno de un peso molecular aproximado de 20,000 a 30,000. Los gránulos fueron preparados y probados de la forma descrita en ejemplo 1. Los resultados son mostrados en la Tabla 1.

5 Ejemplo 4

Se preparó una formulación GA de simacina de 900 g/Kg GA y se probó como se describió en el Ejemplo 3, siendo el dispersante la sal sódica de un copolímero de anhídrido maleico y n-deceno. Los resultados son mostrados en la Tabla 1.

10 Ejemplo 5

Se preparó una formulación GA de Simacina de 900 g/Kg GA y se probó como se describió en el Ejemplo 3, siendo el dispersante la sal sódica de un copolímero de anhídrido maleico y diisobutileno de un peso molecular aproximado de 20,000 a 30,000. Los resultados son mostrados en la Tabla 1.

15 Ejemplo 6

Se preparó una formulación GA y se probó como se describió en el Ejemplo 3, siendo el dispersante la sal sódica de SMA 1000 (Atochem Inc) la cual es un copolímero en relación molar 1:1 de estireno y anhídrido maleico. Los resultados son mostrados en la Tabla 1.

20 Ejemplo 7

25 Se preparó y probó una formulación GA como se describe en el ejemplo 3, siendo el dispersante la sal sódica de SMA 3000 (Atochem Inc) la cual es un copolímero en una relación molar 3:1 de estireno y anhídrido maleico. Los resultados son mostrados en la Tabla 1.

30 Ejemplo 8

35 Se preparó y probó una formulación GA como se describe en el ejemplo 3, siendo el dispersante la sal sódica de resina GANTREZ AN 119 (Rhodia Inc) la cual es un copolímero de metilviniléter y anhídrido maleico. Los resultados son mostrados en la Tabla 1.

35 Ejemplo 9

Se preparó una formulación GA de Simacina de 900 g/kg de la siguiente composición:

40	Simacina tech. (98 % p/p)	91.8 % p/p
	ATPLUS G73050	1.5
(ahora vendido bajo la marca comercial TERWET 7050, Huntsman Corporation		
45	Australia Pty Ltd)	
	DISPERSANTE	3.1
	Caolín	3.1
	Agua	0.5%

50 El dispersante empleado fue la sal sódica de un copolímero de n-octeno y anhídrido maleico, al que se le formó un derivado mediante reacción con morfolina para dar un derivado de morfolinamida. Los gránulos fueron preparados y probados de la forma descrita en el ejemplo 1. Los resultados son mostrados en la Tabla 2.

55 Ejemplo 10

Se preparó y probó una formulación GA de Simacina de 900 g/kg de la forma descrita en el ejemplo 9 siendo el dispersante la sal sódica del derivado de morfolinamida de un copolímero de n-deceno y anhídrido maleico. Los resultados son mostrados en la Tabla 2.

60 Ejemplo 11

65 Se preparó y probó una formulación GA de Simacina de 900 g/kg de la forma descrita en el ejemplo 9 siendo el dispersante la sal sódica del derivado de morfolinamida de SMA 1000 (Atochem Inc), un copolímero de una relación molar 1:1 de estireno y anhídrido maleico. Los resultados son mostrados en la Tabla 2.

# ES 2 320 185 T3

## Ejemplo 12

Se preparó y probó una formulación GA de Simacina de 900 g/kg de la forma descrita en el ejemplo 9 siendo el dispersante la sal sódica del derivado de morfolinamida de SMA 3000 (Atochem Inc), un copolímero de una relación molar 3:1 de estireno y anhídrido maleico. Los resultados son mostrados en la Tabla 2.

## Ejemplo 13

Se preparó y probó una formulación GA de Simacina de 900 g/kg de la forma descrita en el ejemplo 9 siendo el dispersante la sal sódica del derivado aromático sulfonado de SMA 1000 (Atochem Inc), un copolímero de una relación molar 1:1 de estireno y anhídrido maleico. Los resultados son mostrados en la Tabla 2.

## Ejemplo 14

Se preparó y probó una formulación GA de Simacina de 900 g/kg de la forma descrita en el ejemplo 9 siendo el dispersante la sal sódica del copolímero de alfametilestireno y anhídrido maleico, que se transformó en derivado con amoníaco para dar la correspondiente monoamida. Los resultados son mostrados en la Tabla 2.

## Ejemplo 15

Se preparó y probó una formulación GA de Simacina de 900 g/kg de la forma descrita en el ejemplo 9 siendo el dispersante la sal sódica del copolímero de alfametilestireno y anhídrido maleico transformado en derivado con etanolamina para dar la correspondiente etanolamida. Los resultados son mostrados en la Tabla 2.

