

Q P.

Industria y Comercio

S U P E R I N T E N D E N C I A

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

DCT



SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

07-71231

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO

COMPOSICION COMPATIBLE CON FERTILIZANTES

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

1. SOLICITANTE

BAYER CROPSCIENCE LP

DOMICILIO

RESEARCH TRIANGLE PARK, CAROLINA DEL NORTE, ESTADOS
UNIDOS DE AMERICA.

74. APODERADO

EMILIO FERRERO

C.C.438.019 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D. C.,

(FORMA P-10)



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-071231- -00000-0000

Fecha: 2007-07-12 16:54:43

Dep. 2020 NÚCREACIÓN

Tra. 11 PATENTEIYII

Eve: 378 FASENACIONALI

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 152

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE

PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL

1

☒ Patente de Invención.

☒ Capítulo I.

☐ Patente de Modelo de Utilidad.

☐ Capítulo II.

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre: **BAYER CROPSCIENCE LP**
sociedad constituida y existente bajo las
leyes del Estado de Delaware, Estados
Unidos de América.

Dirección: 79TW Alexander Drive,
Research Triangle Park,
Carolina del Norte 27709,
Estados Unidos de América

Domicilio: Research Triangle Park, Carolina
del Norte, Estados Unidos de
América

IDENTIFICACIÓN

C.C.☐

C.E.☐

NIT☐

Otro☐

Cual

Número

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: **EMILIO FERRERO**

Dirección: **Carrera 4ª. No. 72-35**

Teléfono: **347 36 11**

Fax: **211 86 50**

E-mail: **clientes@camyp.com.**

Domicilio: **Bogotá, Colombia.**

IDENTIFICACIÓN

C.C.☒

C.E.☐

NIT☐

Otro☐

Cual

Número **438.019** T.P **31.929**

4

INVENTOR (ES)
(72)

1. Chi-Yu R. CHEN
1105 Chestnut Lane,
Liberty,
Missouri 64068,
Estados Unidos de América

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/US2006/002479

Fecha: 20 de enero de 2006

Publicación Internacional No. WO 2006/079079 A1

Fecha: 27 de julio de 2006

6

Título (54)

COMPOSICION COMPATIBLE CON FERTILIZANTES

7

Clasificación Internacional (51)

C05F 007/002

8

Prioridad

SI☒ NO☐

(33) País de Origen

US
US

(32) Fecha

21 de enero de 2005
5 de enero de 2006

(31) Número de Solicitud

11/041,167
11/325,525

9

Comprobante de pago No.:

07-53,793

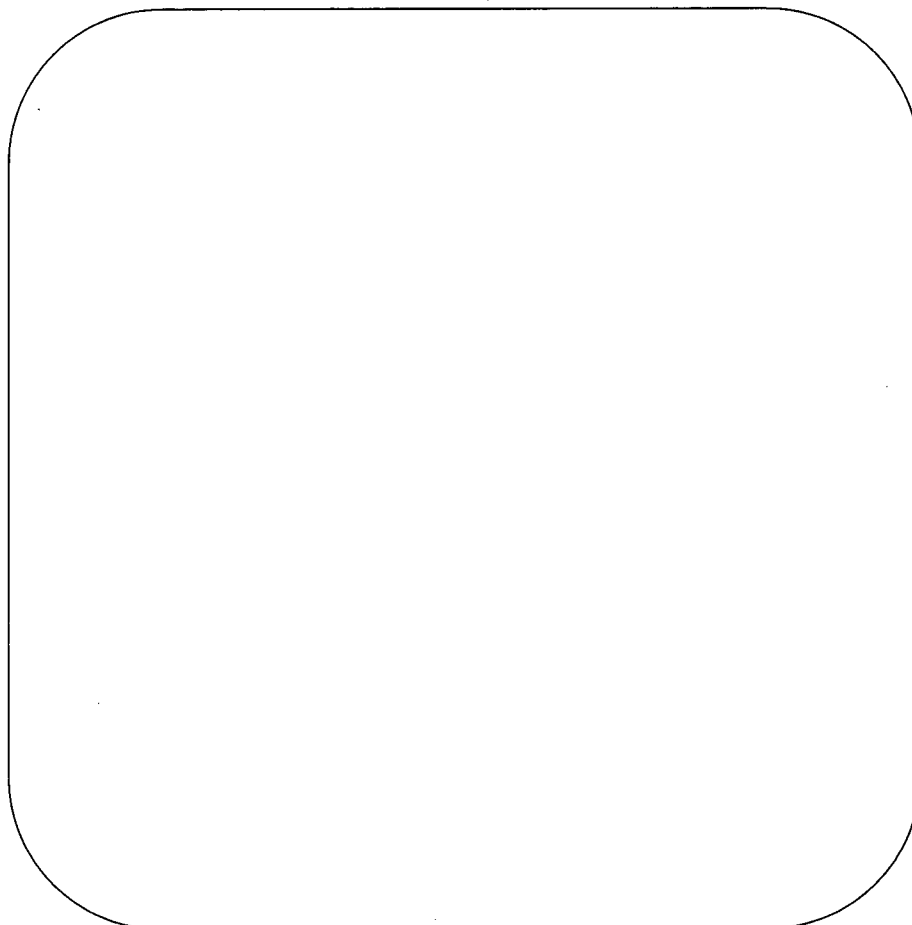
Fecha: 3 de julio de 2007

10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 482.000.00.
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA

12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE:EMILIO FERRERO**FIRMA :**C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2006/079079 A1

Descripción:

Páginas 60 en el idioma original

Páginas 67 en español

Reivindicaciones: Número (s) 34

Figuras: Número (s)

2. ☒ **Forma PCT/ISA/210.** Informe de Búsqueda Internacional.

3. ☒ Extracto de publicación.

**NO SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA
FASE INTERNACIONAL**

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
27 July 2006 (27.07.2006)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2006/079079 A1

(51) International Patent Classification:

C05F 7/02 (2006.01)	A01P 3/00 (2006.01)
C05B 1/00 (2006.01)	A01P 5/00 (2006.01)
C05C 1/00 (2006.01)	A01P 7/02 (2006.01)
C05D 1/00 (2006.01)	A01P 7/04 (2006.01)
A01N 25/04 (2006.01)	A01P 9/00 (2006.01)
A01N 25/22 (2006.01)	A01P 13/00 (2006.01)
A01N 25/30 (2006.01)	A01P 21/00 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/US2006/002479

(22) International Filing Date: 20 January 2006 (20.01.2006)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:

11/041,167	21 January 2005 (21.01.2005)	US
11/325,525	5 January 2006 (05.01.2006)	US

(71) Applicant (for all designated States except US): **BAYER CROPSCIENCE LP** [US/US]; 79TW Alexander Drive, Research Triangle Park, NC 27709 (US).

(72) Inventor; and

(75) Inventor/Applicant (for US only): **CHEN, Chi-Yu, R.** [US/US]; 1105 Chestnut Lane, Liberty, MO 64068 (US).

(74) Agents: **HENDERSON, Richard, E., L.** et al.; Bayer CropScience LP, 100 Bayer Road, Pittsburgh, PA 15205-9741 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every

kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every

kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: FERTILIZER-COMPATIBLE COMPOSITION

(57) Abstract: This invention relates to compositions compatible with liquid fertilizers and methods of use thereof.

WO 2006/079079 A1

FERTILIZER-COMPATIBLE COMPOSITION

BACKGROUND OF THE INVENTION

The present invention relates to compositions for use in agricultural and non-agricultural pest control applications, such as control of insects, weeds, and fungi.

5 Many pesticide formulations are tank-mixed as liquids in the field with many other pesticides, adjuvants, and the like to maximize application efficiency. Many tank mixtures include two or more pesticides and/or fertilizers.

Compatibility of fertilizers with pesticides in tank-mixtures has
10 proved a persistently troublesome problem. For example, chloronicotinyl (CNI) insecticides are known to be effective insecticides in agricultural and non-agricultural pest control, a known problem of this class of insecticides and other pesticides in general is the compatibility with fertilizers, particularly liquid fertilizer compositions. Despite the years of research,
15 there is no general solution to the incompatibility problem, although earlier practitioners have provided several proposed solutions, e.g., U.S. Patents 4,464,193, 5,516,747, and 4,071,617.

A major challenge lies in the unpredictability and complex nature of the final tank-mixtures. There are two general types of incompatibility of
20 pesticides and fertilizers: chemical and physical. For example chemical incompatibility of a pesticide and fertilizer occurs when a pesticide is hydrolyzed or subjected to other unwanted chemical reactions. Physical incompatibility occurs most frequently when the tank mixture forms an agglomerate due to, e.g., coagulation, flocculation, gelling, or precipitation
25 of crystals. The mixtures may form hard packed agglomerates or oil globules. Physical incompatibility present difficulties since the malfunctioning tank-mixture plugs conventional spray filters and nozzles.

The problem can be persistent despite the use of compatibility agents which mostly are organic nonionic surfactants. Between the two incompatibility types, the physical incompatibility is the most serious of all, since chemical incompatibility can be generally avoided beforehand.

- 5 Physical incompatibility is generally overcome by use of surfactants or wetting agents and dispersants. Although there have been pesticide suspension patents of fertilizer compatible compositions as described above, they are found to suffer from one major problem, foaming. This can be a persistent problem during tank mixing with fertilizers, apparently
- 10 caused by the presence of surfactant combinations. As a result, the foaming problem can lead to inaccurate spray volume of the fertilizer mix.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention provides a fluid thixotropic composition comprising

- 15 (a) an agrochemically active compound;
(b) a metal lignosulfate salt;
(c) a water soluble salt of a strong acid; and
(d) water;

wherein the compound is in the form of solid particles and/or liquid globules

20 of sufficiently small average diameter to be effectively dispersed in the composition and wherein the metal lignosulfate salt and water soluble salt are combined in amounts effective to disperse the particles and/or globules in the water.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

- 25 The agrochemically active compounds used in this invention include insecticides, herbicides, fungicides, and plant growth regulants, as well as their physical mixtures. For chemical classes and applications, as well as specific compounds of each class, see The Pesticide Manual, Thirteenth Edition (British Crop Protection Council, Hampshire, UK, 2003), as well as
- 30 The e-Pesticide Manual, Version 3 (British Crop Protection Council, Hampshire, UK, 2003-04)

7

Preferred agrochemically active compounds are solids that are partially soluble, insoluble, or substantially insoluble in water. Preferably, a suspension concentrate (SC or FS (when referring to seed treatment)) is made of a fine solid dispersion in aqueous medium. The essential

5 technique for making SC or FS involves fine-grinding and dispersing the solid active compound in the formulation aqueous phase by any of the well-known methods for doing so. Generally the technique involves adding a combined mixture of surfactants (e.g., wetting agents) and dispersant (e.g., known nonionic surfactants and water soluble polymers) along with

10 the active solid to the medium while mechanically reducing the particle size of the solids. In addition, when the agrochemically active compounds are physically liquid in form (i.e., with a melting point below about 20°C), the preferred formulation type is either an emulsion (EW) or suspoemulsion (SE) for solid/liquid mixture with the liquid oil phase dispersed in the aqueous

15 medium by this technology. Mostly the liquid active is the oil phase or in the oil phase which may also contain a hydrophobic solvent. Furthermore, the liquid active compound is mechanically dispersed and emulsified in the aqueous medium with the aid of a surfactant of low HLB values (2 to 12). The surfactant can be of dispersing type (dispersing agent or dispersant) or

20 wetting type (wetting agent) or functionally both dispersing and wetting and can also be ionic or nonionic and polymeric in structure. One noted characteristic of the surfactants is their ability to lower the surface tension of the aqueous medium of SC or FS or SE formulations. On the other hand, there is also a category of ionic water soluble polymers that function only as

25 a dispersing agent with no significant surface activity (e.g., M. J. Rosen, Surfactants and Interfacial Phenomena (John Wiley & Sons, 1978), pages 8-9). Examples of this type of surfactant are lignin sulfonates as discussed in detail below. For an SE formulation, the mixing of the EC portion with the SC portion is carried out after each portion is prepared separately beforehand.

30 The metal lignosulfate salt may be any salt of a lignosulfonic acid which is effective to disperse the insecticide. Typical metal counterions include sodium, potassium, lithium, and calcium. Two or more lignosulfate

8

salts may be combined in effective amounts to provide an adequate dispersant. For example, sodium lignosulfate and calcium lignosulfate may be combined in effective amounts.

Should it be necessary, an ammonium lignosulfate salt may be used, e.g., a tetraalkyl ammonium or aryltrialkylammonium counterion may be used. Examples of these types of dispersants include tetrabutyl ammonium lignosulfate and phenyltrimethylammonium lignosulfate.

