

CASTELLANOS & CO.
ABOGADOS
Calle 94 A No. 7 A - 09
Bogotá, D.C., COLOMBIA

104
104

Señora

Jefe de la División de Nuevas Creaciones

Superintendencia de Industria y Comercio

Ministerio de Desarrollo Económico

E. S. D.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 05-111062- -00006-0000

Fecha: 2009-04-14 14:49:50 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 329 CTOINFORMACION Folios: 2

Ref.: Expediente No. 05.111.062

Solicitud de Patente de Invención para: **COMPOSICION AGROQUIMICA EN
SUSPENSION ACUOSA**

Solicitante: KUMIAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.

MEMORIAL DE COMPLEMENTO

MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO, mayor de edad, identificada y domiciliada como aparece al pie de mi firma, atentamente me permito dar alcance al memorial No. 05-111062-00005-0000 presentado el día 27 de febrero de 2009 en respuesta al oficio No. 13296 notificado por fijación en lista el 17 de octubre de 2008 correspondiente al examen de fondo, en los siguientes términos:

En el aparte de nivel inventivo segundo párrafo, línea 6 del memorial de respuesta, la palabra correcta es cantidad y no actividad como erróneamente se indicó así:

"Por su parte, el documento D2 (equivalente a JP 59-205305 descrito en la descripción) sugiere suspensiones acuosas de sales de sulfonilurea caracterizadas porque el pH se ajusta en el rango de 6 a 10 mediante adición de un ácido carboxílico en el rango de 10-40 % en la fase acuosa de la composición. Sin embargo, la gravedad específica de la formulación se incrementa cerca del 30 % debido a la adición del ácido carboxílico a elevada concentración resultando en que la actividad de ingrediente agroquímicamente activo que es rociado se vuelve mayor que la cantidad predeterminada de dicho ingrediente activo ocasionando problemas de impacto ambiental. Adicionalmente, es difícil ajustar el pH de una composición de sulfonilurea ya que la sulfonilurea en si es inestable en agua".

United States Patent [19]
Hyson

[11] **Patent Number:** 4,936,900
[45] **Date of Patent:** Jun. 26, 1990

[54] **STABILIZED AQUEOUS FORMULATIONS
OF SULFONYLUREA SALTS**

[75] **Inventor:** Archibald M. Hyson, Landenberg,
Pa.

[73] **Assignee:** E. I. du Pont de Nemours and
Company, Wilmington, Del.

[21] **Appl. No.:** 1,336

[22] **Filed:** Jan. 7, 1987

Related U.S. Application Data

[63] Continuation of Ser. No. 581,118, Feb. 24, 1984, abandoned, which is a continuation-in-part of Ser. No. 482,025, Apr. 4, 1983, abandoned.

[51] **Int. Cl.³** A01N 43/66; A01N 43/54;
A01N 25/02; A01N 25/22

[52] **U.S. Cl.** 71/90; 71/92;
71/93; 71/DIG. 1

[58] **Field of Search** 71/DIG. 1, 65, 81, 82,
71/90, 92, 93, 98, 113

[56] **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

3,031,290 4/1962 Senior 71/65
3,152,879 10/1964 Yale, Jr. 71/65
4,394,506 7/1983 Levitz 544/321
4,552,582 11/1985 Kruger 71/73

OTHER PUBLICATIONS

Japn. Kokai, 7850-327, Chem. Abst., vol. 89, (1978),
101930w and Index Entry, p. 496, 10th Coll. Index.

Primary Examiner—Glennon H. Hollrah

Assistant Examiner—K. Konstas

Attorney, Agent, or Firm—Samuel S. Blight

[57] **ABSTRACT**

This invention relates to stabilized aqueous compositions consisting essentially of a sulfonylurea or its agriculturally suitable salt with a salt of a carboxylic or an inorganic acid, or with mixtures of such carboxylic or inorganic acid salts, provided that the solubility of carboxylic or inorganic acid salts at 5° C. and a pH of about 6-10 is greater than or equal to 3% and further provided that the pH of a 0.1 molar solution of the carboxylic or inorganic acid salt is between 6 and 10.

25 Claims, No Drawings

STABILIZED AQUEOUS FORMULATIONS OF SULFONYLUREA SALTS

This is a continuation of application Ser. No. 581,118 filed Feb. 24, 1984, which, in turn, is a continuation-in-part of application Ser. No. 482,025, filed Apr. 4, 1983, both now abandoned.

BACKGROUND OF THE INVENTION

This invention relates to stabilized aqueous compositions consisting essentially of a sulfonylurea or its agriculturally suitable salt with an effective amount of a salt of a carboxylic or an inorganic acid, or with mixtures of such carboxylic or inorganic acid salts, provided that the solubility of carboxylic or inorganic acid salts at 5° C. and a pH of about 6-10 is greater than or equal to 3% and further provided that the pH of a 0.1 molar solution of the carboxylic or inorganic acid salt is between 6 and 10.

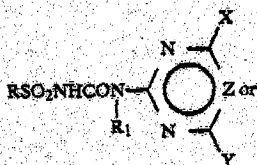
Sulfonylureas, are known in the literature. For instance, U.S. Pat. Nos. 4,127,405 and 4,169,719 teach herbicidal sulfonylureas. The aqueous suspension formulations of these herbicides are stabilized by the technique of the instant invention.

The above-mentioned patents and others disclose sulfonylureas which are highly effective as herbicides. There is however, a need to store agriculturally suitable formulations of such sulfonylureas for long periods of time after they are produced. Maintaining the stability of formulations of such herbicides is extremely important since an unstable formulation will be considerably less effective when utilized. That is to say, the active ingredient must be maintained intact in the formulation if herbicidal effect is to be maximized.

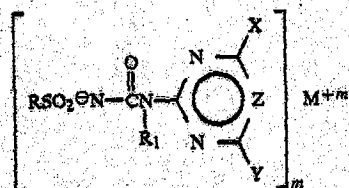
According to the instant invention, a formulation has been discovered, described below, which serves to maintain the stability of sulfonylurea herbicides.

SUMMARY OF THE INVENTION

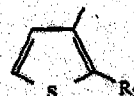
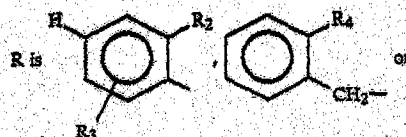
This invention relates to a stabilized aqueous suspension composition consisting essentially of a compound of Formula I or its agriculturally suitable of Formula II with an effective amount of a salt of a carboxylic or an inorganic acid, or with mixtures of such carboxylic or inorganic acid salts, provided that the solubility of carboxylic or inorganic acid salts at 5° C. and at pH 6-10 is greater than or equal 3% and further provided that the pH of a 0.1 molar aqueous solution of the carboxylic or inorganic acid salt is between 6 and 10. All parts are by weight unless otherwise indicated.



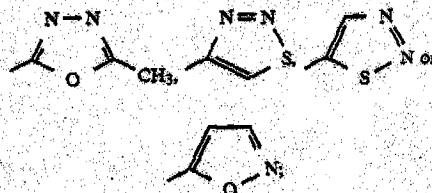
-continued



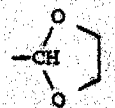
The concentration of the carboxylic or inorganic acid salt or salts in the composition is between 3% and the salt saturation limit of the aqueous solution. The values for the substituents are as follows:



R₁ is H or CH₃;
R₂ is F, Cl, Br, C₁-C₄ alkyl, SO₂NR₆R₇, S(O)_nR₈, SO₂NCH₃(OCH₃), CO₂R₉, OSO₂R₁₀, OR₁₁, NO₂.



R₃ is H, F, Cl, Br, CH₃, OCH₃ or CF₃;
R₄ is Cl, NO₂ or CO₂R₁₀;
R₅ is Cl, Br, SO₂NR₆R₇, S(O)_nR₁₀ or CO₂R₁₀;
R₆ and R₇ are independently C₁-C₃ alkyl;
R₈ is C₁-C₃ alkyl or C₁-C₃ alkyl substituted by 1-5 atoms of F, Cl or Br;
R₉ is C₁-C₄ alkyl, CH₂CH₂OCH₃, CH₂CH₂Cl or CH₂CH=CH₂;
R₁₀ is C₁-C₃ alkyl;
R₁₁ is C₁-C₄ alkyl, CH₂CH=CH₂, CH₂C=CH₂, or C₁-C₃ alkyl substituted with 1-5 atoms of F, Cl or Br;
n is 0 or 2;
Z is CH or N;
X is CH₃, OCH₃, Cl or OCHF₂;
Y is CH₃, OCH₃, CH(OCH₃)₂, OCHF₂ or



and

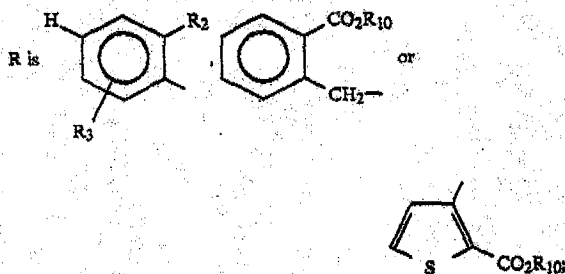
M⁺m is an agriculturally suitable cation; and
m is 1, 2, or 3;
provided that when X is Cl then Z is CH and Y is OCH₃ or OCF₂H.

The compositions of this invention may contain more than one compound of Formula I or more than one compound of Formula II. In addition, the compositions may contain compounds of both Formula I and Formula II, simultaneously. The compositions of this invention may also optionally contain other herbicides.

Preferred for reasons of their greater stability and/or their more favorable physical properties are:

(1) Compositions of the Generic Scope consisting of a compound of Formula I or a compound of Formula II wherein M is an ammonium, substituted ammonium or alkali metal ion and the counter ion of the carboxylic or inorganic acid salt is an ammonium, substituted ammonium or alkali metal ion.

(2) Compositions of the Preferred 1 wherein



R₁ is H;
R₂ is Cl, CH₃, SO₂N(CH₃)₂, S(O)_nR₈, CO₂R₉, OSO₂R₁₀, OR₁₁ or NO₂;
R₃ is H, Cl, CH₃, OCH₃ or CF₃;
R₄ is C₁-C₃ alkyl, CF₃, CF₂H or CF₂CF₂H;
R₉ is C₁-C₄ alkyl; and
R₁₁ is C₁-C₄ alkyl, CF₃, CF₂H or CF₂CF₂H.

(3) Compositions of the Preferred 2 wherein the compound is an agriculturally suitable salt of Formula II.

(4) Compositions of the Preferred 3 wherein the cation of the compound of Formula II and the cation of the carboxylic or inorganic acid salt are identical.

(5) Compositions of the Generic Scope wherein the concentration of the carboxylic or inorganic acid salt or salts is greater than 10% and less than 40% or the salt saturation limit of the solution.

(6) Compositions of the Preferred 1 wherein the concentration of the carboxylic or inorganic acid salt or salts is greater than 10% and less than 40% or the salt saturation limit of the solution.

(7) Compositions of the Preferred 2 wherein the concentration of the carboxylic or inorganic acid salt or salts is greater than 10% and less than 40% or the salt saturation limit of the solution.

(8) Compositions of the Preferred 3 wherein the concentration of the carboxylic or inorganic acid salt or salts is greater than 10% and less than 40% or the salt saturation limit of the solution.

(9) Compositions of the Preferred 4 wherein the concentration of the carboxylic or inorganic acid salt or salts is greater than 10% and less than 40% of the salt saturation limit of the solution.

(10) Compositions of the Generic Scope wherein the salt or salts are selected from C₁-C₃ carboxylic acids and inorganic acid salts.

(11) Compositions of the Preferred 1 wherein the salt or salts are selected from C₁-C₃ carboxylic acids and inorganic acid salts.

(12) Compositions of the Preferred 2 wherein the salt or salts are selected from C₁-C₃ carboxylic acids and inorganic acid salts.

(13) Compositions of the Preferred 3 wherein the salt or salts are selected from C₁-C₃ carboxylic acids and inorganic acid salts.

(14) Compositions of the Preferred 4 wherein the salt or salts are selected from C₁-C₃ carboxylic acids and inorganic acid salts.

Specifically preferred for reasons of their greatest stability and/or greatest utility are compositions containing compounds of Formula II selected from the agriculturally suitable salts of:

2-[[4-chloro-6-methoxypyrimidin-2-yl]aminocarbonyl-aminosulfonyl]benzoic acid, ethyl ester;
2-[[4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl]aminocarbonyl]aminosulfonyl]benzoic acid, methyl ester;
2-[[4,6-dimethylpyrimidin-2-yl]aminocarbonyl-aminosulfonyl]benzoic acid, methyl ester;
2-chloro-N-[[4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl]aminocarbonyl]benzenesulfonamide;
2-[[4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl]aminocarbonyl-aminosulfonylmethyl]benzoic acid, methyl ester;
3-[[4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl]aminocarbonyl]aminosulfonyl]-2-thiophenecarboxylic acid methyl ester;
N-[[4,6-dimethylpyrimidin-2-yl]aminocarbonyl]-2-hydroxybenzenesulfonamide, ethanesulfonate;

and compositions containing carboxylic or inorganic acid salts selected from:

diammonium hydrogen phosphate;

ammonium acetate;

lithium acetate;

sodium acetate;

potassium acetate; or

sodium thiocyanate;

and compositions containing:

the ammonium salt of 2-chloro-N-[[4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl]aminocarbonyl]benzenesulfonamide and diammonium hydrogen phosphate.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

This invention relates to stable and readily dispersible concentrated liquid suspensions of compounds of Formula I or their agriculturally suitable salts of Formula II in aqueous salt solutions. Compounds of Formula I are useful herbicides and their preparation is known in the art. See, for example, U.S. Pat. Nos. 4,127,405 and 4,169,719. Agriculturally suitable salts of Formula II are also useful herbicides and can be prepared by a number of ways known to the art. For example, metal salts can be made by treating the compounds of Formula I with a solution of an alkali metal salt having a sufficiently basic anion (e.g., hydroxide, alkoxide carbonate or hydride). Ammonium and substituted ammonium salts can be made by similar techniques.