## Ejemplo 16

Se preparó y probó una formulación GA de Simacina de 900 g/kg de la forma descrita en el ejemplo 9 siendo el dispersante la sal sódica del copolímero de alfametilestireno y anhídrido maleico transformado en derivado con n-butilamina para ganar la correspondiente n-butilamida.

Los resultados son mostrados en la Tabla 2.

## Ejemplo 17

Se preparó y probó una formulación GA de Simacina de 900 g/kg de la forma descrita en el ejemplo 9 siendo el dispersante la sal sódica del copolímero de alfametilestireno y anhídrido maleico transformado en derivado con morfolina para ganar la correspondiente morfolinamida. Los resultados son mostrados en la Tabla 2.

## Ejemplo 18

Se preparó y probó una formulación GA de Simacina de 900 g/kg de la forma descrita en el ejemplo 9 siendo el dispersante la sal sódica del copolímero de diciclopentadieno y anhídrido maleico transformado en derivado con morfolina para dar la correspondiente amida. Los resultados son mostrados en la Tabla 2.

## Ejemplo 19

Se preparó y probó una formulación GA de Simacina de 900 g/kg de la forma descrita en el ejemplo 9 siendo el dispersante un derivado sulfonado de la sal sódica del copolímero de diciclopentadieno y anhídrido maleico. Los resultados son mostrados en la Tabla 2.

## Ejemplo 20

Se preparó y probó una formulación GA de Simacina de 900 g/kg de la forma descrita en el ejemplo 9 siendo el dispersante un derivado sulfonado de la sal sódica del copolímero de dimetildiciclopentadieno y anhídrido maleico. Los resultados son mostrados en la Tabla 2.

## Ejemplo 21

Se preparó y probó una formulación GA de Simacina de 900 g/kg de la forma descrita en el ejemplo 9 siendo el dispersante la sal sódica del copolímero de dimetildiciclopentadieno y anhídrido maleico transformado en derivado con morfolina para dar la correspondiente morfolinamida. Los resultados son mostrados en la Tabla 2.

## Ejemplo 22

Se preparó y probó una formulación GA de Simacina de 900 g/kg de la forma descrita en el ejemplo 9 siendo el dispersante la sal sódica del derivado de morfolinamida de Gantrez AN119 (Rhodia Corp.), un copolímero de metilviniléter y anhídrido maleico. Los resultados son mostrados en la Tabla 2.

# ES 2 320 185 T3

## Ejemplo 23

Se preparó y probó una formulación GA de Simicina de 900 g/kg de la forma descrita en el ejemplo 9 siendo el dispersante la sal sódica del derivado de ciclohexilamina de Gantrez AN119 (Rhodia Corp), un copolímero de metilviniléter y anhídrido maleico. Los resultados son mostrados en la Tabla 2.

## Ejemplo 24

### (Comparativo)

10

Se preparó una formulación CS de Atrazina de 900 g/Kg de la siguiente composición:

	Atrazina tec. 97% p/p	51.5 % p/v
15	Monoetilenglicol	4.0
	DISPERSANTE	4
	Antiespumante de silicona	0.2
20	Rhodopol 23 (Rhodia Inc.)	0.2
	Proxel GXL 20 (Zeneca plc)	0.1
25	Agua	55.0

El dispersante empleado fue la sal sódica de un copolímero sulfonado de diciclopentadieno y anhídrido maleico. La CS fue preparada disolviendo el monoetilenglicol, ATLOX 4896A y el DISPERSANTE en 85% del agua y añadiendo la atrazina tec., y el antiespumante con vigorosa mezcla hasta formar una pasta de premezcla ó base de molienda. Luego la premezcla es molida empleando un molino de esferas Dynomill de laboratorio para dar una adecuada distribución de tamaño de partícula de >98% de las partículas por debajo de 5 micrones. La base de molienda así obtenida fue combinada con Proxel GXL 20 (Zeneca plc) y Rhodopol 23 (Rhodia Inc.) en una premezcla y luego llevada hasta el volumen deseado con el agua remanente y mezclada hasta una mezcla homogénea. La CS así obtenida era de una viscosidad útil y se encontró que era estable al almacenamiento después de mantenerla a 2 grados C y 50 grados C por un mes, con mínima sinéresis y espesamiento y sin que se observara formación de arcilla, sedimentación o agregados.