The lignosulfate anion moiety of the metal lignosulfate salt is generally a product of the sulfonation of lignin. The anion may comprise polymeric molecules of weight-average molecular weight from about 2000 to 100000 g/mol (Daltons). A preferred molecular weight range is between 1000 and 80,000, more preferably from 2000 to 60000 with carbon to sulfur ratio between 9:1 to 55:1. A preferred molecular weight range is from 20000 to 30000, and a number average molecular weight of from about 1000 to about 10000 g/mol. More preferably, the molecular weight of the metal lignosulfate salt is from 2000 g/mol to about 8000 g/mol. Examples of these types of lignosulfonic acid salts include Borresperse® NA sodium lignosulfonate dispersant, Borresperse® CA calcium lignosulfate dispersant, Ultrazine® NA sodium lignosulfonate dispersant and Ultrazine®CA calcium lignosulfate dispersant. All of these dispersants are available from the Borregaard® Lignotech Company (Internet: <http://www.lignotech.com>) at Borregaard P.O. Box 162 NO-1701 Sarpsborg, Norway.

The metal content of the metal lignosulfate is generally from 0.2% to 15% by weight if sodium or from 0.1 to 0.9% if calcium. The amount of sulfonation of the lignin polymer is generally from 2 to 10% by weight. The degree of sulfonation is generally from 0.5% to 3%.

Generally, one or more of the following types of lignin-based dispersants may be used: mono-calcium salt of polymerized aryl alkylsulfonic acids, (lignosulfonate calcium salt); sodium salt of kraft lignin polymer optionally mixed with a modified sulfite lignin; ammonium lignosulfonates; lignin, alkali, and reaction product with sodium bisulfite and formaldehyde.

9

5 Metal lignosulfate salts are materials that may be prepared from the waste liquor of sulfite pulping. Then they are further oxidized, or desulfonated. Generally, lignin sulfonates are water soluble polymers carrying ionic charge along the backbone chain, including ammonium, sodium, calcium and magnesium ions.

10 The metal lignosulfate salt of the invention is used in an amount effective to provide adsorption of the metal lignosulfate salt on the surfaces of the pesticide particles or globules to impart a negative charge to the particle or globule. The resulting electrostatic repulsions between particles or globules then prevent heavy flocculation and aggregation. The effective amount of the metal lignosulfate salts is generally from about 0.5% to about 25%, preferably from about 2 to about 10 %.

Examples of useful metal lignosulfate salts include those in Table 1.

TABLE 1

Chemical Characterization	Chem. Abst. Number	Trade Name
Mono-calcium salt of polymerized aryl alkylsulfonic acids or lignosulfonic acid, calcium salt	8061-52-7	
Naphthalene sulfonic acid formaldehyde condensate, ammonium and sodium salt	83453-42-3	Krafsperse, polyfon, Reax, mixtures
Sulfonated alkyl naphthalene Condensates, naphthalenesulfonic acid-formaldehyde, sodium salt, NaNS-F, naphthalene sulfonate calcium salt	9084-06-4	Supragil MNS/90, Supragil WP, Morwet D425
Sulfonated kraft lignin and naphthalene sulfonate mixture		Krafsperse
Sodium salt of kraft lignin polymer / Modified sulfite lignin	8061-51-6	Polyfon
Sodium salt of sulfonated modified kraft lignin	105859-97-0	Reax series
Lignin, alkali, reaction product with disodium sulfite and formaldehyde	105859-97-0	
Lignosulfonic acid, sodium salt, sulfomethylated	68512-34-5	
Ethoxylated sodium salt of sulfonated kraft lignin	68611-14-3	

Lignin, alkali, reaction product with sodium bisulfite and formaldehyde	68512-35-6	
Kraft lignin	8068-05-1	
Ammonium lignosulfonate etc.	8061-53-8	
Lignin, alkali, oxidized, sodium salt	68201-23-0	
Ligninderivat	105859-97-0	
Lignosulfonic acid	8062-15-5	
Lignosulfonic acid, magnesium salt	8061-54-9	
Lignosulfonic acid, potassium salt	37314-65-1	
Lignin Solids	9005-53-2	

The salts in this invention generally are water soluble alkali metal, alkaline earth metal or ammonium salts of a strong acid. Salts include aluminum chloride, copper chloride, iron(II) chloride, iron (III) chloride, lithium chloride, sodium chloride, potassium chloride, ammonium chloride, magnesium chloride, calcium chloride, zinc chloride, aluminum nitrate, ammonium nitrate, copper nitrate, iron(II) nitrate, iron(III) nitrate, lithium nitrate, sodium nitrate, potassium nitrate, magnesium nitrate, calcium nitrate, aluminum sulfate, copper sulfate, iron(II) sulfate, lithium sulfate, sodium sulfate, potassium sulfate, potassium hydrogen sulfate, ammonium sulfate, magnesium sulfate, sodium monhydrogen phosphate, potassium monhydrogen phosphate, potassium phosphate, ammonium monohydrogen phosphate, sodium dihydrogen phosphate, potassium dihydrogen phosphate, ammonium dihydrogen phosphate, zinc sulfate, lithium trifluoroacetate, sodium trifluoroacetate, and potassium trifluoroacetate. The composition also includes mixtures of two or more.

Generally the salt and the lignosulfate salt are admixed to provide an optimum mixture. Generally the metal lignosulfate salt and the water soluble salt are present in a ratio of from about 2:1 to about 1:20, preferably from 1:1 to 1:10.

Generally the insecticide and metal lignosulfate salt are present at a ratio of from about 60:1 to about 1:10, preferably from about 20:1 to about 1:5, most preferably from about 20:1 to 1:1.

The fluid composition of the invention may further comprise one or
5 more of the following features:

- (e) a diluent;
- (f) a surfactant;
- (g) a lubricant;
- (h) an adjuvant;
- 10 (i) an antifoaming agent;
- (j) a biocide; and
- (k) a colorant.

The composition of the invention is generally a controlled flocculation. In general, the composition is substantially a thixotropic suspension. If the
15 average diameter of the particles or globules of the compound is from 1 nm to 5 microns (preferably 1 to 5 microns), then the suspension is colloidal; if the average diameter of the particles or globules is from 5 microns to 100 microns (preferably greater than 5 microns), then the suspension is a coarse suspension. Ideally the particles or globules are of average diameter of from
20 about 1 micron to about 10 microns, preferably 2 to 4 microns.

In a preferred embodiment, the fluid composition of the present invention is either substantially free of a surfactant or contains mostly a non-surface active dispersant, especially when solid active ingredients with melting points above 20°C are involved. The resultant formulation type is a
25 suspension concentrate.

However, the composition can also employ mixtures of lignin sulfonates with water soluble anionic and/or nonionic (preferably anionic) surfactants described below. Moreover, it is also possible for mixing the water soluble synthetic polymers of the alkali metal salts of homo- and
30 co-polyacrylates with acrylic and methacrylates and the alkali metal salts of polystyrene sulfonate with other organic sulfonates and water soluble anionic and/or nonionic (preferably anionic) surfactants.

The organic sulfonates in particular include ammonium, sodium, and calcium salts of alkyl naphthalene sulfonate; and ammonium and sodium salts of naphthalene formaldehyde sulfonate (CAS 83453-42-3); sodium bis (1-methylethyl) naphthalene sulfonate (CAS 1322-93-6);
5 sodium naphthalene formaldehyde sulfonate (CAS 9084-06-4); sodium 2-naphthalene formaldehyde sulfonate (CAS 29321-75-3); sodium isethionate; sodium taurates; petroleum sulfonates, paraffin sulfonates, α -olefin sulfonates and sulfosuccinates, sulfated alcohols and sulfated polyoxyethylenated alcohols, sulfated castor oil and other sulfated
10 triglyceride oils, and sodium alkylbenzene sulfonates (benzene, toluene, xylene, and cumene sulfonates) (e.g., M. J. Rosen, Surfactants and Interfacial Phenomena (John Wiley & Sons, 1978), pages 7-8) and sodium salt of the straight chain alkylbenzenesulfonates:(expressed in LAS/CAS code/salt): (C₁₀₋₁₃)alkyl- CAS 68411-30-3 (sodium salt); (C₁₀₋₁₆)alkyl-
15 CAS 68584-22-5, CAS 68584-23-6 (calcium salt) CAS 68584-26-9 (magnesium salt) CAS 68584-27-0 (potassium salt); mono(C₆₋₁₂)alkyl- CAS 68608-87-7 (sodium salt); mono(C₇₋₁₇)alkyl- CAS 68953-91-3 (calcium salt) CAS 68953-94-6 (potassium salt); mono(C₉₋₁₂)alkyl- CAS 68953-95-7 (sodium salt); mono(C₁₀₋₁₆)alkyl- CAS 68910-31-6
20 (ammonium salt) CAS 68081-81-2 (sodium salt); and mono(C₁₂₋₁₈)alkyl- CAS 68648-97-5 (potassium salt).

Surfactants can be of the emulsifying or wetting type and can be ionic or nonionic. Possible surfactants include alkali metal, alkaline earth metal and ammonium salts of alkylsulfonic, phenylsulfonic or naphthalenesulfonic
25 acids; polycondensates of ethylene oxide with fatty alcohols or fatty acids or fatty amines or substituted phenols (particularly alkylphenols or arylphenols); ester-salts of sulfosuccinic acids; taurine derivatives, such as alkyl taurates; phosphoric esters; or esters of alcohols or polyoxyethylated phenols. If a surfactant is used, it is preferential to use a nonionic surfactant. However, the
30 nonionic surfactant is used in an effective amount to improve the composition but in an amount to minimize foaming of the composition upon physical mixing or dilution into water. Generally the amount of any nonionic

surfactant is from 0.1 to 1% of the composition, preferably from 0.1 to 0.5% by weight of the composition. One critical criterion is that both the anionic and the nonionic surfactant must meet the requirement that they dissolve or be at least substantially miscible in the aqueous medium. Preferably the HLB of the nonionic surfactant is from about 10 to about 20.

A general description of surfactants that might be used in the present invention include nonionic surfactants such as C₈ to C₁₈ alcohol alkoxylates, both linear and branched chain ethoxylates with 2 to 22 (preferably 2 to 10) EO units and with an HLB range from about 4 to 16 (preferably 2 to 12); alkyl phenol ethoxylates, mono- and di-nonyl and octyl phenol with 2 to 150 (preferably 2 to 40) EO units, HLB range from about 4 to 19 (preferably 4 to 12); fatty amine alkoxylates, e.g., tallow, oleyl, stearyl and cocoamine alkoxylates with 2 to 50 EO (preferably 2 to 20) units and HLB range from about 4 to 18 (preferably 4 to 12); alkanolamides; triglyceride alkoxylates, such as castor, rapeseed, soybean and colza oil ethoxylates with 5 to 54 (preferably 5 to 20) EO units and HLB range from about 4 to 15 (preferably 4 to 12); sorbitan ester ethoxylates with 20 to 30 EO units, HLB range from about 10 to 16 (preferably 10 to 12); ethylene oxide/propylene oxide copolymers including alkoxylated rapeseed oil with ethylene oxide and propylene oxide chains; and with an HLB range from about 1 to 18 (preferably 1 to 18); alkyl polyglycosides; fatty acid ethoxylates; fatty acid polyethylene glycols; fatty alcohol ethoxylates; di- and tristyrylphenol ethoxylates; glycerol esters; and polyol ethoxylate esters.

Anionic surfactants that may be used in the present invention include sulfates, fatty alcohol ether sulfates, fatty acid sulfates; sulfonates, alkylbenzenesulfonates, alkyl naphthalene sulfonates, alkylaryl sulfonates, olefin sulfonates, alkylphenol ethoxylate sulfates; phosphates, such as phosphates of fatty alcohol ethoxylate, phosphates of alkylphenol ethoxylate having 4 to 12 EO units; alkyl sulfosuccinates; carboxylates, alkylphenol ethoxylate carboxylates.

For SE formulation types, both anionic or nonionic surfactants or mixtures thereof can be used to disperse the hydrophobic liquid phase (the

EC oil). Typically, a mixture of anionic and nonionic surfactants, as well as oil soluble nonionic-polymers, is used to disperse the oil phase.

Suitable oil soluble anionic surfactants include n- and iso-C₁₂-alkylbenzene calcium sulfonate salts and other oil soluble alkylbenzene sulfonate salts. Suitable soluble nonionic surfactants include nonylphenol ethoxylates (HLB of about 2 to 12), octylphenol ethoxylates (HLB of about 2 to 12), tributylphenol ethoxylates (HLB of about 2 to 12), alkoxyates (EO/PO) (HLB of about 2 to 12), tristyrylphenol ethoxylates (HLB of about 2 to 12), fatty alcohol ethoxylates (such as C₉-C₁₁, C₁₂-C₁₄ fatty alcohol polyglycol ether, C₁₁, C₁₂-C₁₅, C₁₄-C₁₆, and C₁₆-C₁₈ fatty oxo alcohol polyglycol ether, and oleyl alcohol poly glycol ether, HLB of about 2 to 12), stearyl alcohol ethoxylates, isotridecyl alcohol polyglycol ether (HLB of about 2 to 12), oleyl cetyl alcohol ethoxylates, isodecyl and tridecyl alcohol ethoxylates, sorbitan ethoxylates, sorbitan monooleate ethoxylates, sorbitan trioleate ethoxylates, sorbitan tristearate ethoxylates, sorbitan monolaurate ethoxylates, sorbitol oleate ethoxylates, fatty amine ethoxylates (coco amine and tallow amine and stearyl amine ethoxylates), and glycerol oleate ethoxylate.