Salts of Formula II can also be prepared by exchange of one cation for another. Cationic exchange can be effected by direct treatment of an aqueous solution of a salt of Formula II (e.g., alkali metal or ammonium salt) with a solution containing the cation to be exchanged. This method is most effective when the desired salt containing the exchanged cation is insoluble in water and can be separated by filtration.

Exchange may also be effected by passing an aqueous solution of a salt of Formula II (e.g., an alkali metal or ammonium salt) through a column packed with a cation

exchange resin containing the cation to be exchanged. In this method, the cation of the resin is exchanged for that of the original salt and the desired product is eluted from the column. This method is particularly useful when the desired salt is watersoluble.

Liquid concentrates are desirable because of the ease with which they can be measured, poured, handled or diluted in preparing aqueous slurries for spraying. Some of the compounds of Formula I and salts of Formula II do not have high solubility in water or other inexpensive solvents and moreover they are chemically unstable over long periods of time in many of these solvents. When dissolved in water alone, either partially or completely, hydrolysis and/or crystal growth can occur in storage so that stable solutions or suspensions cannot be formulated.

It has been found that stabilized aqueous suspensions of compounds of Formula I or salts of Formula II can be prepared when the aqueous suspending medium contains ammonium, substituted ammonium or alkali metal salts of a carboxylic acid or an inorganic acid or mixtures of such salts provided that the solubility of those salts at pH 6-10 is greater than or equal to 3% at 5° C. and further provided that the pH of a 0.1 molar aqueous solution of the carboxylic or inorganic acid salt is between 6 and 10.

The stabilization which is achieved with these compositions is evident in several ways. First, the chemical stability of the compounds of Formula I or the salts of Formula II in an aqueous suspension is markedly improved which allows formulation of such a suspension that is relatively stable in storage. Second, crystal growth of active ingredient is reduced and a controlled degree of flocculation is imparted to the particles of active herbicide which prevents formation of a hard-to-resuspend cake during storage. Third, the density of the suspending medium may be up to 30% higher than that of water which reduces the settling tendency of the suspended particles. Fourth, the dissolved salts act as an antifreeze which maintains the fluidity of the compositions at temperatures down to -6° C. and below.

Another advantage of these compositions is that, although the compounds of Formula I and the salts of Formula II are relatively insoluble in the suspending medium, when diluted with water in the spray tank they quickly and completely dissolve at the more dilute spray concentrations, provided the pH of the spray solution is about 7.0 or above.

The salts which are preferred in the aqueous medium are ammonium, substituted ammonium or alkali metal salts of a carboxylic or an inorganic acid which are soluble in water at 3% or more at 5° C. The useful concentration range is from 3% to the saturation point at 5° C. The preferred salts of the invention will further possess a pH between 6 and 10 for a 0.1 molar aqueous solution. Examples of these salts are diammonium hydrogen phosphate, ammonium acetate, lithium acetate, sodium thiocyanate, sodium acetate, potassium acetate, or compatible mixtures of these. Diammonium hydrogen phosphate and sodium acetate are preferred for compositions containing the ammonium and sodium salts, respectively, of the salts of Formula II. The useful pH range of these compositions is 6-10 although 7-9 is preferred. In most cases, the salts described above will automatically produce a formulation with the desired pH. The anion of the carboxylic or inorganic acid salt may act as an acid acceptor and generate, in situ, the salt of Formula II from its corresponding conjugate acid.

Utilizing this principle, one may prepare these compositions of the salts of Formula II directly from the conjugate acids of Formula I. If a higher or lower pH is desired, a small amount of acid or base can be added to the formulation. For example, with diammonium hydrogen phosphate, the pH can be lowered by addition of phosphoric acid or ammonium dihydrogen phosphate. The pH may be raised with ammonium hydroxide. The base or acid may have the same anion or cation as the salt but this is not a requirement.

The formulations of this invention contain about 1 to 50% (preferably 10 to 40%) of the compounds of Formula I or the salts of Formula II suspended in an aqueous solution which contains from 3% to the salt saturation amounts of an agriculturally suitable salt of a carboxylic or an inorganic acid or mixtures thereof as described above. Preferred concentrations of these carboxylic or inorganic acid salts are in the range of about 10-40% in the aqueous phase. The formulation may also contain about 0.1% to 20% of surfactants. Higher ratios of surfactant to active ingredient are sometimes desirable and can be achieved by incorporation into the formulation or by tank mixing.

Among the surfactants used in these compositions are common wetting and dispersing agents such as trimethylol polyethylene glycol ether, sodium alkyl naphthalenesulfonates, sodium alkylbenzenesulfonates, sodium dioctyl sulfosuccinate, sodium dodecyl sulfate, the ammonium and sodium salts of lignosulfonic acid and formaldehyde condensates of naphthalenesulfonic acid. More specific examples are sodium ligninsulfonate and ammonium ligninsulfonate.

Optionally, the formulations may also contain about 0.01-5.0% of thickening or suspending agents such as sodium carboxymethyl cellulose, polysaccharide gums, natural and refined smectite type clays and synthetic silicas.

The compositions of this invention may contain more than one compound of Formula I or more than one compound of Formula II. In addition, the compositions may contain compounds of both Formula I and Formula II, simultaneously. The compositions of this invention may also optionally contain other herbicides. The following herbicides are examples of materials which may be particularly useful in such combinations:

Common Name	Chemical Name
acifluorfen	5-[2-chloro-4-(trifluoromethyl)-phenoxy]-2-nitrobenzoic acid
alachlor	2-chloro-2',6'-diethyl-N-(methoxymethyl)acetanilide
ametryn	2-(ethylamino)-4-(isopropylamino)-6-methylthio-s-triazine
amitrole	3-amino-s-triazole
AMS	ammonium sulfamate
asulam	methyl sulfanilylcarbamate
atrazine	2-chloro-4-(ethylamino)-6-(isopropylamino)-s-triazine
barban	4-chloro-2-butynyl m-chlorocarbanilate
benefin	N-butyl-N-ethyl- α,α,α -trifluoro-2,6-dinitro-p-toluidine
bensulide	O,O-diisopropyl phosphorodithioate S-ester with N-(2-mercaptoethyl)-benzenesulfonamide
benzipram	3,5-dimethyl-N-(1-methylethyl)-N-(phenylmethyl)benzamide
benzoylprop	N-benzoyl-N-(3,4-dichlorophenoxy)-DL-alanine
bifenox	methyl 5-(2,4-dichlorophenoxy)-2-nitrobenzoate
bromacil	5-bromo-3-sec-butyl-6-methyluracil

-continued

Common Name	Chemical Name
bromoxynil	3,5-dibromo-4-hydroxybenzonitrile
butoachlor	N-(butoxymethyl)-2-chloro-2',6'-diethylacetanilide
butam	2,2-dimethyl-N-(1-methylethyl)-N-phenylmethylpropanamide
buthiadazole	3-[5-(1,1-dimethylethyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinone
butralin	4-(1,1-dimethylethyl)-N-(1-methylpropyl)-2,6-dinitrobenzenamine
casodiylic acid	hydroxydimethylarsine oxide
carbetamide	D-N-ethylacetamide carbanilate (ester)
CDA	N--N-diallyl-2-chloroacetamide
CDEC	2-chloroallyl diethylthiocarbamate
chloramben	3-amino-2,5-dichlorobenzoic acid
chlorobromuron	3-(4-bromo-3-chlorophenyl)-1-methoxy-1-methylurea
chloroxuron	3-[p-(p-chlorophenoxy)phenyl]-1,1-dimethylurea
chlorpropham	isopropyl m-chlorocarbanilate
cisamilide	cis-2,5-dimethyl-N-phenyl-1-pyrrolidinedicarboxamide
CMA	calcium methanearsonate
cyanazine	2-[[4-chloro-6-(ethylamino)-s-triazin-2-yl]amino]-2-methylpropionitrile
cycloate	S-ethyl N-ethylthiocyclohexanecarbamate
cycluron	3-cyclooctyl-1,1-dimethylurea
cyperquat	1-methyl-4-phenylpyridinium
cyprazine	2-chloro-4-(cyclopropylamino)-6-(isopropylamino)-s-triazine
cyprazole	N-[5-(2-chloro-1,1-dimethylethyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]cyclopropanecarboxamide
cyprenid	3',4'-dichlorocyclopropanecarboxanilide
dalapon	2,2-dichloropropionic acid
dazomet	tetrahydro-3,5-dimethyl-2H-1,3,5-thiadiazine-2-thione
DCPA	dimethyl tetrachloroterephthalate
desmetryn	2-(isopropylamino)-4-(methylamino)-6-methylthio-s-triazine
diallate	8-(2,3-dichloroallyl)diisopropylthiocarbamate
dicamba	3,6-dichloro-o-anisic acid
dichlobenil	2,6-dichlorobenzonitrile
dichloroprop	2-(2,4-dichlorophenoxy)propionic acid
diclofop	2-[4-(2,4-dichlorophenoxy)phenoxy]propanoic acid
dietharyl	N-(chloroacetyl)-N-(2,6-diethylphenyl)glycine
difenzequat	1,2-dimethyl-3,5-diphenyl-1H-pyrazolum
dinitramine	N ⁴ ,N ⁴ -diethyl- α,α,α -trifluoro-3,5-dinitrotoluene-2,4-diamine
dinoseb	2-sec-butyl-4,6-dinitrophenol
diphenamid	N,N-dimethyl-2,2-diphenylacetamide
dipropetryn	2-(ethylthio)-4,6-bis(isopropylamino)-s-triazine
diquat	6,7-dihydrodipyrido[1,2- α :2',1'-c]-pyrazinedium ion
diuron	3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea
DMSA	disodium methanearsonate
endothall	7-oxabicyclo[2.2.1]heptane-2,3-dicarboxylic acid
erbon	2-(2,4,5-trichlorophenoxy)ethyl 2,2-dichloropropionate
ethafluralin	N-ethyl-N-(2-methyl-2-propenyl)-2,6-dinitro-4-(trifluoroethyl)benzenamine
ethofumesate	($\pm$)-2-ethoxy-2,3-dihydro-3,3-dimethyl-5-benzofuran-1-methanesulfonate
fenac	(2,3,6-trichlorophenyl)acetic acid
fenuron	1,1-dimethyl-3-phenylurea
fenuron TCA	1,1-dimethyl-3-phenylurea mono(trichloroacetate)
flamprop	N-benzoyl-N-(3-chloro-4-fluorophenyl)-DL-alanine
fluchloralin	N-(2-chloroethyl)-2,6-dinitro-N-propyl-4-(trifluoromethyl)aniline