TABLA 1

Resultados WDG de la técnica existente													
Ejemplo No.	Dispersabilidad (segundos)			Capacidad de ser suspendida (%)			Retención en tamiz húmedo (%)						
							15 µm			30 µm			
	T <sub>0</sub>	T <sub>1</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>0</sub>	T <sub>1</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>0</sub>	T <sub>1</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>0</sub>	T <sub>1</sub>	T <sub>3</sub>	
1	52	46	44	82	63	69	0.087	0.41	2.2	0.033	1.53	1.70	
2	58	45	46	80	68	70	0.029	1.09	0.92	0.486	4.10	4.70	
3	36	-	-	39	-	-	-	-	-	-	-	-	
4	33	-	-	59	-	-	0.002	-	-	0.042	-	-	
5	60	54	50	72	78	71	0.02	0.02	0.016	0.15	0.21	0.28	
6	55	-	-	31	-	-	0.027	-	-	0.095	-	-	
7	> 280	-	-	< 10	-	-	-	-	-	-	-	-	
8	53	-	-	48	-	-	0.002	-	-	0.085	-	-	
T <sub>0</sub> resultados iniciales													
T <sub>1</sub> después de 1 mes de almacenamiento a 50 °C													
T <sub>3</sub> después de 3 meses de almacenamiento a 50 °C													

## ES 2 320 185 T3

TABLA 2

Formulaciones GA empleando dispersantes de la segunda modalidad									
Ejemplo No.	Dispersabilidad		Capacidad de ser suspendida		Retención en tamiz húmedo (%)				
	T <sub>0</sub>	T <sub>1</sub>	T <sub>0</sub>	T <sub>1</sub>	T <sub>0</sub>	T <sub>1</sub>	T <sub>0</sub>	T <sub>1</sub>	
9	71	45	87	82	0.10	0.10	0.068	0.21	
10	95	85	75	68	0.005	0.001	0.042	0.051	
11	67	62	85	83	0.005	0.002	0.060	0.118	
12	28	26	84	88	0.001	0.005	0.039	0.052	
13	58	56	85	83	0.038	0.068	0.195	0.140	
14	68	68	83	83	0.001	0.004	0.051	0.054	
15	10	-	70	-	0.05	-	2.79	-	
16	68	40	81	77	0.005	0.012	0.044	0.092	
17	53	120	86	81	0.005	0.21	0.065	0.13	
18	40	32	87	85	0.004	0.007	0.051	0.313	
19	26	33	86	86	0.001	0.001	0.045	0.053	
20	57	44	85	86	0.002	0.008	0.064	0.199	
22	57	36	87	72	0.02	0.55	0.06	5.64	
23	69	95	86	83	0.033	0.033	0.144	0.88	
21	32	30	87	87	0.001	0.005	0.054	0.048	
T <sub>0</sub> Resultados iniciales		* Datos aún no disponibles							
T <sub>1</sub> después de 1 mes de almacenamiento a 50 °C - Prueba descontinuada									

35

40

45

50

55

60

65

**REIVINDICACIONES**

1. Una formulación granular agrícola dispersable en agua que incluye

5 (i) por lo menos un material sólido insoluble finamente dividido, y

(ii) por lo menos un dispersante que incluye un copolímero soluble en agua, donde dicho copolímero incluye un residuo de un primer comonómero y un residuo de un segundo comonómero, donde por lo menos uno de dicho primer comonómero y segundo comonómero es sustituido;

10 donde dicho primer comonómero es un oxiácido o anhídrido  $\alpha$ - $\beta$  insaturado, y los sustituyentes son por ello seleccionados de entre el grupo que consiste de ésteres, amidas, tioésteres y grupos funcionales derivados de la reacción con reactivos nucleofílicos; y

15 donde dicho segundo comonómero es una olefina, que tiene por lo menos un doble enlace polimerizable y los sustituyentes son por ello seleccionados de entre el grupo que consiste de epóxidos, ésteres, amidas y grupos aromáticos y heteroaromáticos que penden, donde los grupos aromáticos y heteroaromáticos que penden pueden estar opcionalmente sustituidos por sustituyentes seleccionados de entre el grupo consiste en nitratos, fosfatos y otros sustituyentes no sulfonados derivados de la reacción con agentes electrofílicos;

20 sólo si el copolímero no es un copolímero de estireno-anhídrido maleico.

25 2. Una formulación granular agrícola dispersable en agua de acuerdo con la reivindicación 1 donde el primer comonómero es seleccionado de entre el grupo que consiste en ácido fumárico, ácido y anhídridos maleico, y los ésteres, amidas e imidas derivados de ellos, ácido y anhídrido itacónico y los correspondientes ésteres, amidas e imidas derivados de ellos, ácidos acrílico y metacrílico, ésteres y amidas, ácido vinilfosfónico y los correspondientes ésteres y amidas derivados de él y ácido etilensulfónico y los ésteres y amidas derivados de él.

30 3. Una formulación granular agrícola dispersable en agua de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, donde el segundo comonómero es un monómero alicíclico que tiene un doble enlace exo-cíclico polimerizable.