Polymeric dispersants for dispersing the oil phase in the present invention include polyethylene glycol alkyds (e.g., Atlox 4914), A-B-A type block copolymers of 12 isohydroxystearic acid), polyethyleneglycols (e.g., Atlox 4912), and alkylated vinylpyrrolidone polymers (e.g., Agrimer AL 22, 25, and 30).

Furthermore, to disperse the suspension portion of SE formulations, only lignin sulfonates and optional organic sulfonates are required to disperse the active solids. Moreover, after combining the SC and EC portions, additional anionic and nonionic surfactants may be used in the aqueous phase to further improve the SE formulation stability. For anionic surfactants, this may include phenyl sulfonates, alkylbenzene sulfonates, n- and iso-C₁₂-alkylbenzene sulfonates, sodium or triethanolamine salt, sodium octylphenol polyglycol ether sulfate, sodium nonylphenol polyglycol ether sulfate, sodium fatty alcohol polyglycol ether sulfate,

TS

sodium lauryl ether sulfate, phosphated salts of tristyrylphenol ethoxylates, phosphate ester of EO/PO block copolymer, alkylphenol ethoxylate phosphates, phosphated alkyl polyglycol ether ethoxylate ester, fatty acid tauride sodium salt, and ether sulfates. For nonionic surfactants, this may include di- and tristyrylphenol ethoxylates, castor oil ethoxylates, rapeseed oil alkoxylates, soybean oil ethoxylates, and isotridecyl alcohol ethoxylate and alkyl (C₈-C₁₀) polyglycosides. The average HLB of the nonionics for the aqueous phase is about 11 to 20. it is also possible to use EO/PO block copolymers (Pluronics[®]), and C₁₂-C₁₄ alcohol EO/PO block copolymers. The anionic or nonionic surfactant is used in an effective amount to improve the composition but in an amount to minimize foaming of the composition upon physical mixing or dilution into water.

Information about the surfactants can be obtained from "McCutcheon's Emulsifiers & Detergents," McCutcheon Division, McCutcheon Publishing Co., 175 Rock Road, Glen Rock, NJ 07452.

By the term diluent is meant a liquid which decreases the concentration of the compound of formula (I) in the fluid. Preferred diluents also are added in sufficient amounts to increase the viscosity of the fluid and provide a resulting fluid with thixotropic properties. The diluent may also function as an antifreeze. Examples of preferred diluents include the polyhydroxylated alkanes, e.g., ethylene glycol, propylene glycol (otherwise known as glycerin, or 1,2,3-propanetriol), tetramethylene glycol, pentamethylene glycol, triethylene glycol, diethylene glycol, glycerin, hexamethylene glycol and a polyethylene glycol. Generally, diluents have a density of from 1 to 4 g/mL at standard temperature and standard pressure (25°C and 760 mm Hg respectively) and a viscosity of from 2000 to 4000 cp (centipoise) as measured by an rotating plate Ostwald viscosimeter at standard temperature and pressure.

It is possible to add solvents to the hydrophobic oil phase in formulations to facilitate emulsion dilution, crystallization control or bioefficacy improvement. Suitable solvents include benzyl alcohol, cyclohexanol, 1-decanol, 1-heptanol, 1-hexanol, isodecyl alcohol,

16

1-octanol, tridecyl alcohol, acetophenone, benzophenone, cyclohexanone, isophorone, acetyl tributyl citrate, oxo-decyl acetate, oxo-heptyl acetate, acetate esters (C₆-C₁₃) from highly branched oxo alcohols, methyl caprylate, methyl caprate, alkoxyalkyl lactam, n-2-ethylhexylpyrrolidone, 5 octylpyrrolidone, butylene carbonate, dodecylpyrrolidone, propylene carbonate, canola oil, corn oil, cotton seed oil, oleic acid, paraffin oil, safflower oil, soybean oil, aliphatic solvents (C₁₆-C₂₅), isoparaffins, normal paraffins (C₁₀-C₂₀), dearomatic aliphatics, C₉-C₁₁ isoparaffinic solvent, C₁₁-C₁₂ isoparaffinic solvent, C₁₂-C₁₃ isoparaffinic solvent, C₁₂-C₁₆ 10 isoparaffinic solvent, C₁₄-C₁₈ isoparaffinic solvent, C₁₅-C₁₉ isoparaffinic solvent, C₁₀ cycloolefin, mineral spirit, aromatic solvents, Exxon Aromatic 100, Exxon Aromatic 150, Exxon Aromatic 200, C₉-C₁₂ alkylbenzenes, C₁₀-C₁₄ aromatics, cyclohexane, dearomatized aliphatic solvent, ethylbenzene, hydrogenated petroleum oils, highly refined petroleum oil, 15 normal paraffins, naphthalene depleted aromatic solvents, petroleum distillate, solvent naphtha, xylene, and mixtures thereof.

Lubricants used in the present invention which enhance mechanical shearing of the composition include silica prepared by precipitating water glass (sodium silicate) with sulfuric acid, which is then dried and sold as a 20 fine powder. The silica powder functions as a viscosity builder yet providing rheology control and aid in suspension by preventing a settling effect. Use of such a lubricant to form an effective thixotrope allows the formulation particles or globules to self assemble into a mechanically shearable composition.

25 Another lubricant is fumed alumina. Fumed alumina is produced by the hydrolysis of aluminum trichloride in a hydrogen-oxygen flame. The combustions process creates aluminum oxide molecules which condense to form primary particles which sinter together to form aggregates. These aggregates have a chain-like structure and an average diameter of 0.1 and 30 0.2 microns.

Fumed alumina in this invention, like the precipitated silica, has small particle size in the submicron range (for primary particle size of 20 nm and

aggregate size of 150 nm) down to nanometer particle size with B.E.T. surface area of 55 m²/g. It also provides rheology control and lubrication for the suspension concentrate.

Clays may also be optionally used in the present composition. Such
5 clays include kaolinite, dickite, and nacrite, with the general formula of $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$; pyrophyllite, talc, vermiculite, sauconite, saponte, nontronite, and montmorillonite with the general chemical formula $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{H}) (\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Zn})_2 (\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; attapulgite with the general chemical formula $\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{HO})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; and illite with the general
10 formula $(\text{K}, \text{H}) \text{Al}_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Adjuvants as used herein are organic hydrophobic hydrocarbons that are derived from either plant or petroleum sources and improve the penetration and bioefficacy of pesticides, insecticides, herbicides, fungicides, and plant growth regulants. The mechanism of the bioefficacy
15 improvement involves spreading, penetration, activation, and adsorption. Suitable adjuvants include methylated and ethylated vegetable oils; methylated, ethylated, and butylated seed oils; and fatty acids such as caproic acid, caprylic acid, erucic acid, lauric acid, linolenic acid, linoleic acid, myristic acid, oleic acid, palmitic acid, stearic acid, and mixtures
20 thereof. Also included are vegetable oils such as canola, corn, cotton, palm, rapeseed, safflower, soybean, and sunflower oils, and mixtures thereof. Furthermore, paraffin ($\text{C}_{16}\text{-C}_{30}$), naphthalene, aromatic-based petroleum oils and mixtures thereof, and crop oil (petroleum based) concentrate containing some nonionic surfactant (HLB of about 2 to 12) or
25 the oil soluble polymers described above. The nonionic surfactants used in this invention not only emulsify the oil phase but also may act as adjuvants that promote the bioefficacy of the pesticides, insecticides, herbicides, fungicides, and plant growth regulants. All the above oils can also be further admixed with organo-silicone surfactants.

30 Additional components that can be used in the compositions of the invention include known antifoaming agents, biocides, and colorants (which can be either dyes or pigments, depending on the application).

18

Although formulations in this invention generally have low foaming tendency without the need for defoamers or antifoams, small amounts of amount of defoamer or antifoam compounds may be included to further reduce the foam formation when handling or transporting the formulations.

- 5 Defoamers and antifoams in emulsion form that are compatible with the SC and SE formulation of this invention include both silicone and non-silicone based antifoams, such as polydimethyl siloxanes, organo-modified siloxanes, alkyl-, aryl-, and aralkyl-modified siloxanes, emulsions of polydimethyl siloxanes, mineral oil based defoamers, petroleum based
- 10 defoamers, silicone oil based defoamers, Star® polymers, and fatty acid soaps. The effective range for these defoamers and antifoams is about 0.0005 to 3%, preferably from 0.005 to 1%.

- Suitable biocides (particularly bactericides) include 1, 2-benzisothiazolin-3-one (e.g., trade name, Proxel GXL), 5-chloro-2-methyl-3(2H)-
- 15 isothiazolone (e.g., trade name, Kathon), o-phenylphenol, sodium o-phenylphenate, cis-1-(chloroallyl)-3,5,7-triaza-1-azoniaadamantane chloride, 7-ethyl bicyclooxazolidine, 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamide, bronopol, glutaraldehyde, copper hydroxide, cresol, dichlorophen, dipyrithione, dodidin, fenaminosulf, formaldehyde, hydrargaphen,
- 20 8-hydroxyquinoline sulfate, kasugamycin, nitrapyrin, octhilineone, oxolinic acid, oxytetracycline, probenazole, streptomycin, tecloftalam, thimerosal, polyquaternary ammonium chloride, and alkylbenzyl dimethyl ammonium chloride. The effective amount in the formulations is from about 0.1 to 3%, preferably from 0.3 to 1.5%.

- 25 Suitable colorants include pigments and dyes known in the art. Both natural and synthetic inorganic pigments can be used in the SC and SE formulation types of this invention without stability problems. Suitable natural inorganic pigments include natural oxides, hydroxides, sulfides, sulfates, silicates, and carbonates of many mineral elements (e.g., iron,
- 30 magnesium, potassium, aluminum, and copper) as well as mixtures thereof. Red earths, yellow earths, green earths, lapis lazuli, azurite, malachite, other traditional earth colors, and mixtures thereof have been

the main sources of natural inorganic pigments. Suitable synthetic inorganic pigments include ferric ammonium ferrocyanide, iron oxide, iron oxide yellow, iron oxide brown, iron oxide orange, iron oxide red, iron oxide black, iron blue, cobalt green, cobalt blue, zinc oxide, zinc sulfide, chrome titanium oxide (Pigment White 6), chromium oxide green (anhydrous), hydrated chrome oxide green, Prussian green, cyanine blue, manganese blue, manganese violet, titanium dioxide, and mixtures thereof. Furthermore, synthetic inorganic pigments made of oxide-coated micas, which may be either titanium dioxide or iron oxide coated micas, can also be used in this invention. Organic pigments in this invention include (using Colour Index names) Pigment Blue 1, Pigment Blue 15, Pigment Blue 15:1, Pigment Blue 15:3, Pigment Blue 15:4, Pigment Blue 61, Pigment Blue 62, Pigment Green 7, Pigment Green 36, Pigment Orange 5, Pigment Orange 13, Pigment Orange 16, Pigment Orange 34, Pigment Orange 36, Pigment Orange 46, Pigment Red 2, Pigment Red 3, Pigment Red 4, Pigment Red 12, Pigment Red 17, Pigment Red 22, Pigment Red 23, Pigment Red 38, Pigment Red 48:1, Pigment Red 48:2, Pigment Red 48:3, Pigment Red 48:4, Pigment Red 49:1, Pigment Red 49:2, Pigment Red 52:1, Pigment Red 53:1, Pigment Red 57, Pigment Red 57:1, Pigment Red 60:1, Pigment Red 63:1, Pigment Red 81, Pigment Red 81:3, Pigment Red 90, Pigment Red 112, Pigment Red 169, Pigment Red 170, Pigment Red 202, Pigment Red 210, Pigment Violet 1, Pigment Violet 3, Pigment Violet 19, Pigment Violet 23, Pigment Violet 27, Pigment Violet 29, Pigment Yellow 1, Pigment Yellow 3, Pigment Yellow 12, Pigment Yellow 13, Pigment Yellow 14, Pigment Yellow 17, Pigment Yellow 62, Pigment Yellow 65, Pigment Yellow 73, Pigment Yellow 74, Pigment Yellow 75, Pigment Yellow 83, Pigment Yellow 111, Pigment Yellow 126, Pigment Yellow 168, Pigment Yellow 184, and mixtures thereof. The inorganic and organic pigment can be either a dry powder, slurry, or suspension and can be high solids pigments. The solids content of the pigments can range from about 20 to 70%, the optimum range being from 30 to 65%. Either the solids or the slurry can be post-added and

stirred in easily with agitation after the SC or SE formulation is made. The amount of the pigment in the formulation is from about 0.1 to 6%, preferably from 0.1 to 2%.