-continued

Common Name	Chemical Name
fluometuron	1,1-dimethyl-3-(α,α,α -trifluoro-m-tolyl)urea
5 fluorodifen	p-nitrophenyl α,α,α -trifluoro-2-nitro-p-tolyl ether
fluridone	1-methyl-3-phenyl-5-[3-(trifluoromethyl)phenyl]-4(1H)-pyridinone
fosamine	ethyl hydrogen (aminocarbonyl)phosphonate
10 glyphosate	N-(phosphonomethyl)glycine and agriculturally suitable salts thereof
hexaflurate	potassium hexafluoroarsenate
hexazinone	3-cyclohexyl-6-(dimethylamino)-1-methyl-1,3,5-triazin-2,4(1H,3H)-dione
15 ioxynil	4-hydroxy-3,5-diodobenzonitrile
isopropalin	2,6-dinitro-N,N-dipropylcumidine
karbutate	tert-butylcarbamio acid ester with 3-(m-hydroxyphenyl)-1,1-dimethylurea
lenacil	3-cyclohexyl-6,7-dihydro-1H-cyclopentapyrimidine-2,4(3H,5H)-dione
20 linuron	3-(3,4-dichlorophenyl)-1-methoxy-1-methylurea
MAA	methanearsonic acid
MAMA	monoammonium methanearsonate
MCPA	[(4-chloro-o-tolyl)oxy]acetic acid
MCPB	4-[(4-chloro-o-tolyl)oxy]butyric acid
25 mecoprop	2-[(4-chloro-o-tolyl)oxy]propionic acid
meftidide	N-[(2,4-dimethyl-5-[(trifluoromethyl)sulfonyl]amino]phenyl)-acetamide
methalpropalin	N-(2-methyl-2-propenyl)-2,6-dinitro-N-propyl-4-(trifluoromethyl)benzenamide
30 metham	sodium methyldithiocarbamate
methazole	2-(3,4-dichlorophenyl)-4-methyl-1,2,4-oxadiazolidine-3,5-dione
metolachlor	2-chloro-N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl)acetamide
35 metribuzin	4-amino-6-tert-butyl-3-(methylthio)-s-triazin-5(4H)-one
molinate	S-ethyl hexahydro-1H-azepine-1-carbathioate
monolinuron	3-(p-chlorophenyl)-1-methoxy-1-methylurea
40 monuron	3-(p-chlorophenyl)-1,1-dimethylurea
monuron TCA	3-(p-chlorophenyl)-1,1-dimethylurea mono(trichloroacetate)
MSMA	monosodium methanearsonate
napropamide	2-(α -naphthoxy)-N,N-diethylpropionamide
45 naptalam	N-1-naphthylphthalamic acid
neburon	1-butyl-3-(3,4-dichlorophenyl)-1-methylurea
nitralin	4-(methylsulfonyl)-2,6-dinitro-N,N-dipropylaniline
nitrofen	2,4-dichlorophenyl p-nitrophenyl ether
50 nitrofluorfen	2-chloro-1-(4-nitrophenoxy)-4-(trifluoromethyl)benzene
norea	3-(hexahydro-4,7-methanoindan-5-yl)-1,1-dimethylurea
norflurazon	4-chloro-5-(methylamino)-2-(α,α,α -trifluoro-m-tolyl)-3(2H)-pyridazinone
55 oryzalin	3,5-dinitro-N ⁴ ,N ⁴ -dipropylsulfanilamide
oxadiazon	2-tert-butyl-4-(2,4-dichloro-5-isopropoxyphenyl)-2,1,3,4-oxadiazolin-5-one
oxyfluorfen	2-chloro-1-(3-ethoxy-4-nitrophenoxy)-4-(trifluoromethyl)benzene
60 paraquat	1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium ion
PBA	chlorinated benzoic acid
pendimethalin	N-(1-ethylpropyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitrobenzenamine
perfluridone	1,1,1-trifluoro-N-(2-methyl-4-(phenylsulfonyl)phenyl)methanesulfonamide
65 picloram	4-amino-3,5,6-trichloropicolinic acid
procyzine	2-[[4-chloro-6-(cyclopropylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]-2-methylpropanenitrile

110

-continued

Common Name	Chemical Name
profluralin	N-(cyclopropylmethyl)- α,α,α -trifluoro-2,6-dinitro-N-propyl-p-toluidine
prometon	2,4-bis(isopropylamino)-6-methoxy-s-triazine
prometryn	2,4-bis(isopropylamino)-6-(methylthio)-s-triazine
pronamide	3,5-dichloro-N-(1,1-dimethyl-2-propynyl)benzamide
propachlor	2-chloro-N-isopropylacetanilide
propenil	3',4'-dichloropropionalide
propazine	2-chloro-4,6-bis(isopropylamino)-s-triazine
propham	isopropyl carbanilate
prosulfalin	N-[(4-(dipropylamino)-3,5-dinitrophenyl)sulfonyl]-S,S-dimethylsulfilimine
prynachlor	2-chloro-N-(1-methyl-2-propynyl)-acetanilide
sebumeton	N-ethyl-6-methoxy-N'-(1-methylpropyl)-1,3,5-triazine-2,4-diamine
siduron	1-(2-methylcyclohexyl)-3-phenylurea
simazine	2-chloro-4,6-bis(ethylamino)-s-triazine
simetryn	2,4-bis(ethylamino)-6-(methylthio)-s-triazine
TCA	trichloroacetic acid and its salts
tebuthiuron	N-[3-(1,1-dimethylethyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]N,N'-dimethylurea
terbacil	3-tert-butyl-5-chloro-6-methyluracil
terbuthlor	N-(butoxymethyl)-2-chloro-N-[2-(1,1-dimethylethyl)-6-methylphenyl]acetamide
terbuthylazine	2-(tert-butylamino)-4-chloro-6-ethylamino-s-triazine
terbutol	2,6-di-tert-butyl-p-tolyl methylcarbamate
terbutryn	2-(tert-butylamino)-4-(ethylamino)-6-methylthio-s-triazine
tetrafluron	N,N-dimethyl-N'-[3-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)phenyl]urea
thiobencarb	S-[(4-chlorophenyl)methyl] diethylcarbamothioate
triallate	S-(2,3,3-trichloroallyl)diisopropylthiocarbamate
trifluralin	α,α,α -trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-p-toluidine
trimeturon	1-(p-chlorophenyl)-2,3,3-trimethylpseudourea
2,3,6-TBA	2,3,6-trichlorobenzoic acid and agriculturally suitable salts and esters thereof
2,4-D	(2,4-dichlorophenoxy)acetic acid and agriculturally suitable salts and esters thereof
2,4-DB	4-(2,4-dichlorophenoxy)butyric acid and agriculturally suitable salts and esters thereof
2,4-DEP	tris[2-(2,4-dichlorophenoxy)-ethyl] phosphite
methabenzthiazuron	1,3-dimethyl-3-(2-benzothiazolyl)-urea
chlortoluron	N'-(3-chloro-4-methylphenyl)-N,N'-dimethylurea
isoproturon	N-(4-isopropylphenyl)-N,N'-dimethylurea
metoxuron	N'-(3-chloro-4-methoxyphenyl)-N,N'-dimethylurea

When an added herbicide is water-soluble, the pH of the resulting composition may need to be adjusted to lie within the range of 6 to 10. And further, water-soluble herbicides may act to replace, in part or in toto, the stabilizing inorganic and/or carboxylic acid salts.

The methods for making the stabilized compositions of this invention are well known and include ball-milling, bead-milling, sand-milling, colloidmilling and air-milling combined with high-speed blending.

A preferred technique for the preparation of stabilized compositions of Formula II involves suspending a compound of Formula I in water containing surfactants and thickening or suspending agents followed by neutralization with the desired base such as ammonium or sodium hydroxide to a pH of 6.0-10.0, preferably 7.0-9.0, followed by addition of the solid insolubilizing salt to the formulation with agitation. The technique of adding the insolubilizing salt is important. It is best to add the salt in increments to the neutralized conjugate acid in order to develop the precipitate more slowly; otherwise, a tacky solid or gum can form. The resulting suspension is then colloid-milled or bead-milled to a particle size of 1-20 microns, preferably 2-8 microns. The resulting stable aqueous suspension is suitable for use in herbicidal applications.

EXAMPLE 1

2-Chloro-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)aminocarbonyl]benzenesulfonamide: 34.20%
sodium alkylnaphthalenesulfonate: 2.00%
polysaccharide thickener: 0.05%
magnesium aluminum silicate thickener: 0.20%
diammonium hydrogen phosphate: 16.05%
ammonium hydroxide solution (29% NH₃): 5.60%
water and impurities: balance

The sodium alkylnaphthalenesulfonate was dissolved in the water with stirring and the sulfonamide was added in increments and allowed to disperse well. To the dispersion was added the ammonium hydroxide to form the salt of the sulfonamide. The resulting pH was 7.5. Stirring was continued while the diammonium hydrogen phosphate was added and allowed to dissolve (28.5% of solution). The polysaccharide and silicate thickeners were added and the resulting mixture was ground in a sand-mill to produce particles essentially under five microns in size. The pH of the composition was 7.8. On accelerated aging at 45° C. for 3 weeks, the formulation did not settle appreciably and the suspended solids remained soft. The entire formulation could be easily fluidized by stirring or shaking. No detectible decomposition of active component occurred while a comparable composition containing no diammonium hydrogen phosphate showed 6% relative decomposition under the same conditions.

EXAMPLE 2

The following example illustrates an in situ preparation of a composition of a salt of Formula II from the conjugate acid of Formula I.

2-Chloro-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)aminocarbonyl]benzenesulfonamide: 33.9%
sodium ligninsulfonate: 2.0%
37.5% diammonium hydrogen phosphate solution: 64.1%

The sodium ligninsulfonate and sulfonamide were added with stirring to the phosphate solution. The mixture then was ground in a sand-mill to give particles of essentially less than five microns. The pH of the composition was 8.25. A sample aged for 2 weeks at 45° C. showed 0.47% relative decomposition of active component while a composition containing no phosphate showed 6.0% relative decomposition of the same component. No appreciable settling of the stabilized, aged composition was seen and it was easily fluidized with agitation.

EXAMPLE 3

A stable suspension of the ammonium salt of the sulfonylurea, 2-[[[4-Chloro-6-methoxypyrimidin-2-yl]aminocarbonyl]aminosulfonyl]benzoic acid, ethyl ester, was prepared as described in Example 2 using the same percentages of ingredients. The pH of the composition as 7.95. A sample aged for 2 weeks at 45° C. showed a 0.4% relative decomposition of active component while a composition without phosphate showed 4.0% relative decomposition of the same component. Settling of the aged composition was slight and it was readily fluidized with agitation.

EXAMPLE 4

2-[[[4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl]aminocarbonyl]aminosulfonyl]benzoic acid, methyl ester: 21.3%

sodium ligninsulfonate: 1.11%
sodium hydroxide (50%): 4.48%
sodium acetate: 18.71%
polysaccharide thickener: 0.05%
water and impurities: balance

With stirring, the sodium ligninsulfonate and sodium hydroxide were dissolved in the water and the sulfonylurea was added in portions and allowed to react to form the water-soluble sodium salt. To the solution was added one-fourth of the sodium acetate and, 5 minutes later, another one-fourth. The remainder of the sodium acetate was added after precipitation of the sulfonylurea salt was observed to be occurring rapidly, after about 15 minutes. The percentage of sodium acetate in the aqueous phase was 25.0. The resulting composition was ground in a sandmill to produce particles essentially under five microns in size. The polysaccharide thickener was added several minutes before completion of the milling operation. The pH of the composition was 9.03. On aging at 45° C. for 3 weeks, suspended solids did not settle and the formulation could be readily fluidized with shaking. No detectable decomposition of active ingredient occurred while a composition without acetate showed 30% decomposition over the same accelerated aging period.

In the following examples, stable suspensions of sulfonylureas are prepared as described in Example 4 using salts as stabilizers against chemical decomposition and to prevent crystal growth:

Ex.	Sulfonylurea (neutral agent)	Salt (% in H ₂ O)
5	A (NaOH)	sodium acetate (20)
6	B (NH ₄ OH)	ammonium acetate (30)
7	C (NaOH)	sodium thiocyanate (25)

A = 2-[[[4,6-dimethylpyrimidin-2-yl]aminocarbonyl]aminosulfonyl]benzoic acid, methyl ester.

B = 2-[[[4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl]aminocarbonyl]aminosulfonylmethyl]benzoic acid, methyl ester.

C = N-[[[4,6-dimethylpyrimidin-2-yl]aminocarbonyl]2-hydroxybenzenesulfonamide, ethanesulfonate.

EXAMPLE 8

3-[[[4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl]aminocarbonyl]aminosulfonyl]-2-thiophenecarboxylic acid, methyl ester: 12.0%
sodium alkylnaphthalenesulfonate: 2.4%
lithium hydroxide-H₂O: 1.3%
lithium acetate: 29.2%
water and impurities: remainder

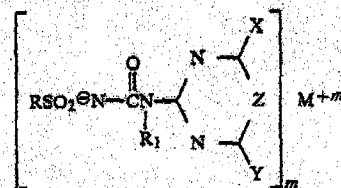
A stable suspension of the lithium salt of the sulfonylurea was prepared as described in Example 4. The lithium acetate concentration in the aqueous phase was 35%. The pH of the composition was 7.9. A sample aged at 45° C. for 3 weeks showed no loss of active ingredient while the loss of the same ingredient from a composition without lithium acetate aged in the same manner was over 20%.

EXAMPLE 9

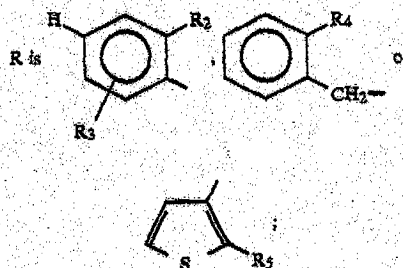
The ammonium salt of the sulfonamide of Example 1 is air-milled to give a product with a particle size essentially less than five microns then dispersed with good agitation in a mixture of the remaining components of the formulation of Example 1. The suspension behavior and chemical stability are essentially as described in Example 1.