4. Una formulación granular agrícola dispersable en agua de acuerdo con la reivindicación 3 donde el monómero alicíclico es seleccionado de entre  $\beta$ -pineno, 5-etiliden-2-norborneno, metilenciclohexano y metilenciclopentano.

35 5. Una formulación granular agrícola dispersable en agua de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 donde el segundo comonómero es un monómero alicíclico que tiene un doble enlace endo-cíclico polimerizable.

6. Una formulación granular agrícola dispersable en agua de acuerdo con la reivindicación 5 donde el monómero alicíclico es seleccionado de entre diciclopentadieno y dimetilciclopentadieno.

7. Una formulación granular agrícola dispersable en agua de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 donde el segundo comonómero es una  $\alpha$ -olefina que tiene por lo menos un grupo sustituyente cíclico.

45 8. Una formulación granular agrícola dispersable en agua de acuerdo con la reivindicación 7 donde el grupo cíclico es seleccionado de entre benceno, benceno sustituido, ciclopentano y ciclohexano.

9. Una formulación granular agrícola dispersable en agua de acuerdo con la reivindicación 7 donde la  $\alpha$ -olefina que tiene por lo menos un sustituyente cíclico es seleccionada de entre limoneno, vinil ciclohexanos, vinilciclohexenos, 50 vinilpiridinas, viniltiofenos, vinilnaftalenos, vinilfuranos, vinilpiranos y vinilpirrolidonas.

10. Una formulación granular agrícola dispersable en agua de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, donde el segundo comonómero es una  $\alpha$ -olefina que tiene un grupo alquilo.

55 11. Una formulación granular agrícola dispersable en agua de acuerdo con la reivindicación 10 donde la  $\alpha$ -olefina que tiene un grupo alquilo es seleccionada de entre diisobutileno, isobutileno, n-octeno, n-deceno, alilglicidiléter o vinilisobutiléter.

12. Una formulación granular agrícola dispersable en agua de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 60 11 donde el dispersante es una sal agrícolamente aceptable del copolímero y donde la sal incluye iones sodio, potasio y/o amonio.

13. Una formulación granular agrícola dispersable en agua de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 donde el copolímero está en la forma de ácido libre.

65 14. Una formulación granular agrícola dispersable en agua de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 donde la formulación además incluye un agente humectante surfactante.

# ES 2 320 185 T3

15. Una formulación granular agrícola dispersable en agua de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 donde el material insoluble finamente dividido es seleccionado de entre herbicidas, insecticidas, fungicidas, biocidas, molusquicidas, algicidas, reguladores de crecimiento de plantas, antihelmínticos, rodenticidas, nematocidas, acaricidas, amebicidas, protozoocidas, aseguradores de cosecha y adyuvantes.

5 16. Una formulación granular agrícola dispensable en agua de acuerdo con la reivindicación 15 donde el material insoluble finamente dividido es seleccionado de entre triazina, herbicidas, herbicidas de urea, herbicidas de sulfonil urea, herbicidas de sulfonalida, insecticidas de organofosfato, insecticidas de carbamato, piretroides sintéticos, fungicidas, triazoles y acaricidas.

10 17. Una formulación granular agrícola dispersable en agua de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 donde el copolímero soluble en agua es seleccionado de entre el grupo al consiste de:

15 derivado de morfolinamida de copolímero de n-octeno y anhídrido maleico,

derivado de morfolinaamida de copolímero de estireno y anhídrido maleico,

20 derivado de monoamida de copolímero de alfametilestireno y anhídrido maleico,

derivado de etanolamida de copolímero de alfametilestireno y anhídrido maleico,

25 derivado de n-butilamida de copolímero de alfametilestireno y anhídrido maleico,

derivado de morfolinamida de copolímero de alfametilestireno y anhídrido maleico,

30 derivado de morfolinamida de copolímero de diciclopentadieno y anhídrido maleico,

derivado de morfolinamida de copolímero de dimetildiciclopentadieno y anhídrido maleico,

35 derivado de morfolinamida de copolímero de metilvinileter y anhídrido maleico,

derivado de ciclohexilamida de copolímero de metilvinileter y anhídrido maleico.

18. Un método para dispersar un material sólido insoluble en una solución acuosa que incluye los siguientes pasos:

35 (i) suministro de una formulación agrícola granular dispersable en agua de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17

40 (ii) dispersar dicha formulación en un medio acuoso.

19. Un método para tratar un sustrato con un material sólido insoluble, que incluye los siguientes pasos:

45 (i) preparación de una formulación agrícola granular dispersable en agua de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17;

(ii) dispersar dicha formulación en un medio acuoso; y

(iii) aplicación de la formulación dispersa a dicho sustrato.

50

55

60

65