Water-soluble dyes can be used in the SC and SE formulation types of this invention without stability problems. Suitable dyes include Acid Black 172, Acid Black 194, Acid Black 210, Acid Blue 1, Acid Blue 7, Acid Blue 9, Acid Blue 93, Acid Blue 93:1, Acid Green 16, Acid Green 25, Acid Orange 10, Acid Red 14, Acid Red 17, Acid Red 18, Acid Red 52, Acid Violet 17, Acid Violet 49, Acid Yellow 23, Acid Yellow 36, Basic Blue 26, Basic Blue 3, Basic Blue 41, Basic Blue 54, Basic Blue 7, Basic Blue 9, Basic Brown 4, Basic Brown1, Basic Green 1, Basic Green 4, Basic Orange 1, Basic Orange 2, Basic Orange 21, Basic Red 14, Basic Red 15, Basic Red 18, Basic Red 22, Basic Red 46, Basic Red 49, Basic Violet 1, Basic Violet 10, Basic Violet 14, Basic Violet 16, Basic Violet 2, Basic Violet 3, Basic Violet 4, Basic Yellow 11, Basic Yellow 13, Basic Yellow 2, Basic Yellow 21, Basic Yellow 28, Basic Yellow , 9, Basic Yellow 37, Basic Yellow 40, D&C Green 5, D&C Green 6, D&C Green 8, D&C Orange 4, D&C Orange 5, D&C Red 17, D&C Red 21, D&C Red 22, D&C Red 27, D&C Red 28, D&C Red 30, D&C Red 33, D&C Red 34, D&C Red 36, D&C Red 6, D&C Red 7, D & C Red 8, D&C Violet 2, D&C Yellow 10, D&C Yellow 11, D&C Yellow 7, D&C Yellow 8, FD&C Blue 1, FD&C Blue 2, FD&C Green 3, FD&C Red 3, FD&C Red 4, FD&C Red 40, FD&C Yellow 5 (tartrazine), FD&C Yellow 6, and mixtures thereof. The dyes can be post-added and stirred in easily with agitation after the SC or SE formulation is made. The amount of the dye in the formulation is from about 0.01 to 5 %, the optimum range being from 0.02 to 2%.

Fertilizers that are compatible with the composition of the present invention are generally liquid fertilizer compositions for any available use. Such fertilizers are generally measured by a nitrogen-phosphorous-potassium index providing the amounts of each ingredient as a weight-weight percentage of each major component. Nitrogen content is generally from 1 to 40%; phosphorous content is from 0 to 55% and potassium content is from 0 to 15%. Generally the liquid fertilizers are formulated as an

aqueous composition. Such fertilizers are known to those of ordinary skill in the art.

The composition of the invention is also substantially compatible with micronutrient compositions which contain such elements as boron, cobalt, copper, iron, magnesium, molybdenum, potassium, sodium, sulfur and zinc ions.

Suitable agrochemically active compounds used according to this invention include insecticides. As used herein, the term "insecticide" broadly refers to compounds or compositions that are used as acaricides, insecticides, insecticide synergists, ixodocides, nematicides, and molluscicides. Chemical classes of insecticides include 2-dimethylaminopropane-1,3-dithiol, 2-dimethylaminopropane-1,3-dithiol analogs, amidines, arylpyrroles, avermectin, benzoylureas, carbamates, carbamoyl-triazoles, cyclodienes, diacylhydrazines, dinitrophenols, fiprole, METI, neonicotinoids, non-ester pyrethroids, organochlorines, organophosphates, oxadiazines, oximes, carbamates, pyrethroids, and spinosyns. Suitable insecticides include 1,1-bis(4-chlorophenyl)-2-ethoxyethanol, 1,1-dichloro-1-nitroethane, 1,1-dichloro-2,2-bis(4-ethylphenyl)ethane, 1,2-dichloropropane with 1,3-dichloropropene, 1-bromo-2-chloroethane, 2-(1,3-dithiolan-2-yl)phenyl dimethylcarbamate, 2-(2-butoxyethoxy)ethyl thiocyanate, 2-(4,5-dimethyl-1,3-dioxolan-2-yl)phenyl methylcarbamate, 2-(4-chloro-3,5-xilyloxy)ethanol, 2,2,2-trichloro-1-(3,4-dichlorophenyl)ethyl acetate, 2,2-dichlorovinyl 2-ethylsulfinylethyl methyl phosphate, 2,4-dichlorophenyl benzenesulfonate, 2-chlorovinyl diethyl phosphate, 2-isovalerylindan-1,3-dione, 2-methyl(prop-2-ynyl)aminophenyl methylcarbamate, 2-thiocyanatoethyl laurate, 3-bromo-1-chloroprop-1-ene, 3-methyl-1-phenylpyrazol-5-yl dimethylcarbamate, 4-chlorophenyl phenyl sulfone, 4-methyl(prop-2-ynyl)amino-3,5-xilyl methylcarbamate, 4-methylnonan-5-ol with 4-methylnonan-5-one, 5,5-dimethyl-3-oxocyclohex-1-enyl dimethylcarbamate, 6-methylhept-2-en-4-ol, abamectin, acephate, acequinocyl, acrinathrin, alanycarb, aldicarb, aldoxycarb, aldrin, allethrin [(1R)-isomers], allyxycarb, alpha-cypermethrin, amidithion, amidothioate,

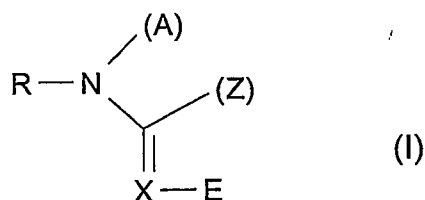
22

aminocarb, amiton; amiton hydrogen oxalate, amitraz, anabasine, aramite, athidathion, azadirachtin, azamethiphos, azinphos-ethyl, azinphos-methyl, azocyclotin, azothoate, barium polysulfide, Bayer 22/190, Bayer 22408, bendiocarb, benfuracarb, bensultap, benzoximate, beta-cyfluthrin, beta-
5 cypermethrin, bifenazate, bifenthrin, binapacryl, biopermethrin, bis(2-chloroethyl) ether, bistrifluron, bromfenvinfos, bromocyclen, bromophos, bromophos-ethyl, bromopropylate, bufencarb, buprofezin, butacarb, butathiofos, butocarboxim, butonate, butoxycarboxim, cadusafos, calcium polysulfide, camphechlor, carbanolate, carbaryl, carbofuran, carbopheno-
10 thion, carbosulfan, cartap hydrochloride, CGA 50 439, chinomethionat, chlorbenside, chlorbicyclen, chlordane, chlordecone, chlordimeform; chlordimeform hydrochloride, chlorethoxyfos, chlorfenapyr, chlorfenethol, chlorfenson, chlorfensulphide, chlorfluazuron, chlormephos, chloro-
benzilate, chloromebuform, chloropropylate, chlorphoxim, chlorprazophos,
15 chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, chlorthiophos, chromafenozide, cloetho-
carb, clofentezine, clothianidin, codlemone, coumaphos, coumithoate, crotoxyphos, crufomate, cryolite, CS 708, cyanofenphos, cyanophos, cyanthoate, cycloprothrin, cyfluthrin, cyhalothrin, cyhexatin, cypermethrin, cyphenothrin [(1R)-trans-isomers], cyromazine, DAEP, dazomet, DCPM,
20 DDT, decarbofuran, deltamethrin, demephion; demephion-O; demephion-S, demeton; demeton-O; demeton-S, demeton-S-methyl, demeton-S-methylsulphon, diafenthiuron, dialifos, diazinon, dicapthon, dichlorvos, dicofol, dicrotophos, dicyclanil, dieldrin, dienochlor, diethyl 5-methyl-
pyrazol-3-yl phosphate, diflubenzuron, dimefox, dimethoate, dimethrin,
25 dimethylvinphos, dimetilan, dinex; dinex-diclexine, dinobuton, dinocap, dinocton, dinopenton, dinoprop, dinosulfon, dinotefuran, dinoterbon, dioxabenzofos, dioxacarb, dioxathion, diphenyl sulfone, disulfoton, dithicrofos, DNOC, dodec-8-enyl acetate, dofenapyn, DSP, EI 1642, emamectin benzoate, EMPC, empenethrin [(EZ)-(1R)-isomers], endo-
30 sulfan, endothion, endrin, ENT 8184, EPBP, EPN, esfenvalerate, ethio-
fencarb, ethion, ethiprole, ethoate-methyl, ethoprophos, etofenprox, etoxazole, etrimfos, famphur, fenazaflor, fenazaquin, fenbutatin oxide,

- fenchlorphos, fenethacarb, fenfluthrin, fenitrothion, fenobucarb, fenothio-
carb, fenoxacrim, fenoxycarb, fenpirithrin, fenpropathrin, fenpyroximate,
fenson, fensulfothion, fenthion, fentrifanil, fenvalerate, fipronil, flonicamid,
fluacrypyrim, flubenzimine, flucofuron, flucycloxuron, flucythrinate,
5 fluenetil, flufenoxuron, flufenprox, flumethrin, fluorbenside, fluvalinate,
FMC 1137, fonofos, formetanate, formothion, formparanate, fosmethilan,
fospirate, fosthiazate, fosthietan, furathiocarb, furethrin, gamma-cyhalo-
thrin, gamma-HCH, glyodin, GY-81, halfenprox, halofenozide, heptachlor,
heptenophos, hexadecyl cyclopropanecarboxylate, hexaflumuron,
10 hexythiazox, hydramethylnon, hydroprene, hyquincarb, imidacloprid,
imiprothrin, indoxacarb, iprobenfos, IPSP, isazofos, isobenzan, isodrin,
isofenphos, isolane, isoprocab, isopropyl O-(methoxyaminothio-
phosphoryl)salicylate, isothioate, isoxathion, jodfenphos, kelevan,
kinoprene, lambda-c yhalothrin, leptophos, lirimfos, lufenuron, lythidathion,
15 m-cumenyl methylcarbamate, malathion, malonoben, mazidox, MB-599,
mecarbam, mecarphon, menazon, mephosfolan, mercurous chloride,
mesulfenfos, metam, methacrifos, methamidophos, methanesulfonyl
fluoride, methidathion, methiocarb, methocrotophos, methomyl, metho-
prene, methoquin-butyl, methothrin, methoxychlor, methoxyfenozide,
20 methyl isothiocyanate, metolcarb, metoxadiazone, mevinphos,
mexacarbate, milbemectin, mipafox, mirex, MNFA, monocrotophos,
morphothion, naled, naphthalene, nicotine, nifluridide, nitenpyram,
nithiazine, nitrilacarb; nitrilacarb 1:1 zinc chloride complex, nornicotine,
novaluron, noviflumuron, O,O,O',O'-tetrapropyl dithiopyrophosphate,
25 O,O-diethyl O-4-methyl-2-oxo-2H-chromen-7-yl phosphorothioate,
O,O-diethyl O-6-methyl-2-propylpyrimidin-4-yl phosphorothioate, O-2,5-
dichloro-4-iodophenyl O-ethyl ethylphosphonothioate, oleic acid (fatty
acids), omethoate, oxabetrinil, oxamyl, oxydemeton-methyl, oxydeprofos,
oxydisulfoton, parathion, parathion-methyl, pentachlorophenol, permethrin,
30 petroleum oils, phenkapton, phenothrin [(1R)-trans-isomer], phenthoate,
phorate, phosalone, phosfolan, phosmet, phosnichlor, phosphamidon,
phosphine, phoxim, phoxim-methyl, piperonyl butoxide, pirimetaphos,

pirimicarb, pirimiphos-ethyl, pirimiphos-methyl, polychlorodicyclopenta-
 diene isomers, polynactins, prallethrin, primidophos, proclonol, profenofos,
 promacyl, promecarb, propaphos, propargite, propetamphos, propoxur,
 prothidathion, prothiofos, prothoate, pymetrozine, pyraclofos, pyres-
 5 methrin, pyrethrins (pyrethrum), pyridaben, pyridalyl, pyridaphen thion,
 pyrimidifen, pyrimitate, pyriproxyfen, quinalphos, quinalphos-methyl,
 quinothion, quintiofos, R-1492, RA-17, resmethrin, rotenone, RU 15525,
 RU 25475, S421, sabadilla, schradan, silafluofen, SN 72129, sodium
 fluoride, sodium hexafluorosilicate, sodium selenate, sophamide, spinosad,
 10 spirodiclofen, spiromesifen, spirotetramat (BYI8330), SSI-121, sulcofuron-
 sodium, sulfluramid, sulfosulfuron, sulfotep, sulfur, sulprofos, SZI-12 1,
 taroils, tazimcarb, TDE, tebufenozide, tebufenpyrad, tebupirimfos, teflu-
 benzuron, tefluthrin, temephos, TEPP, terallethrin, terbufos, tetrachlor-
 vinphos, tetradifon, tetramethrin, tetramethrin [(1R)-isomers], tetrasul,
 15 theta-cypermethrin, thiacloprid, thiamethoxam, thicrofos, thiocarboxime,
 thiocyclam, thiodicarb, thiofanox, thiometon, thionazin, thioquinox,
 thiosultap-sodium, tolfenpyrad, tralomethrin, transfluthrin, transpermethrin,
 triamiphos, triarathene, triazamate, triazophos, trichlorfon, trichloronat,
 trifenofos, triflumuron, trimedlure, trimethacarb, vamidothion, XMC, xylyl-
 20 carb, zeta-cypermethrin, zolaprofos, and ZXI 8901.