What is claimed is:

1. An aqueous composition having a pH in the range 6-10 and having improved chemical and suspension stability consisting essentially of an agriculturally suitable salt of a carboxylic or an inorganic acid, or mixtures of such carboxylic or inorganic acid salts, provided that the solubility of carboxylic or inorganic acid salts at 5° C. and at pH 6-10 is greater than or equal to 3% and further provided that the pH of a 0.1 molar solution of the carboxylic or inorganic acid salt is between 6 and 10, and one or more compounds selected from



wherein the concentration of the carboxylic or inorganic acid salt or salts is between 3% and the salt saturation limit of the aqueous solution, and



R₁ is H or CH₃;

R₂ is F, Cl, Br, C₁-C₄ alkyl, SO₂NR₆R₇, S(O)_nR₈, SO₂NCH₃(OCH₃), CO₂R₉, OSO₂R₁₀, OR₁₁, NO₂,

12

EUROPEAN PATENT APPLICATION

21 Application number: 87306380.4

61 Int. Cl. 4: **A 01 N 25/04**

22 Date of filing: 17.07.87

30 Priority: 17.07.86 JP 169254/86

43 Date of publication of application:
20.01.88 Bulletin 88/03

64 Designated Contracting States:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

71 Applicant: **SHIONOGI SEIYAKU KABUSHIKI KAISHA**
TRADING UNDER THE NAME OF SHIONOGI & CO. LTD.
12, 3-chome Doshomachi Higashi-ku
Osaka (JP)

72 Inventor: **Wada, Takashi**
2544 Kariya
Ako-shi Hyogo (JP)

Ogura, Yasuhiro
389-10 Hamaichi
Ako-shi Hyogo (JP)

Kume, Ryūichi
313-1 Shioya
Ako-shi Hyogo (JP)

74 Representative: **Bizley, Richard Edward et al**
BOULT, WADE & TENNANT 27 Farnival Street
London EC4A 1PQ (GB)

64 **Suspension-type agrochemical formulation.**

67 Suspension-type agrochemical formulations prepared by dispersing fine (e.g. 20 µm or less) particles of a hydrophobic solid agrochemical in an aqueous medium, wherein the dispersion is achieved with a surfactant and a water-immiscible solvent in which the agrochemical is highly soluble, the solvent being used in an amount smaller than that necessary to dissolve the agrochemical completely. Even agrochemicals having a melting point lower than 100°C can be formulated into the formulations.

114
114

Description

SUSPENSION-TYPE AGROCHEMICAL FORMULATION

The present invention relates to novel suspension-type agrochemical formulations. More particularly, it relates to suspension-type agrochemical formulations prepared by dispersing fine particles of a hydrophobic solid chemical for agricultural use in water or in an aqueous medium, wherein a water-immiscible solvent in which said chemical is soluble at a high rate (hereinafter sometimes referred to as water-immiscible solvent) and a surfactant are used in the preparation of the dispersion.

In preparing suspension-type agrochemical formulations hitherto, it has been usual that hydrophobic solid agrochemicals are milled into fine particles by a dry- or wet-grinder and then dispersed in water or in another aqueous solvent in the presence of a surfactant together with thickening agents (JPN Patent Publication No 46-20519 and JPN Unexamined Patent Application No 49-133531). These prior techniques are very useful in the long-term dispersion of a solid agrochemical which has a relatively high melting point (higher than 100°C) and is very slightly soluble in water (below 50ppm at 20°C) but not convenient for one which has a melting point lower than 100°C (hereinafter sometimes referred to as agrochemical of lower melting point).

It is believed that crystal growth or aggregation is caused by continual reciprocal collision of the fine particles due to Van der Waal's forces. If the fine particles are once aggregated, they are sedimented like clay, and then it becomes difficult to disperse the aggregates.

On the other hand, it has been believed that it is of no use to use a solvent as stabilizer in which the agrochemical is highly soluble in preparing suspension-type agrochemical formulations, because using such a solvent accelerates crystal growth of the agrochemical. Therefore, as shown in the present invention, it is wholly surprising and unexpected that using a solvent in which the agrochemical is soluble can prevent the agrochemical from aggregation or crystal growth. Heretofore, no one has succeeded in dispersing an agrochemical of a lower melting point stably over a long period of time.

The present invention provides suspension-type agrochemical formulations prepared by dispersing fine particles of a hydrophobic solid agrochemical in an aqueous medium, wherein the dispersion is achieved with a surfactant and a water-immiscible solvent in which said agrochemical is highly soluble, the solvent being used in an amount smaller than that necessary to dissolve the agrochemical completely. The present invention can be applied to any solid agrochemicals which are very slightly soluble in water (hereinafter referred to as very slightly soluble agrochemicals) and can also be applied even to solid agrochemicals of lower melting points.

In another aspect there is provided a method for preparing a suspension-type agrochemical formulation, comprising (a) combining a suspension of fine particles of hydrophobic solid agrochemical in water or another aqueous medium, a surfactant and, in an amount smaller than that necessary to dissolve the agrochemical completely, a water immiscible solvent in which the agrochemical is highly soluble, or (b) combining a hydrophobic solid agrochemical and, in an amount smaller than that necessary to dissolve the agrochemical completely, a water immiscible solvent in which the agrochemical is highly soluble, milling the agrochemical in the resultant mixture to fine particles and combining water or another aqueous medium and a surfactant with the agrochemical, the water or other aqueous medium and the surfactant each independently being combined with the agrochemical before and/or after it is milled.

As used herein, the term "agrochemical formulation" includes horticultural chemical formulations.

In the prior art, when an agrochemical having a lower melting point is dispersed, aggregation, coagulation, fusion, or crystal growth is observed during storage for long periods and is accompanied by precipitation of the solid. The resulting precipitates not only clog spray-nozzles but also result in the agrochemical being spread unevenly over the plants. The uneven spread of the agrochemical causes chemical injury or decrease in efficacy.

The present inventors have provided formulations in which such defects are eliminated or controlled and can be used as easily as other emulsifiable concentrates or oil solutions can. The present invention can be applied to all very slightly soluble agrochemicals and can also be applied to solid agrochemicals having melting points higher than 100°C (hereinafter referred to as agrochemicals of high melting point).

The aqueous suspension-type agrochemical formulations of the present invention may be prepared either by adding said water-immiscible solvent to a suspension of the milled hydrophobic solid agrochemical dispersed in water or another aqueous medium together with a surfactant to give hydrophilicity to the agrochemical or by milling the agrochemical into hydrophilic fine particles after the addition of said water-immiscible solvent. In an exemplary method the hydrophobic solid agrochemical is dispersed in water (or another aqueous medium) containing a surfactant, milled into fine particles, by a homogenizer or wet-grinder, and then a water-immiscible solvent is added thereto. It has been observed that the hydrophilic fine particles in thus prepared concentrates consist of a solid phase, liquid phase, and an intermediate phase thereof. These phases are interconvertible at ambient temperature: crystal growth is prevented by the convertibility.

In the present invention, hydrophobic solid agrochemicals means those which are very slightly soluble (lower than 5% solubility at 20 to 25°C) or practically insoluble in water, which may have a lower melting point or higher melting point (generally 30°C to 250°C). Typical agrochemicals are exemplified below together with their melting points and solubilities (at 20 to 25°C in water): herbicides such as, e.g., 2-methylthio-4-ethylamino-6-isopropylamino-S-triazine (mp 84-85°C, 185ppm), 2-chloro-2,6-diethyl-N-(me-

thoxymethyl)acetanilide (mp 40-41°C, 240ppm), 1-(α,α -dimethylbenzyl)-3-methylphenylurea (mp 73°C, 277 ppm), 3-(3,4-dichlorophenyl)-1-methoxy-1-methylurea (mp 90-94°C, 75ppm), 3-(3,4-dichlorophenyl)-1, 1-dimethylurea (mp 158-159°C, 18ppm), 2,6-dichlorobenzonitrile (mp 145-146°C, 42ppm), 3,5-diodo-4-octanoyloxybenzonitrile (mp 59-60°C, insoluble), α,α,α -trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-para-toluidine (mp 45-48°C, insoluble), N-butyl-N-ethyl- α,α,α -trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-para-toluidine (mp 45-48°C, insoluble), N-butyl-N-ethyl- α,α,α -trifluoro-2,6-dinitro-para-toluidine (mp 64-65°C, insoluble), and 3-(5-t-butyl-3-isoxazolyl)-1,1-dimethylurea (mp 106-115°C, 300 ppm); fungicides such as, e.g., diisopropyl-1,3-dithiolan-2-ylidene malonate (mp 50-54.5°C, 48ppm), and tetrachloroisophthalonitrile mp 250-251°C, 0.6ppm; insecticides such as dimethylethylsulfanyl isopropylthiophosphate (mp 36°C, insoluble), m-tolyl-N-methylcarbamate (mp 74-75°C, 0.28%), 3-diethoxyphosphorylthiomethyl-6-chlorobenzoxazolone (mp 48°C, 10ppm), and methyl isothiocyanate (mp 35-36°C, 0.76%), for example, and other agricultural biocides.

In milling hydrophobic solid agrochemicals into fine particles, a mixer or homogenizer, and if necessary, colloid mill, attrition mill, sand grinder, or the like may be employed. The average size of the hydrophilic fine particles is generally smaller than about 20 μ m, more preferably smaller than about 5 μ m, and most preferably smaller than about 1 μ m.

The water-immiscible solvents in which the hydrophobic agrochemical is highly soluble include hydrocarbons such as cyclohexane, benzene, toluene, xylene and ethylbenzene, for example; halogenated hydrocarbons such as dichloromethane, chloroform, carbon tetrachloride and chlorobenzene, for example; C_6 - C_{12} alkyl alcohols such as n-hexyl alcohol, n-octyl alcohol and n-decyl alcohol, for example; ethers such as propyl ether, n-butyl ether, methyl phenyl ether and ethyl phenyl ether for example; ketones such as acetophenone, cyclohexanone and isophorone, for example; esters such as methyl acetate, ethyl acetate, methyl benzoate and ethyl benzoate, for example; fatty acids such as oleic acid, for example; and aromatic hydrocarbons having a nitrogen atom in a substituent group such as nitrobenzene and aniline, for example: from the listed solvents, one in which the agrochemical employed is highly soluble may be chosen.

The relative amount of water-immiscible solvent to hydrophobic solid agrochemical is not specifically limited because it varies with the combination, especially with the solubility of the agrochemical in the solvent. In addition, it should be noted that the solvent must be used in a smaller amount than that necessary to dissolve the agrochemical completely. Further, the amount of the solvent to be used varies with kinds of surfactants or other additives or the amount thereof. Generally speaking, the solvents may be employed at a rate of 20 to 200%, more preferably of 30 to 120%, by weight to the hydrophobic solid agrochemicals used. Aggregation or crystal growth is often observed if the solvent is used in a smaller amount than the foregoing minimum limit, and on the other hand, if it is used in a larger amount than the maximum limit, fusion is accelerated and, consequently, phase separation is sometimes observed in the concentrates.

The water-immiscible solvents may be added before or after the milling of the hydrophobic solid agrochemicals. The optimum composition may be designed according to the kinds of the agrochemicals and other additives or the concentrations thereof and to the desired qualities of the formulations.

Surfactants used in this invention may be anionic, cationic, nonionic or amphoteric. In practice, surfactants used as agricultural auxiliaries may be used for this purpose. For example, anionic surfactants include fatty acid salts or esters such as alkyl naphthalenesulfonate, dodecylbenzenesulfonate, dialkylsulfosuccinate and magnesium stearate, for example; polyoxyethylene phenylphenolphosphate, polyoxyethylene phenylphenolsulfate, polyoxyethylene phenylphenolsulfonate, naphthalenesulfonate formaldehyde condensate, ligninsulfonate and polyoxyalkylene block polymer sulfate, for example. Nonionic surfactants include polyoxyalkylene alkyl ether, polyoxyethylenesorbitanalkylate, sorbitanalkylate, polyoxyethylenestyrenated phenyl ether, polyoxyethylene fatty acid ether, polyoxyethylene fatty acid ester and polyoxyalkylene block polymer, for example.

Surfactants may be usually employed in an amount of 0.1 to 20% by weight of the final formulation, more preferably at 0.5 to 10%, most preferably at 1 to 5%.

If desired, polymers such as carboxymethyl cellulose, polyvinyl alcohol, polyacrylic acid or a salt thereof, alginic acid salt, polyvinyl pyrrolidone, gum arabic, xanthan gum, gelatin, and the like; and inorganic materials such as white carbon, talc, bentonite, clay, and the like may be employed as thickening agents to prevent said particles from aggregating or precipitating. Further known depressors of freezing point or suspensibility-potentiating agents including diols such as ethylene glycol or propylene glycol, for example; triols such as glycerol for example; inorganic salts such as sulfate, carbonate or phosphate, for example; urea; and polyacrylic acid oligomer may be employed in this invention.

In order to increase stability of agrochemicals, if desired, the formulation may be adjusted to a preferred pH value with inorganic or organic acids or bases. For example, sodium hydroxide, potassium hydroxide, sodium phosphate, mono- di- or tri-ethanolamine, or hydrochloric acid may be preferably employed.

The present invention is explained by the following examples and experiments in more detail, which examples and experiments are not intended to limit the scope of the invention.

EXAMPLE 1

Into 435g of 2.0% aqueous solution (70°C) of polyoxyethylenephénylphenolphosphate was dissolved 65g of 3,5-diodo-4-octanoyloxybenzonitrile and the mixture was then cooled down to 25°C while being stirred with a T.K. autohomogenizer type Mill (made by Tokushu Kika Co., Ltd.). The mixture was milled for 10 minutes by a wet method using a Dinomill type KDL (made by Willy A. Bachofen AG Maschinefabrik) to give an aqueous

EXAMPLE 9

In 200g of 7.5% aqueous solution (50°C) of polyoxyethylenephénylphenolphosphate was dissolved 165g of methyl isothiocyanate. Toluene (60g), 1.3g of polyacrylic acid, 7.5g of polyacrylic acid oligomer, and 35g of ethylene glycol were added to the mixture and finally the necessary amount of deionised water to make the whole 500g was added thereto. The resulting mixture was cooled down to 25°C while being stirred with a T.K. autohomogenizer type Mill (made by Tokushu Kika Co., Ltd.) to give a suspension concentrate which contains the active ingredient in an amount of 30%.