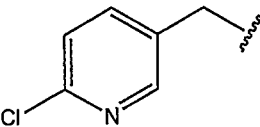
Preferred insecticides are chloronicotinyl insecticides of formula (I)



wherein

- R is hydrogen, acyl, alkyl, aryl, aralkyl, heteroaryl or heteroarylalkyl;
 25 A is hydrogen, acyl, alkyl, aryl, or a bifunctional group that is linked to Z;
 E is NO₂, CN, or a halogenoalkylcarbonyl group;
 X is -CR'= or =N-, wherein R' is hydrogen or a bifunctional group linked
 to Z;

Z is alkyl, -OR", -SR", or -NR"R", or Z is a group linked to (i) the radical A or (ii) the radical X or (iii) both A and X; provided that when E is CN, it is preferred that Z not be methyl and R not be

a (6-chloro-3-pyridyl)methyl () radical.

- 5 Certain CNI compounds of formula (I) are preferred. For example, when R is acyl, preferred embodiments are those in which R is formyl, alkylcarbonyl, or arylcarbonyl, or in which R is alkylsulfonyl, arylsulfonyl, or (alkyl)-(aryl)-phosphoryl, which may in turn be substituted.

The term acyl comprises the following definitions. By the term
10 "C₂-C₆ alkanoyl" is meant straight or branched chain alkanoyl groups having from 2 to 6 carbon atoms. Examples of C₂-C₆ alkanoyl are acetyl, propanoyl, butanoyl, pentanoyl, hexanoyl, lauroyl, myristoyl, palmitoyl, stearoyl, eicosanoyl, lignoceroyl and isomeric forms thereof.

The term "C₇-C₁₁ aroyl" refers to benzoyl and 1- or 2-naphthoyl.

15 The term "C₇-C₁₆ aralkanoyl" refers to C₁-C₆ alkanoyl substituted with C₆-C₁₀ aryl such that the total number of carbon atoms is from 7 to 16. An example of C₇-C₁₁ aralkanoyl is phenacetyl.

The term "(C₁-C₆ alkoxy)carbonyl" refers to straight or branched chain alkoxy carbonyl groups having from 1 to 6 carbon atoms in the alkoxy
20 portion. Examples of (C₁-C₆ alkoxy)carbonyl are methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, propoxycarbonyl, butoxycarbonyl, pentyloxycarbonyl, hexyloxycarbonyl, and the isomeric forms thereof.

The term "(C₆-C₁₀ aryloxy)carbonyl" refers to phenoxycarbonyl and 1- or 2-naphthoxycarbonyl, in which the aryl portion can optionally be
25 further substituted with halogen, alkyl, alkoxy, alkoxy carbonyl, or nitro.

The term "carbamoyl" refers to an unsubstituted aminocarbonyl group.

The term "(C₁-C₆ alkylamino)carbonyl" refers to straight or branched chain alkylamino-substituted carbonyl groups having from 1 to 6 carbon
30 atoms in the alkylamino portion. Examples of (C₁-C₆ alkanoyl)amino are

26

methylaminocarbonyl (also known as N-methylcarbamoyl), ethylamino-carbonyl, and the like. Such alkylaminocarbonyl groups can optionally be N-substituted with alkyl or aryl groups.

5 The term "(C₆-C₁₀ arylamino)carbonyl" refers to phenylamino-carbonyl (or anilinocarbonyl) and 1- or 2-naphthylaminocarbonyl. Such arylaminocarbonyl groups can optionally be N-substituted with alkyl or aryl groups.

10 The term "(C₇-C₁₆ aralkoxy)carbonyl" refers to (C₁-C₆ alkoxy)-carbonyl substituted with C₆-C₁₀ aryl such that the total number of carbon atoms in the aralkoxy portion is from 7 to 16. An example of (C₇-C₁₆ aralkoxy)carbonyl is benzyloxycarbonyl (also known as carbobenzoxy).

The term "C₁-C₆ alkylsulfonyl" refers to straight or branched chain alkylsulfonyl groups having from 1 to 6 carbon atoms. Examples of C₁-C₆ alkylsulfonyl are methylsulfonyl (also known as mesyl) and ethanesulfonyl.

15 The term "C₁-C₆ alkylsulfinyl" refers to straight or branched chain alkylsulfinyl groups having from 1 to 6 carbon atoms. Examples of C₁-C₆ alkylsulfinyl are methylsulfinyl and ethanesulfinyl.

20 The term "C₆-C₁₀ arylsulfonyl" refers to phenylsulfonyl and 1- or 2-naphthylsulfonyl, as well as optionally substituted forms such as toluenesulfonyl (also known as tosyl).

The term "C₆-C₁₀ arylsulfinyl" refers to phenylsulfinyl and 1- or 2-naphthylsulfinyl, as well as optionally substituted forms such as toluenesulfinyl (also known as tosyl).

25 If R is alkyl, preferred embodiments are C₁₋₁₀-alkyl, especially C₁₋₄-alkyl, specifically methyl, ethyl, i-propyl, sec- or t-butyl, which may in turn be substituted by one more halogen atoms. By the term halogen is meant F, Cl, Br and I.

30 If R is aryl, phenyl and naphthyl, especially phenyl are preferred. As used herein, the term "aryl" also refers to phenyl and naphthyl groups substituted with alkyl, alkoxy, halogen, hydroxy (including tautomeric oxo forms), alkoxycarbonyl, aryloxycarbonyl, cyano, and nitro as defined herein.

27

If R is aralkyl, preferred embodiments are phenylmethyl and phenylethyl. By the term "C₇-C₁₆ aralkyl" is meant C₁-C₆ alkyl substituted with C₆-C₁₀ aryl such that the total number of carbon atoms is from 7 to 16. Examples of C₇-C₁₆ aralkyl are benzyl, phenethyl, and naphthylmethyl.

- 5 R may be heteroaryl. By the term heteroaryl is meant a heterocycle having up to 10 ring atoms and N, O, S especially N as heteroatoms wherein the ring is unsaturated to provide an electronically aromatic system following Hückel's Rule. Heteroaryl may be a five- or six-membered aromatic groups having one or more ring heteroatoms, such as nitrogen, oxygen, and
- 10 sulfur, and fused-ring analogs thereof. Heteroaryl may be substituted with hydroxy (including tautomeric oxo forms), halogen, alkyl, alkoxy, alkoxy carbonyl, or aryloxy carbonyl. Suitable heteroaryl groups include pyridyl, pyrimidyl, imidazolyl, and thiazolyl. Especially preferred embodiments include thienyl, furyl, thiazolyl, imidazolyl, pyridyl and
- 15 benzothiazolyl rings. Heteroaryl may be further substituted with hydroxy (including tautomeric oxo forms), halogen, alkyl, alkoxy, alkoxy carbonyl, or aryloxy carbonyl. Suitable heteroaryl groups include pyridyl, pyrimidyl, imidazolyl, and thiazolyl.

- R may be heteroarylalkyl. By the term heteroarylalkyl is meant a
- 20 heteroaryl moiety attached to an alkyl radical. Examples include heteroaryl methyl and heteroaryl ethyl with the heteroaryl moiety having up to 6 ring atoms and N, O, S, especially N as heteroatoms.

- Substituents which may be listed by way of example and preference are alkyl having preferably 1 to 4, in particular 1 or 2 carbon atoms, such as
- 25 methyl, ethyl, n- and i-propyl and n-, i-, and t-butyl; alkoxy having preferably 1 to 4, in particular 1 or 2, carbon atoms, such as methoxy, ethoxy, n- and i-propyloxy and n-, i-, and t-butyloxy; alkylthio having preferably 1 to 4, in particular 1 or 2 carbon atoms, such as methylthio, ethylthio, n- and i-propylthio and n-, i-, and t-butylthio; halogenoalkyl having preferably 1 to 4, in
- 30 particular 1 or 2 carbon atoms, and preferably 1 to 5, in particular 1 to 3, halogen atoms, the halogen atoms being identical or different and being preferably fluorine, chlorine, or bromine, especially fluorine, such as

28

trifluoromethyl; hydroxyl; halogen, preferably fluorine, chlorine, bromine, and iodine, especially fluorine, chlorine, and bromine; cyano; nitro; amino; mono-alkyl- and dialkylamino having preferably 1 to 4, in particular 1 or 2, carbon atoms per alkyl group, such as methylamino, methyl-ethyl-amino, n- and
5 i-propylamino and methyl-n-butylamino; carboxyl; carbalkoxy having preferably 2 to 4, in particular 2 or 3, carbon atoms, such as carbomethoxy and carboethoxy; sulfo ($-\text{SO}_3\text{H}$); alkylsulfonyl having preferably 1 to 4, in particular 1 or 2, carbon atoms, such as methylsulfonyl and ethylsulfonyl; arylsulfonyl having preferably 6 or 10 aryl carbon atoms, such as phenyl-
10 sulfonyl, and also heteroaryl-amino and heteroarylalkyl-amino such as chloropyridyl-amino and chloropyridylmethyl-amino.

A preferably is hydrogen and optionally substituted radicals from the series acyl, alkyl, aryl, which preferably have the meanings given for R. A additionally represents a bifunctional group. There may be mentioned
15 optionally substituted alkylene group having from 1 to 4 carbon atoms in particular from 1 to 2 carbon atoms. Substituents on the alkylene chain include those listed under the definition of R. The alkylene groups may be interrupted by heteroatoms N, O, or S.

Alternatively, A and Z may, together with the atoms to which they are
20 attached, form a saturated or unsaturated heterocyclic ring. The heterocyclic ring can contain a further 1 or 2 identical or different heteroatoms and/or hetero-groups. Heteroatoms are preferably oxygen, sulfur or nitrogen, and hetero-groups are preferably N-alkyl, where the alkyl in the N-alkyl group preferably contains 1 to 4, in particular 1 or 2, carbon atoms. The alkyl group
25 is preferably methyl, ethyl, n- and i-propyl and n-, i-, or t-butyl. The heterocyclic ring contains 5 to 7, preferably 5 or 6, ring members.

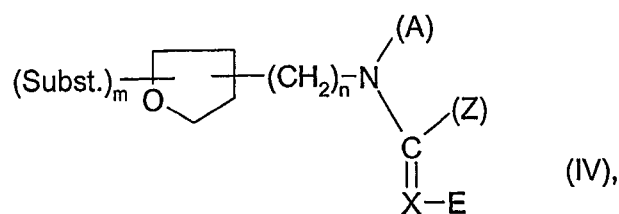
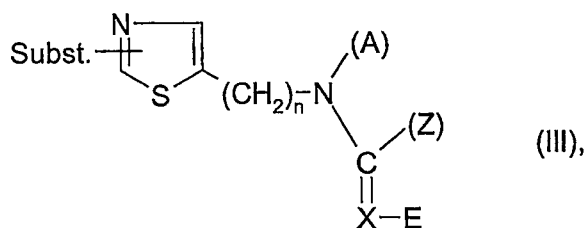
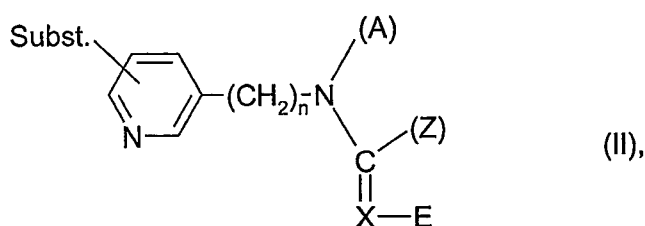
When A and Z together with the atoms to which they are attached will preferably form a heterocycle which includes imidazolidine, pyrrolidine, piperidine, piperazine, hexamethyleneimine, hexahydro-1,3,5-triazine,
30 hexahydrooxodiazine, and morpholine, each of which may optionally be substituted by lower alkyl, preferably by methyl.

X preferably represents $-\text{CH}=\text{}$ or $-\text{N}=\text{}$.

Z represents the optionally substituted radicals alkyl, -OR", -SR", -NR"R", where R" and the substituents preferably have the meaning given above for the substituents of R.

When X is =CR', Z can form with X a saturated or unsaturated heterocyclic ring. The heterocyclic ring can contain a further 1 or 2 identical or different heteroatoms and/or hetero-groups. The heteroatoms are preferably oxygen, sulfur or nitrogen, and the hetero-groups N-alkyl, in which case the alkyl or N-alkyl group preferably contains 1 to 4, in particular 1 or 2, carbon atoms. As alkyl there may be mentioned methyl, ethyl, n- and i-propyl and n-, i-, and t-butyl. The heterocyclic ring contains 5 to 7, preferably 5 or 6, ring members. Examples of the heterocyclic ring which may be mentioned are pyrrolidine, piperidine, piperazine, hexamethyleneimine, morpholine, and N-methylpiperazine.

As compounds which may be used with very particular preference in accordance with the invention, mention may be made of compounds of the general formulas (II), (III), and (IV):



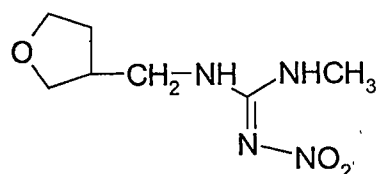
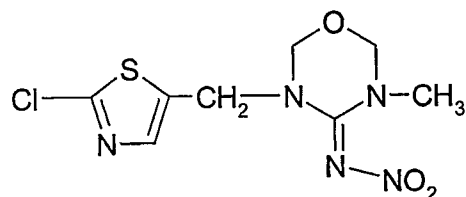
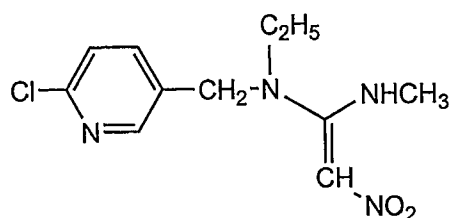
20 in which

n represents 1 or 2,

m represents 0, 1 or 2,

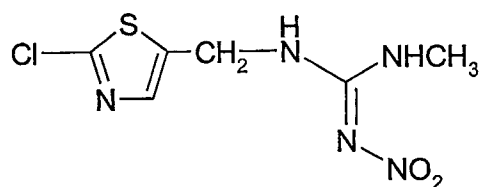
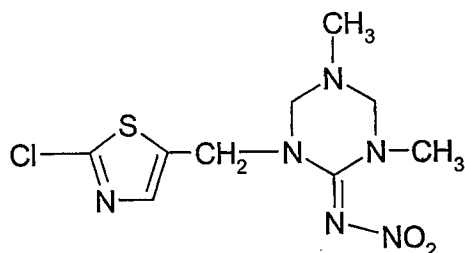
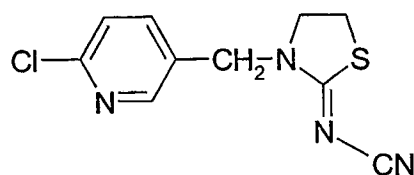
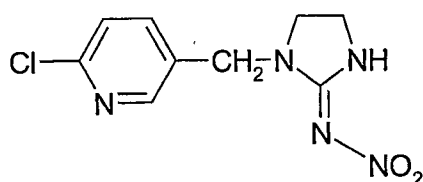
Subst. represents one of the above-listed substituents for R,
especially halogen, very particularly chlorine,

Particular emphasis is given to the compounds



5

Furthermore, particular emphasis is given to the compounds



- 10 Compounds of formula (I) are known, for example, from European Offenlegungsschriften Nos. 580553, 464830, 428941, 425978, 386565, 383091, 375907, 364844, 315826, 259738, 254859, 235725, 212600, 192060, 163855, 154178, 136636, 303570, 302833, 306696, 189972, 455000, 135956, 471372, 302389; German Offenlegungsschriften Nos.
- 15 3639877, 3712307; Japanese Offenlegungsschriften Nos. 03220176, 02207083, 63307857, 63287764, 03246283, 049371, 03279359, 03255072; US Patents Nos. 5,034,524, 4,948,798, 4,918,086, 5,039,686, 5,034,404; PCT Applications No. WO 91/17659, 91/4965; French Application No. 2611114; Brazilian Application No. 8803621.

31

Other suitable agrochemically active compounds used according to this invention include herbicides. As used herein, the term "herbicide" broadly refers to compounds or compositions that are used as herbicides, as well as herbicide safeners and algicides. Chemical classes of herbicides include 1,2,4-triazinones, 1,3,5-triazines, alkanamides (acetamides), anilides, aryloxyalkanoic acids, aryloxyphenoxypropionates, benzamides (mi), benzamides (L), benzenedicarboxylic acids, benzofurans, benzoic acids (auxins), benzonitriles, benzothiadiazinones, benzothiazolones, carbamates (DHP), carbamates (mi), chloroacetamides, cyclohexanedione oximes, dinitroanilines, dinitrophenols, diphenyl ethers, diphenyl ethers (cbi), glycine derivatives, halogenated alkanolic acids, hydroxybenzonitriles, imidazolinones, isoxazoles, isoxazolidinones, N-phenylphthalimides, organoarsenics, oxadiazoles, oxazolidinediones, oxyacetamides, phenoxycarboxylic acids, phenyl carbamate herbicides, phenylpyrazole herbicides, phenylpyridazines, phosphinic acids, phosphorodithioates, phthalamates, pyrazole herbicides, pyridazines, pyridazinones (PDS), pyridazinones (PSII), pyridines, pyridinecarboxamides, pyridinecarboxylic acids, pyrimidindiones, pyrimidines, pyrimidinyl-oxybenzoics, pyrimidinyl-oxybenzoic analogs, quinolinecarboxylic acids, BI class IV: thiocarbamate, semi-carbazones, sulfonylaminocarbonyl-triazolinones, sulfonylureas, tetrazolinones, thiadiazoles, thiocarbamates, triazoles, triazolinones, triazolopyrimidines, triketones, uracils, and ureas. Suitable herbicides include 2,3,6-TBA, 2,4,5-T, 2,4-D, 2,4-D-2-ethylhexyl, 2,4-DB, 2,4-D-dimethylammonium, 2,4-D-isopropyl, 2,4-D-isopropyl, 2,4-D-trolamine (2,4-D-triethanolamine), ACD 10614; ACD 10435, acetochlor, acifluorfen, acifluorfen-sodium, aclonifen, acrolein, AD 67, alachlor, alloxym-sodium, ametryn, amicarbazone, amidosulfuron, amitrole, ammonium sulfamate, anilofos, asulam, atraton, atrazine, azafenidin, azimsulfuron, aziprotryne, barban, beflubutamid, benazolin, benazolin-ethyl, benfluralin, benfuresate, benoxacor, bensulfuron-methyl, bensulide, bentazone, benzobicyclon, benzofenap, benzoylprop, benzoylprop-ethyl, bifenox, bilanafos-sodium, bispyribac-sodium, borax,

32

- bromacil, bromobutide, bromofenoxim, bromoxynil, bromoxynil octanoate, bromoxynil-potassium, brompyrazon, butachlor, butafenacil, butenachlor, buthidazole, butralin, butroxydim, buturon, cafenstrole, calcium cyan-
amide, carbetamide, carfentrazone-ethyl, chlomethoxyfen, chloramben,
5 chlorbromuron, chlorbufam, chlorfenac, chlorfenac-sodium, chlorfenprop, chlorfenprop-methyl, chlorfenprop, chlorfenprop-ethyl, chlorflurenol-methyl, chloridazon, chlorimuron-ethyl, chlornitrofen, chloroacetic acid, chloro-
toluron, chloroxuron, chlorpropham, chlorsulfuron, chlorthal-dimethyl, chlorthiamid, cinidon-ethyl, cinosulfuron, clodinafop-propargyl, clofop,
10 clofop-isobutyl, clomazone, clomeprop, clopyralid, cloquintocet-mexyl, cloransulam-methyl, credazine, cumyluron, cyanamide, cyanazine, cyclosulfamuron, cycloxydim, cycluron, cyhalofop-butyl, cyometrinil, daimuron, dazomet, desmedipham, desmetryn, di-allate, dicamba, dichlobenil, dichlormid, dichlorprop, dichlorprop-isooctyl, dichlorprop-P,
15 diclofop, diclofop-methyl, diclosulam, diethatyl-ethyl; diethatyl, difenoxuron, difenzoquat metilsulfate, diflufenican, diflufenzopyr, dikegulac, dikegulac-sodium, dimefuron, dimepiperate, dimethachlor, dimethametryn, dimethipin, dimethylarsinic acid, dinitramine dinoseb, dinoseb acetate, dinoterb, diphenamid, dipropetryn, disul, disul-sodium, dithiopyr, diuron,
20 DNOC, DSMA, eglinazine-ethyl, eglinazine, EL 177, endothal, ethalfluralin, ethametsulfuron-methyl, ethidimuron, ethofumesate, ethoxysulfuron, etobenzanid, fenchlorazole-ethyl, fencloirim, fenoprop, fenoprop-butotyl, fenoxaprop-ethyl, fenoxaprop, fenoxaprop-P, fenoxaprop-P-ethyl, fenthiaprop; fenthiaprop-ethyl, fentrazamide, fenuron, flamprop-methyl,
25 flamprop-isopropyl, flamprop, flamprop-M-isopropyl, flamprop-M-methyl, flazasulfuron, florasulam, fluazifop-butyl, fluazifop-P, fluazifop-P-butyl, fluazolate, flucarbazone-sodium, fluchloralin, flufenacet, flumetsulam, flumiclorac-pentyl, flumioxazin, flumipropyn, fluometuron, fluorodifen, fluoroglycofen-ethyl, fluothiuron, flupoxam, flupropanate-sodium, flupyr-
30 sulfuron-methyl-sodium, flurazole, flurenol-butyl, fluridone, flurochloridone, fluroxypyr, fluroxypyr-meptyl, flurtamone, fluthiacet-methyl, fomesafen, foramsulfuron, fosamine-ammonium, furilazole, glufosinate-ammonium,



glyphosate, glyphosate-ammonium, glyphosate-isopropylammonium,
glyphosate-sodium, glyphosate-trimesium, halosulfuron-methyl, haloxyfop,
haloxyfop-etotyl, haloxyfop-P, hexaflurate, hexazinone, imazamethabenz-
methyl, imazamox, imazapic, imazapyr, imazapyr-isopropylammonium,
5 imazaquin, imazethapyr, imazosulfuron, indanofan, iodosulfuron-methyl-
sodium, ioxynil, ioxynil octanoate, ioxynil-sodium, isocarbamid, isocil,
isomethiozin, isonoruron, isoproturon, isouron, isoxaben, isoxaflutole,
isoxapyrifop, karbutilate, lactofen, lenacil, linuron, LS830556, maleic
hydrazide, MCPA, MCPA-thioethyl, MCPB, MCPB-ethyl, mecoprop,
10 mecoprop-P, medinoterb acetate, medinoterb, mefenacet, mefenpyr-
diethyl, mefluidide, mesosulfuron-methyl, mesotrione, metamifop,
metamitron, metazachlor, methabenzthiazuron, methazole, methiuron,
methoprotryne, methoxyphenone, methyl isothiocyanate, methylarsonic
acid, methyldymron, metobenzuron, metobromuron, metolachlor, meto-
15 sulam, metoxuron, metribuzin, metsulfuron-, ethyl, MK-616, monalide,
monolinuron, monuron, monuron-TCA, MSMA, naphthalic anhydride,
naproanilide, napropamide, naptalam, NC-330, neburon, nicosulfuron,
nitralin, nitrofen, nonanoic acid, norflurazon, oleic acid (fatty acids),
orbencarb, oryzalin, oxabetrinil, oxadiargyl, oxadiazon, oxasulfuron,
20 oxaziclomefone, oxyfluorfen, pendimethalin, penoxsulam, pentachloro-
phenol, pentanochlor, pentoxazone, perfluidone, pethoxamid, phen-
isopham, phenmedipham, phenylmercury acetate, picolinafen, primi-
sulfuron-methyl, prodiamine, profluralin, proglinazine-ethyl, proglinazine,
prometon, prometryn, propachlor, propanil, propaquizafop, propazine,
25 propham, propisochlor, propoxycarbazone-sodium, propyzamide,
prosulfuron, pyraflufen-ethyl, pyrazolynate, pyrazosulfuron-ethyl,
pyrazoxyfen, pyribenzoxim, pyributicarb, pyridate, pyriftalid, pyriminobac-
methyl, pyriothiobac-sodium, quinclorac, quinmerac, quinoclamine,
quizalofop-ethyl, quizalofop-P-ethyl, quizalofop-P-tefuryl, rimsulfuron,
30 sebuthylazine, secbumeton, siduron, simazine, simetryn, S-metolachlor,
SMY 1500, sodium chlorate, sulcotrione, sulfentrazone, sulfometuron-
methyl, sulfosulfuron, tebuthiuron, tepraloxym, terbacil, terbumeton,

terbuthylazine, terbutryn, thenylchlor, thiazafluron, thiazopyr, thidiazimin, thifensulfuron-methyl, thiobencarb, 1-dichloroacetylazepane, tralkoxydim, tri-allate, triasulfuron, tribenuron-methyl, trichloroacetic acid, triclopyr, tridiphane, trietazine, trifloxysulfuron-sodium, trifluralin, and triflusulfuron-methyl.