EXAMPLE 10

In 200g of 7.5% aqueous solution (50°C) of polyoxyethylenephénylphenolphosphate was dissolved 165g of methyl isothiocyanate. Dichloromethane (70g), 2.3g of polyacrylic acid, 75g of polyacrylic acid oligomer, 30g of ethylene glycol, and then the necessary amount of deionised water to make the whole 500g were added to the mixture. The resulting mixture was cooled down to 25°C while being stirred with a T.K. autohomogenizer type Mill (made by Tokushu Kika Co., Ltd.) to give a suspension concentrate which contains the active ingredient in an amount of 30%.

EXAMPLE 11

In 200g of 7.5% aqueous solution (50°C) of polyoxyethylenephénylphenolphosphate was dissolved 165g of methyl isothiocyanate. Xylene (65g), 2.0g of polyacrylic acid, 10g of polyacrylic acid oligomer, 40g of ethylene glycol, and then the necessary amount of deionised water to make the whole 500g were added to the mixture. The resulting mixture was cooled down to 25°C while being stirred with a T.K. autohomogenizer type Mill (made by Tokushu Kika Co., Ltd.) to give a suspension concentrate which contains the active ingredient in an amount of 30%.

EXAMPLE 12

In 150g of 10.0% aqueous solution (50°C) of polyoxyethylenephénylphenolphosphate was dissolved 220g of methyl isothiocyanate. Cyclohexanone (75g), 2.0g of polyacrylic acid, 15g of polyacrylic acid oligomer, 25g of ethylene glycol, and then the necessary amount of deionised water to make the whole 500g were added to the mixture. The resulting mixture was cooled down to 25°C while being stirred with a T.K. autohomogenizer type Mill (made by Tokushu Kika Co., Ltd.) to give a suspension concentrate which contains the active ingredient in a proportion of 40%.

For comparison with the formulations of the present invention, suspension concentrates of prior type were prepared in the following Reference Examples.

REFERENCE EXAMPLE 1

To 300g of the aqueous suspension prepared in Example 1 were added 5.0g of polyacrylic acid, 12.0g of polyacrylic acid oligomer, 72g of propylene glycol, and then the necessary amount of deionised water to make the whole 600g. The prepared suspension concentrate contains 6% of the active ingredient.

REFERENCE EXAMPLE 2

To 300g of the aqueous suspension prepared in Example 1 were added 2.0g of polyacrylic acid, 40g of ethylene glycol, and then the necessary amount of deionised water to make the whole 450g. The prepared suspension concentrate contains 15% of the active ingredient.

Experiment

The novel suspension-type pesticide formulations prepared in the Examples above were tested as to their physical properties and stabilities at 40°C for one month, according to the method shown below.

(Test Method for Physical Properties)**(a) Mean particle size:**

The suspension-type pesticide formulations were each diluted with distilled water up to 1/3000 to 1/1000 concentration. The particle size was measured by a micron photosizer (Micron Photosizer SK-2000SR: made by Seishin Enterprise Co., Ltd.).

(2) Suspensibility:

1.0g (2.5g of formulations in Examples 9-12) of a suspension-type pesticide formulation was diluted with hard water (20°C, hardness 3) to make the whole 250 ml. Using the resultant preparations suspensibility was measured according to the Official Testing Methods for Physical Properties of Agricultural Chemicals (Agricultural Chemicals Inspection Center, Ministry of Agriculture, Forestry & Fishery).

(3) Viscosity:

The viscosity of each suspension-type pesticide formulation at 20°C was measured by a capillary viscometer (Top Kinematic Viscosimeter: made by Sogorikagaku Glass Works Co., Ltd.).

118

Table

		Physical Properties				at 40°C for a Month		
		Appearance (Viscous Liquid)	Mean Particle Size	Suspen- sibility (%)	Viscosity (cps)	Appearance (Viscous Liquid)	Mean Particle Size	Suspen- sibility (%)
I N V E N T I O N	Example 1	Whitish	0.67 μ m	98.8	324.6	No Change	0.66 μ m	100.3
	Example 2	Whitish	0.75 μ m	99.2	571.4	No Change	0.78 μ m	100.3
	Example 3	Whitish	0.73 μ m	101.8	750.6	No Change	0.80 μ m	104.1
	Example 4	Whitish	0.94 μ m	102.0	571.4	No Change	0.80 μ m	99.5
	Example 5	Reddish Orange	1.05 μ m	101.6	254.9	No Change	1.16 μ m	102.4
	Example 6	Yellowish Orange	1.18 μ m	95.1	719.4	Separation *	2.64 μ m	87.2
	Example 7	Whitish	0.96 μ m	102.0	389.9	No Change	0.91 μ m	98.9
	Example 8	Whitish	1.14 μ m	99.8	452.0	No Change	1.01 μ m	100.2
	Example 9	Yellowish Brown	0.96 μ m	96.9	44.3	Separation *	0.99 μ m	93.7
	Example 10	Whitish		92.8	258.7	No Change		100.9
	Example 11	Whitish		98.0	13.9	No Change		100.3
	Example 12	Whitish		91.4	62.8	No Change		100.0
PRIOR	Ref. Example 1	Whitish	0.70 μ m	99.0	246.5	Separation *	15.10 μ m	56.5
ART	Ref. Example 2	Whitish	0.91 μ m	98.9	244.5	Separation	21.60 μ m	41.4

The asterisk "*" shows that the formulation was easily re-suspended by several shakings.

0 253 682

118

119
119

Conclusion

As can be seen from the foregoing Experimental data, significant aggregation or crystal growth was observed and also suspensibility was decreased to about 50% after one month at 40°C with the reference formulations which represent the prior art, whereas with the formulations of the present invention, no crystal growth or decrease in suspensibility was observed under the same conditions as the reference examples.

We have not only developed a method for stabilization of the foregoing agrochemical formulations, but also made it possible to formulate practically water-insoluble agrochemicals having melting points lower than 100°C, which have been hard to formulate into suspensions with water or with another aqueous solvent.

The present invention has also made possible the increase of efficacy and decrease of chemical injury in field use. Additionally, it provides other various advantages in practical aspects: for example, (1) low costs in preparing formulation because water can be used in place of both inorganic carriers and organic solvents which must be used as extending agents in preparing wet powders or emulsifiable concentrates, (2) safe spraying of the chemicals, and (3) prevention of environmental pollution.

Included in the invention is a method of controlling weeds, fungus or pests, comprising applying to the weeds, fungus, pests or their locus, a herbicidal, fungicidal or pesticidal formulation according to the invention, and the use as an agrochemical of an agrochemical formulation of the invention. The invention also includes formulations prepared by dilution with an aqueous medium (especially water) of concentrate formulations of the invention and the use and preparation of such concentrates.

Claims

1. A suspension-type agrochemical formulation prepared by dispersing fine particles of a hydrophobic solid agrochemical in an aqueous medium, wherein the dispersion is achieved with a surfactant and, in an amount smaller than that necessary to dissolve the agrochemical completely, a water-immiscible solvent in which said agrochemical is highly soluble.

2. A suspension-type agrochemical formulation as claimed in claim 1, wherein the hydrophobic solid agrochemical has a melting point lower than 100°C.

3. A suspension-type agrochemical formulation as claimed in claim 1, wherein the agrochemical is 3,5-dichloro-4-octanoyloxybenzonitrile, α,α,α -trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-paratoluidine, N-butyl-N-ethyl- α,α,α -trifluoro-2,6-dinitro-paratoluidine, 3-diethoxyphosphorylthiomethyl-5-chlorobenzoxazolone or methyl isothiocyanate.

4. A suspension-type agrochemical formulation as claimed in any one of the preceding claims, wherein the water-immiscible solvent is employed in an amount of 20 to 200% by weight, more preferably of 30 to 120% by weight, based on the amount of the agrochemical.

5. A suspension-type agrochemical formulation as claimed in any one of the preceding claims, wherein the water-immiscible solvent is a hydrocarbon, halohydrocarbon, aromatic hydrocarbon having a nitrogen atom, C₆-C₁₂ alkanol, ether, ketone, ester, or fatty acid.

6. A suspension-type agrochemical formulation as claimed in claim 5, wherein the water-immiscible solvent is dichloromethane, acetophenone, isophorone, n-octyl alcohol, benzene, toluene, or xylene.

7. A suspension-type agrochemical formulation comprising fine particles of a hydrophobic solid agrochemical dispersed in an aqueous medium, the aqueous medium further containing a surfactant and, in an amount smaller than that necessary to dissolve the agrochemical completely, a water immiscible solvent in which the agrochemical is highly soluble and optionally a thickening agent, the agrochemical preferably being a herbicide, a fungicide or an insecticide.

8. A method for preparing a suspension-type agrochemical formulation, comprising (a) combining a suspension of fine particles of hydrophobic solid agrochemical in water or another aqueous medium, a surfactant and, in an amount smaller than that necessary to dissolve the agrochemical completely, a water immiscible solvent in which the agrochemical is lightly soluble, or (b) combining a hydrophobic solid agrochemical and, in an amount smaller than that necessary to dissolve the agrochemical completely, a water immiscible solvent in which the agrochemical is highly soluble, milling the agrochemical in the resultant mixture to fine particles and combining water or another aqueous medium and a surfactant with the agrochemical, the water or other aqueous medium and the surfactant each independently being combined with the agrochemical before and/or after it is milled, method (a) or (b) optionally further comprising diluting the initially obtained formulation.

9. A method as claimed in claim 8, wherein the agrochemical is dispersed in water or another aqueous medium containing the surfactant, milled into fine particles and then combined with the water immiscible solvent.

10. (a) A method of controlling weeds, fungus or pests, comprising applying to the weeds, fungus, pests or their locus a herbicidal, fungicidal or pesticidal agrochemical formulation, respectively, as defined in any one of claims 1 to 7 (including applying thereto a herbicidal, fungicidal or pesticidal formulation prepared by dilution of a concentrate formulation as defined in any one of claims 1 to 7);

(b) the use as an agrochemical of a agrochemical formulation as defined in any one of claims 1 to 7 (including a formulation prepared by dilution of a concentrate formulation as defined in any one of claims 1

to 7).

CLAIMS FOR THE FOLLOWING CONTRACTING STATES: AUSTRIA AND SPAIN

- 5 1. A method for preparing a suspension-type agrochemical formulation, comprising (a) combining a suspension of fine particles of hydrophobic solid agrochemical in water or another aqueous medium, a surfactant and, in an amount smaller than that necessary to dissolve the agrochemical completely, a water immiscible solvent in which the agrochemical is highly soluble, or (b) combining a hydrophobic solid agrochemical and, in an amount smaller than that necessary to dissolve the agrochemical completely, a water immiscible solvent in which the agrochemical is highly soluble, milling the agrochemical in the resultant mixture to fine particles and combining water or another aqueous medium and a surfactant with the agrochemical, the water or other aqueous medium and the surfactant each independently being combined with the agrochemical before and/or after it is milled, method (a) or (b) optionally further comprising diluting the initially obtained formulation.
- 10 2. A method as claimed in claim 1, wherein the agrochemical is dispersed in water or another aqueous medium containing the surfactant, milled into fine particles and then combined with the water immiscible solvent.
- 15 3. A method as claimed in any one of the preceding claims wherein the hydrophobic solid agrochemical has a melting point lower than 100°C.
- 20 4. A method as claimed in any one of the preceding claims wherein the agrochemical is 3,5-diiodo-4-octanoyloxybenzonitrile, α,α,α -trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-paratoluidine, N-butyl-N-ethyl- α,α,α -trifluoro-2,6-dinitro-paratoluidine, 3-diethoxyphosphorylthiomethyl-6-chlorobenzoxazolone or methyl isothiocyanate.
- 25 5. A method as claimed in any one of the preceding claims wherein the water-immiscible solvent is employed in an amount of 20 to 200% by weight, more preferably of 50 to 120% by weight, based on the amount of the agrochemical.
- 30 6. A method as claimed in any one of the preceding claims wherein the water-immiscible solvent is a hydrocarbon, halohydrocarbon, aromatic hydrocarbon having a nitrogen atom, C_6-C_{12} alkanol, ether, ketone, ester, or fatty acid.
7. A method as claimed in claim 6 wherein the water-immiscible solvent is dichloromethane, acetophenone, isophorone, n-octyl alcohol, benzene, toluene, or xylene.
8. A method as claimed in any one of the preceding claims wherein the average size of the fine particles is less than 20 μm , preferably less than 5 μm .
- 35 9. A method of controlling weeds, fungus or pests, comprising applying to the weeds fungus, pests or their locus a herbicidal, fungicidal or pesticidal formulation which has been prepared by a method as defined in any one of claims 1 to 8 or which comprises fine particles of a hydrophobic solid agrochemical dispersed in an aqueous medium, the aqueous medium further containing a surfactant and, in an amount smaller than that necessary to dissolve the agrochemical completely, a water immiscible solvent in which the agrochemical is highly soluble and optionally a thickening agent.
- 40 10. The use as an agrochemical of an agrochemical formulation which has been prepared by a method as defined in any one of claims 1 to 8 or which comprises fine particles of a hydrophobic solid agrochemical dispersed in an aqueous medium, the aqueous medium further containing a surfactant and, in an amount smaller than that necessary to dissolve the agrochemical completely, a water immiscible solvent in which the agrochemical is highly soluble and optionally a thickening agent, the agrochemical preferably being a herbicide, a fungicide or an insecticide.
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 N.º de publicación: **ES 2 071 012**