Other suitable agrochemically active compounds used according to this invention include fungicides. Chemical classes of fungicides include amino acid amide carbamates, anilinopyrimidines, antibiotics, aromatic hydrocarbons, heteroaromatics, chloro/nitrophenyls, benzamides (F), benzenesulfonamides, benzimidazoles, benzimidazole precursors, benzotriazines, carboxamides, cinnamic acids, cyanoacetamide oximes, dicarboximides, dithiolanes, DMI: imidazoles, DMI: piperazines, DMI: pyrimidines, DMI: triazoles, enopyranuronic acid antibiotics, heteroaromatic hydroxyanilides, MBI: dehydratases, MBI: reductases, morpholine: morpholines, morpholine: spiroketalamines, multi-site: chloronitriles, multi-site: dimethyldithiocarbamates, multi-site: guanidines, multi-site: inorganics, multi-site: phthalimides, multi-site: quinones, multi-site: sulfamides, N-phenyl carbamate fungicides, organotin fungicides, phenylamide: acylalanines, phenylamide: butyrolactones, phenylamide: oxazolidinones, phenylpyrroles, phenylurea fungicides, phosphonates, phosphorothiolates, pyridazinone fungicides, pyrimidinamines, pyrimidinols, Qil, quinolines, SBI class IV: thiocarbamates, strobilurin analog: dihydrodioxazines, strobilurin type: imidazolinones, strobilurin type: methoxyacrylates, strobilurin type: ethoxycarbamates, strobilurin type: oxazolidinediones, strobilurin type: oximinoacetamides, strobilurin type: oximinoacetates, thiazolecarboxamides, thiocarbamate fungicides, and thiophenecarboxamides. Suitable fungicides include 1,2-dichloropropane, 2-methoxyethylmercury chloride, 2-phenylphenol, 8-hydroxyquinoline sulfate, ampropylfos, anilazine, azaconazole, azoxystrobin, benalaxyl, benodanil, benomyl, benquinox, benthiavalicarb-isopropyl, binapacryl, biphenyl, bis(tributyltin) oxide, bitertanol, blasticidin-S, borax, boscalid, bromuconazole, bupirimate, buthiobate, captafol, captan,

- carbendazim, carboxin, carpropamid, CGA 80 000, chinomethionat, chlobenthiazole, chloraniformethan, chloroneb, chlorothalonil, chlozolate, climbazole, copper oxychloride, copper sulfate, copper sulfate (tribasic), cuprous oxide, cyazofamid, cyflufenamid, cymoxanil,
- 5 cyproconazole, cyprodinil, cyprofuram, dazomet, dichlofluanid, dichlone, dichlorophen, diclobutrazol, diclocymet, diclomezine, dicloran, diethofencarb, difenoconazole, difenzoquat metilsulfate, diflumetorim, dimethirimol, dimethomorph, dimoxystrobin, diniconazole, dinobuton, dinocap, diphenylamine, ditalimfos, dithianon, dodemorph, dodemorph
- 10 acetate, dodine, drazoxolon, edifenphos, epoxiconazole, etaconazole, etem, ethaboxam, ethirimol, etridiazole, famoxadone, fenamidone, fenarimol, fenbuconazole, fenfuram, fenhexamid, fenitropan, fenoxanil, fempiclonil, fenpropimorph, fentin acetate, fentin hydroxide, ferimzone, fluazinam, fludioxonil, flumorph, fluoroimide, fluotrimazole, fluoxastrobin,
- 15 fluquinconazole, flusilazole, flusulfamide, flutolanil, flutriafol, folpet, fosetyl-aluminum, fuberidazole, furalaxyl, furametpyr, furconazole-cis, furmecyclox, glyodin, griseofulvin, halacrinat, hexachlorobenzene, hexaconazole, hymexazol, imazalil, imibenconazole, iminoctadine triacetate, iminoctadine tris(albesilate), ipconazole, iprodione, iprovalicarb,
- 20 isoprothiolane, kasugamycin hydrochloride hydrate, kresoxim-methyl, mebenil, mepanipyrim, mepronil, mercuric chloride, metalaxyl, metalaxyl-M, metconazole, methasulfocarb, methfuroxam, methyl iodide, methyl isothiocyanate, metominostrobin, metsulfovax, mildiomyacin, myclobutanil, myclozolin, natamycin, nitrothal-isopropyl, nuarimol, ofurace, oleic acid ,
- 25 fatty acids), oxabetrinil, oxadixyl, oxpoconazole fumarate, oxycarboxin, penconazole, pencycuron, pentachlorophenol, phenylmercury acetate, phenylmercury dimethyldithiocarbamate, phenylmercury nitrate, phosphonic acid, phthalide, picoxystrobin, polyoxin B, polyoxorim, potassium bicarbonate, potassium hydroxyquinoline sulfate, prochloraz,
- 30 procymidone, propamocarb hydrochloride, propiconazole, proquinazid, prothiocarb; prothiocarb hydrochloride, prothioconazole, pyracarbolid, pyraclostrobin, pyrazophos, pyributicarb, pyrimethanil, pyroquilon,

quinoclamine, quinoxifen, quintozone, silthiofam, simeconazole, sodium bicarbonate, spiroxamine, SSF-109, sulfur, tebuconazole, tecnazene, tetraconazole, thiabendazole, thicyofen, thifluzamide, thiophanate, thiophanate-methyl, thiram, tiadinil, tolclofos-methyl, tolylfluanid, triadimefon, triadimenol, triamiphos, triazoxide, trichlamide, tricyclazole, trifloxystrobin, triflumizole, triforine, triticonazole, urbacid, validamycin, vinclozolin, zarilamid, ziram, and zoxamide.

Other suitable agrochemically active compounds used according to this invention include plant growth regulants, some of which can be grouped with other chemical classes. Chemical classes of plant growth regulants include aromatic hydrocarbons, chloro/nitrophenyls, auxins, benzoic acids (auxins), benzothiazolones, benzoylureas, carbamates, carbamates (mi), cytokinins, dinitroanilines, dithiolanes, DMI: triazoles, ethylene generators, gibberellins, phenoxycarboxylic acids, phenylureas, pyridazines, pyrimidinyl carbinols, quaternary ammoniums, synthetic auxins, and thiocarbamate fungicides. Suitable plant growth regulants include 1-naphthylacetic acid, 2-(1-naphthyl)acetamide, 2,4-D, 2,4-D-2-ethylhexyl, 2,4-D-dimethylammonium, 2,4-D-isopropyl, 2,4-D-isopropyl, 2,4-D-trolamine (2,4-D-triethanolamine), 2-hydrazinoethanol, 2-naphthyl-oxyacetic acid, 4-CPA, 4-indol-3-ylbutyric acid, 6-benzylaminopurine, ancymidol, aviglycine hydrochloride, azoluron, benazolin, benazolin-ethyl, buminafos, butralin, carbaryl, chlorfluazuron, chlorflurenol-methyl, chlormequat chloride, chlorphonium chloride, chlorpropham, clofencet-potassium, cloxyfonac, cyanamide, cyclanilide, cyromazine, daminozide, dicamba, difenzoquat metilsulfate, diflubenzuron, dikegulac, dikegulac-sodium, dimethipin, endothal, ethephon, ethychlozate, fenoxycarb, flumetralin, flurenol-butyl, flurprimidol, forchlorfenuron, gibberellic acid, glyphosine, inabenfide, indol-3-ylacetic acid, isoprothiolane, kinetin, maleic hydrazide, mefluidide, mepiquat chloride, methasulfocarb, N-m-tolyl-phthalamic acid, nonanoic acid, N-phenylphthalamic acid, paclobutrazol, piproctanyl bromide, prohexadione-calcium, propham, pydanon, intofen,

tecnazene, teflubenzuron, tetcyclacis, thidiazuron, triapenthenol, tribufos, trinexapac, trinexapac-ethyl, uniconazole, uniconazole-P, and zeatin.

The following examples further illustrate details for the preparation and use of the compositions of this invention. The invention, which is set forth in the foregoing disclosure, is not to be limited either in spirit or scope by these examples. Those skilled in the art will readily understand that known variations of the conditions and processes of the following preparative procedures can be used to prepare these compositions. Unless otherwise noted, all temperatures are degrees Celsius and all percentages are percentages by weight.

EXAMPLES

Example 1 - Liquid Phase Study.

This study was done to determine that the medium viscosity is low when there is no active ingredient present. The following solutions were prepared by adding ingredients and mixing using a Ross mixer. A 10 mL sample was added to a 50 mL graduated cylinder and the cylinder was shaken vigorously 20 times. The amount of foam was measured as the percent of the 50 mL volume. The viscosity of each sample was measured using Brookfield viscometer, LVTD, # 3 spindle and a speed of 30 rpm with a setting of F=2 for all readings. Specific Gravity measurements were taken performed using a neat sample. Measurements of pH were taken of neat samples. Freezing and thawing temperatures were determined by placing samples in a -20° C freezer overnight and then allowing the samples to warm. A freezing temperature was recorded when the sample became completely fluid with no noticeable ice crystals present. Tables 2 and 3 show the results of the liquid phase study. There was noticeably more foaming when Agnique PG 9116 was present. Agnique PG 9116 is a C₉-C₁₁ alkyl polyglycoside non-ionic surfactant with a 1.6% average degree of polymerization available from Cognis Chemicals, website <http://www.cognis.com/cognis.html>.

Table 2 - Liquid Phase Study 1

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Deionized Water	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g
Glycerin	36 g	36 g	36 g	36 g	36 g	36 g	36 g		36 g
Borresperse NA	10.5 g			10.5 g		10.5 g	10.5 g		
Agnique PG 9116		1.5 g		1.5 g	1.5 g		1.5 g		
Potassium chloride			12 g		12 g	12 g	12 g		
Appearance	clear dark brown liquid, slight foam	clear colorless liquid with significant foam	clear colorless liquid, no foam	clear dark brown liquid, with significant foam	clear colorless liquid with significant foam	clear dark brown liquid, slight foam	clear dark brown liquid, with significant foam	clear colorless liquid, no foam	clear colorless liquid, slight foam
Foaming, vol. %	8	80	0	76	60	10	80	0	0
Viscosity, cps	7.0	4.0	2.8	3.4	3.6	4.4	4.2	2.0	2.4
Specific gravity	1.098	1.067	1.119	1.098	1.117	1.144	1.136	1.000	1.067
pH	7.5	8.85	6.74	7.47	6.93	7.45	7.49	9.19	8.42
Freeze /thaw Temp. C	-8 C	-6 C	-12 C	-9 C	-13 C	-13 C	-13 C	0	-6 C

Table 3 - Liquid Phase Study 2

	10	11	12	13	14	15	16
Deionized water	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g
Borresperse NA	10.5 g			10.5 g		10.5 g	10.5 g
Agnique PG 9116		1.5 g		1.5 g	1.5 g		1.5 g
Potassium chloride			12 g		12 g	12 g	12 g
Appearance	clear dark brown liquid, slight foam	clear colorless liquid with significant foam	clear colorless liquid , no foam	clear dark brown liquid, with significant foam	clear colorless liquid with significant foam	clear dark brown liquid, slight foam	clear dark brown liquid with significant foam
Foaming, vol %	14	84	0	78	94	16	90
Viscosity	4.0	2.6	2.6	3.6	2.8	3.0	4.0
Specific gravity	1.044	1.001	1.072	1.044	1.072	1.109	1.108
pH	7.63	8.78		7.63	7.44	7.42	7.49
Freeze/thaw Temp	0°C	0°C	-1°C	0°C	-2°C	-4°C	-6°C

Example 2 – Aqueous Suspension Phase Study

The procedures of Example 1 were performed on the compositions of Tables 4 and 5. The mixtures were prepared by mixing the ingredients first, followed by grinding the contents using a Silverson mixer. The lignin sulfonate medium is studied to show that generally the medium viscosity is low when there is no Al involved. It was observed that some formulation media foamed a lot when there is nonionic surfactant such as Agnique PG 9116 is present in the medium. Freezing and thawing points were not measured. Borresperse NA is sodium lignosulfate (CAS number 8061-51-6) supplied by Lignotech. Hi-Sil 233 is Hydrated Amorphous Silica Gel, CAS number 112926-00-8, available from PPG Industries, Inc. Attagel 50 is an attapulgite clay available from Engelhard Corporation.