51 Int. Cl.⁸: A01N 25/04
A01N 25/30

12

TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Número de solicitud europea: **90302891.8**
86 Fecha de presentación : **16.03.90**
87 Número de publicación de la solicitud: **0 388 239**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **19.09.90**

54 Título: **Suspensiones agroquímicas o biocidas.**

30 Prioridad: **17.03.89 GB 8906234**

73 Titular/es: **Albright & Wilson Limited**
210-222 Hagley Road West
Oldbury Warley West Midlands B68 0NN, GB

45 Fecha de la publicación de la mención BOPI:
16.06.95

72 Inventor/es: **Lambie, Alan James;**
Akred, Brian John;
Nicholson, William John y
Newton, Jill Elisabeth

45 Fecha de la publicación del folleto de patente:
16.06.95

74 Agente: **Ungría López, Javier**

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 (artº 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

122
122

DESCRIPCION

La presente invención proporciona nuevos medios de suspensión de sustancias biocidas o agroquímicamente activas relativamente insolubles en agua en un medio acuoso sin necesidad de emplear disolventes contaminantes del ambiente. El término "agroquímico" se utiliza aquí de forma amplia para abarcar los productos químicos que matan, atrapan, repelen o inhiben el crecimiento o la reproducción de organismos indeseados ("pestes") o que protegen o promueven el crecimiento sano o la reproducción sana de organismos deseados tales como cultivos, plantas ornamentales, ganado y animales domésticos, y que son útiles en agricultura, horticultura, bosques, cría de animales, tratamiento de aguas y organización de tierras, por ejemplo para aplicación a campos, cultivos, huertos, ganado, jardines, bosques, setos, parques, recintos industriales, lugares en construcción, aeropuertos, carreteras, ferrocarriles, ríos, lagos, estanques, canales, obras de irrigación y drenado y similares.

Las pestes incluyen animales vertebrados tales como roedores, conejos y palomas, invertebrados tales como insectos, acáridos, babosas, caracoles, nematodos, gusanos planos, ciempiés y protozoos patógenos, malas hierbas, hongos, mohos, briofitas, líquenes, algas, levaduras, bacterias y virus.

La expresión "sustancias biocida y agroquímicamente activas" incluye sustancias destinadas a matar, atrapar, repeler o a prevenir o inhibir el crecimiento o la reproducción de cualquiera o de todas las pestes mencionadas. Incluyen también promotores de crecimiento tales como hormonas, auxinas, giberelinas, nutrientes, elementos traza para aplicar al suelo o a cultivos y biocidas empleados en el tratamiento de aguas tales como agua de calderas, agua de procesos, agua de refrigeración, agua de inyección en campos petrolíferos, sistemas de acondicionamiento de aire y calefacción central, pero excluyen piensos de animales y preparaciones veterinarias para administración interna.

Para controlar pestes y/o para promover el crecimiento sano de cultivos y ganado, se utilizan extensivamente un cierto número de sustancias biocida y agroquímicamente activas sustancialmente insolubles en agua. Con este propósito, es normalmente necesario o preferible aplicarlas en forma de fluido y sobre todo en forma diluida. Esto requiere con frecuencia que las sustancias activas se formulen en un concentrado de base acuosa estable adecuado para su dilución con agua.

Hasta ahora, el único método práctico de formulación de muchos de los compuestos agroquímicos poco solubles en agua ha sido disolverlos en un disolvente orgánico inmiscible con agua, normalmente un hidrocarburo aromático tal como xileno o isoforona, y emulsionar en agua la solución orgánica resultante. Un inconveniente importante de este método es que los disolventes comúnmente utilizados son indeseables ecológicamente y desde el punto de vista de la salud humana. Únicamente la falta de medios alternativos practicables para formular muchos productos agroquímicos ha evitado restricciones más severas en el uso de estos disolventes.

Otros modos de intentar resolver el problema de aplicación de productos agroquímicos poco solubles en agua han incluido la formulación de polvos humectables o gránulos dispersables, presentando ambas soluciones problemas para el usuario en relación con el manejo de sólidos y su dispensación en líquido. Se han hecho intentos de preparar suspensiones acuosas concentradas de productos agroquímicos, pero éstas han aminorado generalmente de una pobre estabilidad que conduce a la sedimentación al dejar en reposo, a una viscosidad alta que conduce a dificultades en el manejo y dilución, y/o un alto coste debido al empleo de dispersantes y espesantes caros. Los autores de la presente invención han encontrado ahora un método de suspensión de productos biocidas y agroquímicos relativamente insolubles en agua para formar suspensiones acuosas muy concentradas, estables, vertibles para su dilución con agua antes de su aplicación, método que no se basa en el uso de disolventes potencialmente perjudiciales. La invención es aplicable en general a la preparación de suspensiones estables de un amplio intervalo de productos biocidas y agroquímicos insolubles o apenas solubles, que incluyen muchos de los hasta ahora sólo disponibles en disolventes orgánicos, o como polvos humectables, o gránulos dispersables, o como suspensiones inestables.

Los autores de la presente invención han descubierto que los productos biocidas y agroquímicos sustancialmente insolubles en agua o apenas solubles en agua se pueden suspender en concentraciones de 10 a 70% en peso o más altas en sistemas acuosos de agentes tensioactivos estructurados. La expresión "sistema de agente tensioactivo estructurado" se refiere a sistemas acuosos en los que los compuestos tensioactivos forman mesofases que comprenden estructuras mayores que las micelas esféricas convencionales, las cuales interactúan para impartir propiedades tixotrópicas al medio acuoso. Las estructuras pueden ser sólidas, de mesofase, o líquidas y pueden tener forma de esferulitas con multicapas o laminillas dispersas en forma discontinua o emulsionada en el sistema o formando estructuras reticulares débiles o de varillas o discos. El tamaño de las estructuras está, típicamente, entre 0,01 y 200 micras, preferiblemente entre 0,5

123
123

y 20 micras. Los sistemas de compuesto tensioactivo estructurado se forma usualmente por interacción de agentes tensioactivos con electrolitos sales o bases disueltos. Estos sistemas están presentes en algunos detergentes líquidos y composiciones de limpieza y se han descrito, por ejemplo, en las Patente británica GB-2.123.846 y Solicitud de Patente británica GB-A-2.153.380.

5 El uso de compuestos tensioactivos estructurados para suspender compuestos agroquímicos ofrece una serie de ventajas potenciales. En muchos casos aumenta la actividad y/o selectividad del material activo. Los compuestos tensioactivos estructurados son capaces de suspender un amplio intervalo de tamaños de partícula y se pueden adaptar a un amplio intervalo de pH, por ejemplo, por selección apropiada del
10 agente tensioactivo. Los sistemas se pueden obtener en general en una forma estable al efecto de cizalla lo que facilita su trituración en húmedo.

La presente invención proporciona una suspensión que comprende un compuesto tensioactivo estructurado que lleva en suspensión partículas o gotitas de una sustancia biocida o agroquímicamente activa
15 sustancialmente insoluble o apenas soluble en agua en una relación ponderal de agente tensioactivo total a la citada sustancia activa de menos de 20:1. En particular, la presente invención proporciona suspensiones que comprenden agua, suficiente compuesto tensioactivo para proporcionar una estructura de suspensión de sólido y suficiente electrolito desolubilizante del compuesto tensioactivo disuelto para formar la citada estructura.

20 Preferiblemente, el producto puede consistir en una estructura lamelar tal como las descritas en la Patente británica GB-2 123 846 o más preferiblemente una estructura esferulítica tal como las descritas en la Solicitud de Patente británica GB-A-2 153 380.

25 *Compuestos tensioactivos*

Las composiciones de la presente invención contienen preferiblemente al menos un 3%, más habitualmente al menos un 4%, por ejemplo, al menos un 5% en peso de compuestos tensioactivos. Los compuestos tensioactivos pueden constituir hasta aproximadamente el 35% en peso de la composición,
30 aunque se prefieren utilizar, por motivos de economía, concentraciones más bajas, por ejemplo, menos del 30%, más usualmente menos del 20%, preferiblemente menos del 15%, por ejemplo 7 a 10% en peso.

El compuesto tensioactivo puede consistir, por ejemplo, sustancialmente en al menos una sal difícilmente soluble en agua de ácido sulfónico o sulfúrico mono-esterificado, por ejemplo un alquilbenzenosulfonato, sulfato de alquilo, sulfato de éter alquílico, olefin sulfonato, alcano sulfonato, sulfato de alquilfenol, sulfato de éter alquilfenólico, sulfato de alquiletanolamida, sulfato de éter de alquiletanolamida, o ácido alfa sulfo-graso o sus ésteres teniendo cada uno al menos un grupo alquilo o alquénilo de 8 a 22, más usualmente 10 a 20, átomos de carbono alifáticos. Estos grupos alquilo o alquénilo son, preferiblemente, grupos primarios de cadena lineal pero pueden, opcionalmente, ser secundarios o de cadena ramificada. La expresión "éter" de aquí en adelante se refiere a grupos oxialquilenos y homo- y poli-oxialquilenos mixtos tales como polioxietileno, polioxipropileno, grupos glicerilo y polioxietileno-oxipropileno mixto o glicerilo-oxietileno mixto, glicerilo-oxipropileno, o grupos glicerilo-oxietileno-oxipropileno, que contienen típicamente de 1 a 20 grupos oxialquilenos. Por ejemplo, el compuesto tensioactivo sulfonado o sulfatado puede ser dodecil benceno sulfonato de sodio, hexadecil benceno sulfonato de potasio, dodecil dimetil benceno sulfonato de sodio, lauril sulfato de sodio, sebo-sulfato de sodio, oleil sulfato de potasio, lauril monoetoxi sulfato de amonio, o cetil etoxilato 10 moles sulfato de monoetanolamina.

Otros compuestos tensioactivos aniónicos útiles según la presente invención incluyen sulfosuccinatos graso alquílicos, sulfosuccinamatos de éter alquílico graso, sulfosuccinamatos de éter alquílico graso, sarcosinatos de acilo, acil tauridas, isetionatos, jabones tales como estearatos, palmitatos, resinatos, oleatos, linoleatos, colofonias, jabones y carboxilatos de éter alquílico y saponinas. También se pueden utilizar ésteres fosfato aniónicos incluyendo los compuestos tensioactivos naturales tales como lecitina. En cualquier caso, el compuesto tensioactivo aniónico contiene típicamente al menos una cadena hidrocarbonada alifática que tiene de 8 a 22, preferiblemente 10 a 20, normalmente una media de 12 a 18 átomos de
55 carbono, un grupo ácido ionizable tal como un grupo sulfato, carboxi, fosfono o fosfato ácido, y, en el caso de éteres, uno o más grupos glicerilo y/o de 1 a 20 etilenoxi y/o propilenoxi.

Los compuestos tensioactivos aniónicos preferidos son sales de sodio. Otras sales de interés comercial son las de potasio, litio, calcio, magnesio, amonio, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina y
60 alquilaminas que contienen hasta siete átomos de carbono alifáticos.

El compuesto tensioactivo puede contener opcionalmente o consistir en compuestos tensioactivos no-

124
124

iónicos. El compuesto tensioactivo no-iónico puede ser, por ejemplo, una alcanolamida de C₁₀₋₂₂ de una mono- o di-alcanolamina inferior, tal como monoetanolamida o dietanolamida de coco o sebo. Otros compuestos tensioactivos no-iónicos que pueden estar opcionalmente presentes incluyen alcoholes etoxilados, ácidos carboxílicos etoxilados, aminas etoxiladas, alquilolamidas etoxiladas, alquifenoles etoxilados, ésteres glicéricos etoxilados, ésteres de sorbitano etoxilados, ésteres fosfato etoxilados, y análogos propoxilados, butoxilados y mixtos etoxi/propoxi y/o butoxi de todos los compuestos no-iónicos etoxilados antes mencionados, que tienen todos un grupo alquilo o alquenilo de C₈₋₂₂ y hasta 20 grupos etilenoxi y/o propilenoxi y/o butilenoxi, o cualquier otro compuesto tensioactivo no-iónico que haya sido incorporado hasta ahora en las composiciones detergentes líquidas o en polvo, por ejemplo, óxidos de amina. Los últimos tienen típicamente al menos un grupo alquilo o alquenilo de C₈₋₂₂, preferiblemente C₁₀₋₂₀ y hasta dos grupos alquilo inferior (por ejemplo C₁₄, preferiblemente C₁₋₂).

Los compuestos no-iónicos preferidos para la presente invención son, por ejemplo, los que tienen un intervalo de equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) de 6-18, por ejemplo, 8-12.

Las composiciones de la presente invención pueden contener compuestos tensioactivos catiónicos, entre los que se incluyen aminas cuaternarias que tienen al menos un alquilo o alquenilo de cadena larga (por ejemplo C₁₂₋₂₂, típicamente C₁₆₋₂₀) opcionalmente un grupo bencilo y el resto de los cuatro sustituyentes grupos alquilo de cadena corta (por ejemplo de C₁₋₄). También se incluyen entre ellos imidazolininas e imidazolininas cuaternizadas que tienen al menos un grupo alquilo o alquenilo de cadena larga, y amido aminas y amido aminas cuaternizadas que tienen al menos un grupo alquilo o alquenilo de cadena larga. Los compuestos tensioactivos cuaternizados son todos usualmente sales de aniones que imparten un grado de hidrosolubilidad tales como formiato, acetato, lactato, tartrato, cloruro, metosulfato, etosulfato, sulfato o nitrato.

Las composiciones de la presente invención pueden contener también uno o más compuestos tensioactivos anfóteros, entre los que se incluyen betaínas, sulfobetaínas y fosfobetaínas formadas por reacción de un compuesto de nitrógeno terciario adecuado que tiene un grupo alquilo o alquenilo de cadena larga con el reactivo apropiado, tal como ácido cloroacético o propano sulfónico. Entre los ejemplos de compuestos adecuados que contienen nitrógeno terciario se incluyen aminas terciarias que tienen uno o dos grupos alquilo o alquenilo de cadena larga y opcionalmente un grupo bencilo, siendo cualquier otro sustituyente un grupo alquilo de cadena corta; imidazolininas que tienen uno o dos grupos alquilo o alquenilo de cadena larga y amidoaminas que tienen uno o dos grupos alquilo o alquenilo de cadena larga.

Los tipos de compuesto tensioactivo específicos antes descritos se dan únicamente como ejemplo de los compuestos tensioactivos más comunes adecuados para su uso según la presente invención. Se puede incluir cualquier compuesto tensioactivo capaz de formar un sistema estructurado. En "Surface Active Agents y Detergents" de Schwartz Perry y Berch se da una descripción más completa de los principales tipos de compuestos tensioactivos que se encuentran en el comercio.

Electrolito

Los compuestos electrolito disueltos son constituyentes especialmente preferidos de las composiciones de la presente invención. Para los propósitos de esta Memoria "electrolito" significa un compuesto no-superficialmente-activo, hidrosoluble, ionizable, que tiende a desolubilizar o "precipitar por desplazamiento salino" los compuestos tensioactivos desde la solución o solución micelar. Aunque es posible preparar sistemas estructurados en ausencia de electrolito si la concentración del compuesto tensioactivo es suficientemente alta, la movilidad de estos sistemas es frecuentemente insuficiente a menos que el compuesto tensioactivo se haya seleccionado con mucho cuidado. La adición de electrolito permite la preparación de sistemas estructurados móviles que contienen concentraciones relativamente bajas de compuesto tensioactivo.

El electrolito puede estar presente en concentraciones que llegan hasta la saturación. Típicamente, cuanto menos cantidad de compuesto tensioactivo está presente, más electrolito se requerirá para formar una estructura capaz de soportar materiales sólidos. En la presente invención se prefiere en general utilizar concentraciones más altas de electrolito y concentraciones más bajas de compuesto tensioactivo, y seleccionar los electrolitos más barato por razones económicas. Así, el electrolito estará presente normalmente en una concentración de al menos 1% en peso basado en el peso total de la composición, más normalmente al menos 2%, por ejemplo, más del 3%, preferiblemente más del 4%, especialmente más del 5%. Normalmente, la concentración es inferior a 30% y más habitualmente inferior al 20%, por ejemplo, menos del 15% en peso. Típicamente, la concentración está entre 5 y 12%.

+25
125

La concentración máxima de electrolito depende, entre otras cosas, del tipo de estructura y de la viscosidad requerida así como de la consideración de costes. Se prefiere la formación de sistemas de esferulitas tal como se describe en la Solicitud de Patente británica GB-A-2.153.380 de los autores de la presente invención con el fin de obtener un equilibrio satisfactorio entre movilidad y carga rentable de los productos agroquímicos suspendidos. La concentración óptima de electrolito para cualquier tipo particular y cantidad de compuesto tensioactivo puede determinarse de la manera descrita en la solicitud antes mencionada de los autores de la presente invención examinando la variación de la conductividad eléctrica con la concentración creciente de electrolito hasta que se observa el primer mínimo de la conductividad. Las muestras se pueden preparar y ensayar por centrifugación durante 90 minutos a 20.000G, ajustando la concentración de electrolito para obtener un medio de suspensión que no se separa en dos fases en la centrifuga. Preferiblemente, la concentración de electrolito se ajusta para proporcionar una composición que no se sedimenta al reposar durante tres meses a temperatura ambiente, o a 0°C o a 40°C. Preferiblemente, se ajusta también el contenido de electrolito para proporcionar una composición estable al esfuerzo de cizalla y, deseablemente, es aquel que no aumenta la viscosidad sustancialmente tras exposición a esfuerzo de cizalla normal.

Alternativamente, se puede añadir el suficiente electrolito para formar un sistema lamelar tal como el descrito en la Patente británica GB-2.123.846, por ejemplo, por adición de suficiente electrolito para asegurar que el medio de suspensión líquido se separa al centrifugarse a 800G durante 17 horas para formar una fase en reposo que contiene poco o nada de compuesto tensioactivo. La cantidad de agua en la formulación se puede ajustar entonces para obtener un equilibrio óptimo de movilidad y estabilidad.

Además de los costes, la selección del electrolito puede depender del uso al que se destina la suspensión. Las suspensiones fungicidas o pesticidas destinadas a la protección de cultivos contienen preferiblemente electrolitos no-fitotóxicos, o concentraciones que no lo son suficientemente altas para dañar el cultivo. Las composiciones herbicidas pueden contener herbicidas auxiliares o sinérgicos como electrolito o parte de él. El electrolito seleccionado habrá de ser compatible químicamente con el sólido que se va a suspender. Entre los electrolitos típicos para su uso en la presente invención se incluyen metal alcalino, metal alcalino-térreo, sales de amonio o amina que incluyen cloruros, bromuros, yoduros, fluoruros, ortofosfatos, fosfatos condensados, fosfonatos, sulfatos, bicarbonato, carbonatos, boratos, nitratos, cloratos, cromatos, formatos, acetatos, oxalatos, citratos, lactatos, tartratos, silicatos, hipocloritos y, si se requiere, ajuste del pH, por ejemplo para mejorar la estabilidad del sólido suspendido o líquido disperso o rebajar la fitotoxicidad, ácidos o bases tales como ácidos clorhídrico, sulfúrico, fosfórico o acético, o hidróxidos de sodio, potasio, amonio o calcio, o silicatos alcalinos.

Puede ser conveniente seleccionar nutrientes de plantas como electrolito, o como parte de él, como por ejemplo, nitratos, potasa y/o fosfatos. Es preferible evitar los electrolitos que forman precipitados insolubles con los compuestos tensioactivos o que dan lugar a la formación de grandes cristales, por ejemplo, de más de 1 mm al reposar. Así, por ejemplo, son indeseables, las concentraciones de sulfato de sodio cercanas a su concentración de saturación en la composición a temperatura ambiente.

Sustancia activa suspendida

La sustancia biocida o agroquímicamente activa suspendida puede comprender uno o más productos agroquímicos o biocidas tales como productos selectivos o de amplio espectro herbicidas, desfoliantes, insecticidas, acaricidas, moluscocidas, nematocidas u otros vermícidias, fungicidas, bactericidas, viricidas y otros pesticidas, nutrientes de plantas o reguladores del crecimiento o desarrollo.

El tamaño de la partícula o de la gotita del material suspendido puede variar mucho. El tamaño máximo que puede estar suspendido establemente depende de la densidad de la fase suspendida y del punto de fluencia del medio de suspensión. Sin embargo, los autores de la presente invención prefieren, por razones prácticas, que el tamaño máximo de partícula sea inferior a 1 mm, preferiblemente inferior a 500 micras. Más preferiblemente, el tamaño medio de partícula y la mayor parte de las partículas están en el intervalo de 0,1 a 250 micras, por ejemplo, 0,5 a 200, especialmente 1 a 100 micras. Frecuentemente, el tamaño medio de partícula está entre 1 y 10 micras.

Cuando la sustancia activa es un sólido de bajo punto de fusión, es a veces deseable incorporar una pequeña cantidad de un rebajador del punto de fusión para inhibir los cambios de fase durante la manufactura o almacenamiento de la composición. Estos cambios pueden dar lugar a inestabilidad.

Entre los ejemplos de sustancias activas adecuadas se incluyen etofumesato, fenmedifam, dazomet, mancozeb, metileno-bisioicianato, amitraz y triflorina.

126
126

La proporción de la fase suspendida puede variar ampliamente entre aproximadamente 1% en peso y aproximadamente 80% en peso, pero más comúnmente está entre 10 y 60%. En general, se prefiere, por razones económicas, suspender la mayor cantidad de producto agroquímico como sea posible acomodar sin pérdida de movilidad, por ejemplo, 30 a 50%. La viscosidad de las suspensiones a un esfuerzo de cizalla de 21 seg^{-1} está, típicamente, entre 0,2 y 50 Pascales segundo, por ejemplo entre 0,2 y 5 Pascales segundo, preferiblemente 0,2 y 3 Pascales segundo, especialmente 0,2 y 1,5 Pascales segundo. En general, se prefiere que la viscosidad de la suspensión medida a 136 seg^{-1} esté en el intervalo de 0,05 a 10 Pascales segundo, preferiblemente 0,08 a 5 Pascales segundo, por ejemplo, 0,1 a 2 Pascales segundo y más preferiblemente 0,15 a 1 Pascal segundo.

Crecimiento de cristales y estabilidad

Un problema que surge en muchas suspensiones de sustancias biocida o agroquímicamente activas en agua es la falta de estabilidad debida a la interacción entre el producto agroquímico suspendido y el medio acuoso y/u otros componentes de la formulación. Por ejemplo, las suspensiones de amitraz presentan serios problemas de crecimiento de cristales que provienen de la ligera solubilidad en el medio acuoso, mientras que hay muchas parejas de productos agroquímicos que actúan sinérgicamente o complementariamente cuando se aplican a cultivos y son químicamente incompatibles cuando se almacenan juntos en concentrados acuosos.

La presente invención proporciona, según un modo de realización preferido, un método de protección de productos agroquímicos suspendidos en una formulación acuosa frente a la interacción con el medio acuoso de suspensión o con otros componentes de la formulación. Los autores de la presente invención han descubierto que los productos agroquímicos encapsulados en encapsulantes solubles en agua tales como polímeros formadores de película hidrosolubles pueden suspenderse establemente en líquidos acuosos estructurados y, sorprendentemente, retienen en grado sustancial su actividad en el almacenamiento.

La encapsulación en gomas y polímeros hidrosolubles formadores de película es una técnica muy conocida de unir una amplia variedad de ingredientes sensibles, entre los que se incluyen productos farmacéuticos y enzimas, y protegerlos de su deterioro durante el almacenamiento al aire. Estas cápsulas se utilizan convencionalmente en un medio acuoso, que disuelve la cápsula y libera el ingrediente activo inmediatamente antes de su uso. No es posible, por lo tanto, a primera vista, utilizar estas cápsulas para conseguir protección en el almacenamiento en medio acuoso.

Los autores de la presente invención creen que la sorprendente estabilidad de las cápsulas hidrosolubles en líquidos estructurados es debida al contenido relativamente alto de electrolito de los últimos. Se requiere electrolito para interactuar con los compuestos tensioactivos, que normalmente tienen estructura esferulítica o lamelar capaz de suspender partículas insolubles.

Las propiedades de suspensión de un detergente líquido estructurado contribuyen a evitar que el producto agroquímico protegido sufra aglomeración y sedimentación. Los autores de la presente invención creen que el electrolito evita también la disolución de las cápsulas hidrosolubles. Estas últimas protegen los productos agroquímicos hasta que la formulación se diluye para su uso, que es cuando el electrolito se diluye suficientemente para disolver la cápsula y liberar el producto químico.

Según un modo de realización, la presente invención proporciona una formulación agroquímica de base acuosa que comprende un medio acuoso de suspensión que lleva suspendidas partículas o gotitas de una sustancia biocida o agroquímicamente activa encapsulada o coacervada con un encapsulante hidrosoluble que es insoluble en el citado medio acuoso de suspensión. Preferiblemente, el medio de suspensión acuoso comprende un compuesto tensioactivo y electrolito suficiente para hacer que el compuesto tensioactivo forme una estructura capaz de soportar suspendidas las partículas sólidas y evitar la disolución del encapsulante.

Cuando el encapsulante es sólido a las temperaturas ambiente normales o está absorbido en gránulos sólidos, el compuesto agroquímico encapsulado puede formarse, por ejemplo, por granulación. Los gránulos de compuesto agroquímico en un granulador de lecho fluido o de artesa pueden recubrirse con el encapsulante fundido o con una solución acuosa concentrada del encapsulante que se evapora para dejar una película encapsulante. Alternativamente las finas partículas del producto agroquímico disperso en encapsulante fundido o acuoso pueden granularse o secarse por pulverización, respectivamente, para formar finas partículas encapsuladas. Esta tecnología es muy conocida. Un inconveniente del recubrimiento o granulación, sin embargo, es que algunas veces se encuentran dificultades para obtener una perfecta

127
127

encapsulación. Cualquier interrupción en la integridad del recubrimiento puede hacer que los gránulos de compuesto agroquímico recubiertos se deterioren rápidamente cuando se añaden a medios acuosos de suspensión.

5 Según un modo de realización preferido, la presente invención proporciona un método de encapsular o coacervar productos agroquímicos suspendidos en compuesto tensioactivo acuoso estructurado, que contiene electrolito disuelto, que comprende la adición de una solución acuosa de encapsulante al mismo. El producto agroquímico y el encapsulante pueden añadirse juntos al compuesto tensioactivo acuoso antes, después o al mismo tiempo que el electrolito.

10 El encapsulante hidrosoluble utilizado en la presente invención puede ser una macromolécula orgánica hidrosoluble formadora de película tal como un polímero o goma. En la presente invención se prefiere en particular una polivinil pirrolidona hidrosoluble. Se puede utilizar también un alcohol polivinílico, un derivado de celulosa tal como carboxi-metilcelulosa, metilcelulosa, o hidroxipropilcelulosa, una goma tal como goma guar, goma benzoína, goma tragacanto, goma arábiga o goma acacia, una proteína tal como caseína, gelatina o albúmina, un hidrato de carbono tal como almidón, dextrosa, galactosa, o amilosa, una amilopectina, o policarboxilatos tales como poliacrilatos o polimaleatos. El encapsulante es preferiblemente un compuesto no-tensioactivo o poli glicol.

20 El encapsulante hidrosoluble es, preferiblemente, un polímero soluble en agua que se precipita por un electrolito para formar una película sólida gelatinosa o viscosa o una capa adherida alrededor de las partículas del compuesto agroquímico. La solución del encapsulante puede tener convenientemente una concentración de 0,5% en peso de encapsulante basado en el peso de la solución hasta la concentración de saturación.

25 Cuando se utiliza un polímero tal como, por ejemplo, polivinilpirrolidona como encapsulante, se prefiere utilizar un polímero con un peso molecular de 10.000 a 1.5000.000, por ejemplo, 15.000 a 1.000.000, más preferiblemente 20.000 a 900.000, especialmente 25.000 a 800.000. En el caso del poli alcohol vinílico, se prefieren en particular polímeros con un peso molecular de 18.000 a 140.000, preferiblemente 50.000 a 120.000, por ejemplo, 80.000 a 100.000. Preferiblemente, el poli alcohol vinílico utilizado según la presente invención es un poli éster vinílico parcialmente hidrolizado de un ácido carboxílico inferior (por ejemplo de C₁₄), especialmente poli acetato de vinilo, con un grado de hidrólisis de más del 25% y deseablemente menos del 95%, especialmente 50 a 90%, más preferiblemente 60 a 80%, por ejemplo 70% a 75%.

35 También es posible encapsular partículas de productos agroquímicos en líquidos hidrófobos tales como aceite de silicona, vaselina o aceite pesado refinado que son insolubles en compuesto tensioactivo acuoso. Estos encapsulantes hidrófobos pueden resultar preferidos para ciertos pesticidas cuya retención y actividad sobre las hojas puede potenciarse por la presencia del medio líquido hidrófobo.

40 Los productos agroquímicos sólidos o líquidos pueden dispersarse en un líquido hidrófobo tal como aceite de silicona y la propia dispersión dispersarse en el medio de compuesto tensioactivo acuoso.

45 El sistema de producto agroquímico encapsulado tiene preferiblemente un tamaño medio de partícula en el intervalo de 2 μ a 2,5 mm, especialmente 5 μ a 1 mm, deseablemente 10 μ a 700 μ , más deseablemente 100 μ a 500 μ . Se prefiere en particular dispersar las partículas en el intervalo de 100 a 350 μ .

Las partículas protegidas comprenden típicamente de 0,5 a 90% en peso de encapsulante basado en el peso de la partícula, preferiblemente 1 a 50%, por ejemplo 2 a 20%.

50 La estabilidad puede quedar afectada también por la aglomeración o interacción similar entre los cristallitos suspendidos. Esto se puede evitar utilizando inhibidores estéricos tales como polielectrolitos. Por ejemplo, se puede emplear una proporción menor de, por ejemplo, 0,1 a 10%, preferiblemente 0,5 a 5%, especialmente 1 a 4% en peso de un poliacrilato o copolímero de anhídrido maleico.

55 *Otros ingredientes*

60 Se prefiere que las suspensiones de la presente invención tengan propiedades de baja formación de espuma. Aunque esto se puede alcanzar por selección de compuestos tensioactivos que sean inherentemente de baja formación de espuma, se prefiere en general incluir antiespumantes tales como antiespumantes de aceite de silicona, ésteres fosfato, alcoholes grasos o aceites de hidrocarburos. Típicamente, los antiespumantes se requieren en concentraciones de 0,1 a 5% en peso.

128
128

La composición puede incluir opcionalmente un agente de suspensión tal como carboximetilcelulosa o polivinil pirrolidona, por ejemplo, en cantidades de 0,1 a 5%, preferiblemente 0,5 a 2% en peso.

La composición puede contener también, opcionalmente, agentes sinérgicos, biocidas solubles, nutrientes de plantas, reguladores del crecimiento de plantas, conservantes, agentes tampón, anticongelantes, colorantes y aromas.

Es preferible que la composición no contenga ningún disolvente orgánico, ya sea miscible con agua tales como alcoholes inferiores mono- o poli-hidroxílicos, cetonas y poliéteres, o ya sea disolvente inmiscible con agua tales como hidrocarburos aromáticos, ni compuestos hidrófilos tales como urea, bencenosulfonato o alquil(inferior)benceno sulfonatos. Los disolventes y las sustancias hidrófilas tienden a interferir con la estructuración del compuesto tensioactivo y requieren el uso de cantidades mucho mayores de agente tensioactivo y/o electrolito. También pueden aumentar el coste de la formulación sin aumentar el rendimiento por lo general. Los disolventes aromáticos además son indeseables debido a la toxicidad. Se prefiere, por tanto, en caso de que estén presentes, que los disolventes y sustancias hidrófilas estén en una proporción inferior al 10%, más preferiblemente menor al 5% y, lo más preferible, que sean menos del 1%, por ejemplo, menos del 0,5%, habitualmente menos del 0,1% y más comúnmente menos del 0,05% en peso.

Se prefiere asimismo que no haya agentes espesantes polímeros tales como gomas y si están presentes que sea en concentraciones inferiores a 5%, preferiblemente menos del 0,5% ya que generalmente no son necesarios para estabilizar las composiciones e incrementarán el coste y la viscosidad de las suspensiones.

La invención quedará ilustrada por los siguientes ejemplos en los que todos los porcentajes se dan en pesos basados en peso del total.

Ejemplo 1

	Monoetanolamida de coco (C ₁₂ -C ₁₄)	2,1%
30	Alquil(lineal)benceno sulfonato (C ₁₂)	5,2%
	Agua	51,4%
	Desespumante de silicona	0,1%
	Etofumesato	40,0%
35	Nitrato de sodio	1,2%

Ejemplo 2

	Alquil(lineal)benceno sulfonato (C ₁₂)	4,9%
40	Lauril etoxi(3 moles) sulfonato de sodio Na	1,7%
	Agua	49,7%
	Desespumante de silicona	0,1%
	Etofumesato	40,0%
	Nitrato de sodio	3,6%

Ejemplo 3

	Dietanolamida de coco (C ₁₂ -C ₁₄)	3 %
	Alquil(lineal)benceno sulfonato (C ₁₂)	3 %
50	Agua	50,9%
	Desespumante de silicona	0,1%
	Nitrato de sodio	3 %
	Etofumesato	40,0%

129
129

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES

202085
Bogotá, D.C.,

Abogado
MARGARITA CASTELLANOS

ASUNTO	Radicación	05111062
	Trámite	011
	Evento	378
	Actuación	519
	Oficio	864
	Folios	27

Patente de Invención	☒	Patente de Modelo de Utilidad	☐
Vía Nacional	☐		
Vía PCT (fase nacional)	☒	Cap. I	☒
		Cap. II	☐

No. Sol. Internacional: PCT/JP2004/005193
Fecha de Presentación Internacional: 2004-04-12

Como resultado del examen de fondo, realizado con fundamento en el artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica:

1. Documentos estudiados

Capítulo descriptivo: Folios 50 a 73 tal y como fueron presentados.
Capítulo reivindicatorio: Folio 74 a 77 tal y como fueron presentados.
Prioridad: folio 1 JP2003-113121 2003-04-17.
Respuesta del solicitante: Folios 97 a 99 y 104 a 105
Nuevo capítulo reivindicatorio: Folios 102 a 103.

2. Objeto de la invención

Título de la solicitud: Composición agroquímica en suspensión acuosa. Folio 1.

Objeto de la invención: El objeto de la presente solicitud de patente de invención se refiere a una composición agroquímica en suspensión acuosa que contiene un ingrediente agroquímicamente activo altamente soluble en agua pero con supresión del crecimiento de las partículas con el tiempo.

La solicitud en estudio indica que las tecnologías del arte previo están relacionadas con composiciones de suspensiones acuosas con un herbicida tipo sulfonilurea donde la solubilidad en agua es dependiente del pH y la estabilidad del herbicida no es suficiente para almacenamientos largos debido al ajuste del pH para la reducción de la solubilidad.

130

El objeto de la solicitud definido anteriormente se clasificó en la IPC A01N 25/04, 43/54, 43/653.

3. De la solicitud de Patente

3.1. Reivindicaciones (artículo 30 D 486)

El capítulo reivindicatorio continua siendo confuso y sin sustento en la descripción. La reivindicación 1 lista una serie de ingredientes activos que no se relacionan entre sí, ni en estructura ni en actividad, y que evidentemente no se encuentran enteramente sustentados en la descripción una vez que allí solo se presentaron ejemplos de formulaciones con tan solo dos de los ocho ingredientes activos indicados.

Asimismo los posibles compuestos que cubre el componente B, tampoco se encuentran enteramente sustentados en la descripción. El componente B se presenta como una amplia generalización a partir de ejemplos de sales puntuales. A saber carbonato de sodio, carbonato ácido de sodio ó amonio y cloruro de sodio.

El solicitante debe limitar el alcance de la invención (de forma clara y concisa) a la materia que se encuentre enteramente sustentada en la descripción.

Ahora bien el párrafo "...teniendo el componente A una solubilidad a 20°C de 0.4-2 g/100mL en una solución acuosa del componente B de la cual la proporción de composición del componente B y agua es la misma que en la proporción." Es confusa debido a que no se sabe específicamente cual es la composición del componente B. Entiéndase "composición" como las sales del componente B (que como se anota en la misma reivindicación 1 puede ser al menos una ó varias sales" y la concentración de dichas sales. Sírvasse especificar de forma clara y precisa el componente B.

En conclusión, el capítulo reivindicatorio no cumple con el requisito de claridad y sustento en la descripción de acuerdo al art. 30 de la Decisión 486 o art.22 Tratado PCT.

4. Determinación del Estado de la Técnica

Considerando que la fecha de la prioridad de la solicitud es 2003-04-17, se realizó la búsqueda en el estado de la técnica y se encontraron los documentos relacionados a continuación, que pueden afectar la patentabilidad del objeto de la presente solicitud:

Nº	Documento	Título	Fecha de publicación
D2	US4936900	Stabilized aqueous formulations of sulfonylurea salts	1990-06-26
D3	EP 0253682	Suspension type agrochemical formulation	1988-01-20
D4	ES 2071012	Suspensiones agroquímicas ó biocidas	1990-09-19

Así las cosas la composición agroquímica en suspensión acuosa de esta solitud no presentan ningún efecto técnico inesperado ni sorprendente; una vez que utiliza una tecnología conocida por ejemplo desde D4 con ingredientes activos conocidos por ejemplo desde D2. De tal forma que la materia de las reivindicaciones 1 a 3 se derivan de manera evidente del arte previo y carecen de nivel inventivo.

6. Respuesta a los argumentos del solicitante

Se tuvieron en cuenta los argumentos del solicitante.

7. Conclusión

Los requisitos de patentabilidad de la presente solicitud se encuentran afectados así:

N°	Documento N°	Reivindicaciones afectadas	Requisito que afecta
D2	US4936900	1-3	Nivel Inventivo
D3	EP 0253682	1-3	Nivel Inventivo
D4	ES 2071012	1-3	Nivel Inventivo

En cumplimiento del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le indica que debe dar respuesta dentro del término de sesenta días contados a partir de la fecha de notificación de la presente comunicación. En caso de no dar respuesta al presente requerimiento, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, se denegará la patente.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única N° 10 de 2001.


ALIX CARMONA CÉSPEDES DE VERGEL

Directora de Nuevas Creaciones (C)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista, de fecha

29 ENE. 2010.

CONCEPTO TÉCNICO No. 323	EXAMINADOR TÉCNICO Código No.202085
---------------------------------	---