41

Table 4 - Suspension Study 1

	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Deionized water	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g
Glycerin	36 g	36 g	36 g	36 g	36 g	36 g	36 g	36 g	36 g	36 g	36 g
Borresperse NA	10.5 g	10.5 g	10.5 g	10.5 g	10.5 g	10.5 g	10.5 g	10.5 g	10.5 g	10.5 g	10.5 g
Potassium chloride						12 g	12 g	12 g	12 g	12 g	12 g
Aluminum oxide C	1.2 g			1.2 g	1.2 g				1.2 g	1.2 g	1.2 g
Hi-Sil 233		0.3 g		0.3 g	0.3 g	0.3 g		0.3 g		0.3 g	0.3 g
Attigel 50			0.3 g		0.3 g		0.3 g	0.3 g			0.3 g
Appearance	hazy brown liquid with slight foam	clear brown liquid with slight foam	clear brown liquid with slight foam	hazy brown liquid with slight foam	hazy brown liquid with slight foam	clear brown liquid with slight foam	clear brown liquid with slight foam	clear brown liquid with slight foam	hazy brown liquid with slight foam	hazy brown liquid with slight foam	hazy brown liquid with slight foam
Foaming vol. %	8	8	8	8	10	8	8	10	12	8	8
Viscosity, cps	5.8	7.8	9	4.2	5.2	5.6	5.6	3.6	5.8	4.8	4.4
Specific gravity	1.105	1.095	1.099	1.104	1.106	1.140	1.145	1.140	1.148	1.149	1.148
pH	7.61	7.63	7.66	7.59	7.65	7.34	7.45	7.4	7.35	7.32	7.4

42

Table 5 – Suspension Study 2

Suspension Study 2	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
Deionized water	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g
Borresperse NA	10.5 g	10.5 g	10.5 g	10.5 g	10.5 g	10.5 g	10.5 g	10.5 g	10.5 g	10.5 g	10.5 g
Potassium chloride						12 g	12 g	12 g	12 g	12 g	12 g
Aluminum oxide C	1.2 g			1.2 g	1.2 g				1.2 g	1.2 g	1.2 g
Hi-Sil 233		0.3 g		0.3 g	0.3 g	0.3 g		0.3 g		0.3 g	0.3 g
Attigel 50			0.3 g		0.3 g		0.3 g	0.3 g			0.3 g

Appearance	hazy brown liquid with slight foam	clear brown liquid with slight foam	clear brown liquid with slight foam	hazy brown liquid with slight foam	clear brown liquid with slight foam	clear brown liquid with slight foam	clear brown liquid with slight foam	clear brown liquid with slight foam	hazy brown liquid with slight foam	hazy brown liquid with slight foam	hazy brown liquid with slight foam
Foaming, vol. %	14	14	14	18	16	16	16	16	16	16	16
Viscosity, cps	2.4	2	2.4	2.6	2.4	2.2	2	2.8	3	2.6	3.2
Specific gravity	1.051	1.045	1.045	1.04	1.054	1.102	1.109	1.109	1.114	1.115	1.117
pH	7.54	7.44	7.63	7.55	7.57	7.26	7.37	7.34	7.34	7.25	7.3

43

Example 3

Samples 39 through 42 were prepared from a wet-milled master batch of 328 g imidacloprid, 32 g, Borresperse NA, and 540 g water. The milling was carried out in a lab Dynomil milling device. After the particle size had reached 2.6 micron (<50% volume average), the resultant mill base was collected and subdivided. To each sample salt and/or glycerin was added to finish the formulations (Samples 39 to 42). The formulations demonstrated surprising compatibility with fertilizers tested (Table 6, 10-34-0, 3-18-18, and 6-24-6). A reference formula (Samples 43, Table 6) using the traditional surfactants alone was prepared for comparison. The fertilizer compatibility test in this invention is carried out to simulate the field test conditions (0.22 lb active ingredient per 5 gallons fertilizer); and the corresponding laboratory rate is 0.375 g active ingredient per 100 g fertilizer. Then the whole mixture is filtered through a screen of US Mesh 50; the net retained residues are measured and reported. The results demonstrated the superior compatibility of the Borresperse NA plus salt as a synergistic-dispersant system to that using common surfactants. Morwet D425 is the sodium salt of alkylnaphthalenesulfonate formaldehyde polymer CAS # 9084-06-4, alternatively identified with CAS numbers 68425-94-5, 83453-42-3, and 9008-63-3. Alkamuls EL 620 is a fatty acid ethoxylate non-ionic surfactant from Rhodia, Inc.

Samples 44 to 49 (Table 7) were prepared like those in Tables 4, 5 and 6. All ingredients including imidacloprid were mixed well before wet milling. The mixture was milled to an average particle size of 2.8 microns before discharge. Formulation specific gravity and viscosities were measured before testing for fertilizer compatibilities. It is surprising that the combined Ingredients of aluminum oxide, Attagel 50, and Hi Sil 233 further improved the integrity of the resultant formulations. Furthermore, fertilizer tests of these examples showed the significance of glycerin stabilizing the fertilizer dilutions. Lastly the controlled flocculation phenomena with shear thinning effect are clearly shown due to the presence of salt (e.g., potassium chloride).

44

Table 6

	39	40	41	42	43
Imidacloprid	31	31	31	31	31
Morwet D425					2
Alkamuls EL 620					1
Borresperse NA	3	3	3	3	
KCl		2	2		
Zn sulfate	0.2			0.2	
Glycerin			13	14.8	
Water	65.8	64	51	51	66
Total (% weight)	100	100	100	100	100
Specific gravity, g/ml	1.133	1.145	1.191	1.177	1.127
Viscosity, cps, set	83	56	64	54	12
Viscosity, cps, stirred	15	8	14	20	9.6
10-34-0 fertilizer + 50 mesh net retain, %*	0	0	0	0	0
3-18-18 fertilizer + 50 mesh net retain, %*	0.09	0.17	0.06	0.06	0.18
6-24-6 fertilizer + 50 mesh net retain, %*	0.01	0.09	0.1	0.04	0.13

Table 7 - Basic Formulation Study .

	44	45	46	47	48	49
Imidacloprid	47.1 g	47.1 g	47.1 g	47.1 g	47.1 g	47.1 g
Borresperse NA	3.50 g	3.50 g	3.50 g	3.50 g	3.50 g	3.50 g
Agnique PG 9116	0.50 g	0.50 g	0.50 g	0.50 g	0.50 g	0.50 g
Glycerin	12.00 g	12.00 g	12.00 g			
Aluminium oxide C	0.40 g	0.40 g		0.40 g	0.40 g	
Attagel 50	0.10 g	0.10 g	0.20 g	0.10 g	0.10 g	0.20 g
Potassium chloride	4.00 g		4.00 g	4.00 g		4.00 g
Hi-Sil 233	0.10 g	0.10 g	0.20 g	0.10 g	0.10 g	0.20 g
Water	32.00 g	32.00 g	32.00 g	44.00 g	44.00 g	44.00 g

Results

Formulation	1.302	1.276	1.294	1.259	1.231	1.257
Specific gravity, g/ml						
Formulation viscosity, cps (set)	>4000	492	>4000	2400	480	>4000
Formulation viscosity, cps (stirred)	480	180	956	276	84	352
Dilution in 342 ppm water*	<0.1 ml sediment, good resuspension after 24 hours	<0.1 ml sediment, good resuspension after 24 hours	<0.1 ml sediment, good resuspension after 24 hours	0.1 ml sediment, some residue on resuspension	0.1 ml sediment, some residue on resuspension	0.1 ml sediment, some residue on resuspension
Dilution in 10-34-0 Fertilizer after pre-dilution with water**	good dispersion, good resuspension.	good dispersion, good resuspension	good dispersion, good resuspension	good dispersion, some sticky residues with resuspension	good dispersion, some sticky residues with resuspension	good dispersion, some sticky residues with resuspension

* Water dilution test : 0.31 ml/ 95 g 342 ppm water
** 1:2 dilution with water at 0.95 ml/ 99 g 10-34-0 fertilizer

46

Example 4

Two reference formulations (Table 8, Samples 50 and 51) with 25 weight % imidacloprid in 300 g batch were prepared in traditional suspension concentrate technology using standard wet-milling technique.

5 All ingredients except Kelzan (xanthan gum) were charged to a container beforehand and pre-ground using a rotary Silverson mixer followed by wet milling. The milling was carried out in a lab Dynomil apparatus until the particle size reached 2.5 micron (< 50 % volume average). To finish the formulation, Kelzan was post added to the discharged mill bases.

10 Samples 52 to 54 (Table 9) are formulations containing 25 weight % insecticide with various salts; Samples 55 to 58 (Table 10) are formulations with various lignin sulfonate dispersant combinations. Shear thinning effect is prominent throughout the examples. Samples 59 to 62 (Table 11) are formulations containing nonionic surfactant in addition to
15 the lignin sulfonate. Relatively speaking, the shear thinning in this systems is minimized, clearly due to the effect of the nonionic surfactants.

Table 8

	50	51
Imidacloprid	25.0	25.0
Morwet D425	2.0	
Geroxon T 36		2.25
Alkamul EL620	1.0	
APG 9116		0.5
Vangel B	0.5	0.3
Hi Sil 233		0.2
Kelzan	0.5	0.5
Water	71.0	71.25
Total	100	100
Specific gravity, g/ml	1.065	1.004
Viscosity*, cps (set)	2544	3208
Viscosity*, cps (stirred)	2496	3104

4A

Table 9

	52	53	54
Imidacloprid	25.00	25.00	25.00
Borresperse NA	2.50	2.50	2.50
Glycerin	8.00	8.00	8.00
Aluminum oxide C	0.30	0.30	0.30
Attagel 50	2.50	2.50	2.50
Hi-Sil 233	1.50	1.50	1.50
Sodium sulfate	3		
Calcium chloride		0.5	
Zinc sulfate			0.5
Water	57.2	59.7	59.7
Total	100	100	100
Specific gravity, g/ml	1.159	1.186	1.168
Viscosity, cps, set	2280	2300	1040
Viscosity, cps, stirred	1160	1648	864

Table 10

	55	56	57	58
Imidacloprid	25.00	25.00	25.00	25.00
Borresperse NA	1.50	1.50	1.50	1.50
Glycerin	8.00	8.00	8.00	8.00
Aluminum oxide C	0.30	0.30	0.30	0.30
Attagel 50	2.50	2.50	2.50	2.50
Hi-Sil 233	1.50	1.50	1.50	1.50
Potassium chloride	3	3	3	3
Ultrazine CA	1			
Supragil WP		1		
Geroon SDS			1	
Lignosperse AGK 200				1
Water	57.2	57.2	57.2	57.2
Total	100	100	100	100
Specific gravity, g/ml	1.183	1.18	1.185	1.183
Viscosity, cps, set	4040	10160	4120	3320
Viscosity, cps, stirred	3064	8560	3332	1044



Table 11

	59	60	61	62
Imidacloprid	25.00	25.00	25.00	25.00
Borresperse NA	1.50	1.50	1.50	1.50
Glycerin	8.00	8.00	8.00	8.00
Aluminum oxide C	0.30	0.30	0.30	0.30
Attagel 50	2.50	2.50	2.50	2.50
Hi-Sil 233	1.50	1.50	1.50	1.50
Potassium chloride	3	3	3	3
Pluronic P 65	1			
Iconol DA-6		1		
Soprophor 796P			1	
Alkamul EL-620				1
Water	57.2	57.2	57.2	57.2
Total	100	100	100	100
Specific gravity, g/ml	1.176	1.176	1.184	1.18
Viscosity, cps, set	8460	3320	1920	1780
Viscosity, cps, stirred	13200	2744	1624	1432

Example 5

5 Samples 50-62 were tested for fertilizer compatibility. Three fertilizers known for their harsh compatibility with many pesticides used in the filed were selected for testing purposes. They are (N-P-K) 10-34-0, 3-18-18 and 6-24-6. The same tank mixing method as in Table 6 was used and the results are compared in Table 12. It is clear that the new technology from this invention is superior to the traditional suspension
10 concentrate in the area of fertilizer compatibility. A commercial pesticide formulation, Admire 2F, is included in the test. It is known that Admire 2F is made with old suspension concentrate technology.

Table 12

	50 (ref)	51 (ref)	Admire 2F (control)	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62
10-34-0 fertilizer + 50 mesh net retain, %*	1.92	1.26	1.31	0.30	0.05	0.00	0.16	0.14	0.06	0.20	0.14	0.00	0.16	0.00
3-18-18 fertilizer + 50 mesh net retain, %*	1.65	0.62	0.27	0.16	0.19	0.13	0.15	0.54	0.24	0.05	0.03	0.09	0.12	0.05
6-24-6 fertilizer + 50 mesh net retain, %*	2.42	1.87	1.28	0.32	0.35	0.19	0.43	0.46	0.43	0.62	0.20	0.22	0.45	0.55

50

Example 6

Reference Sample 63 as indicated in Table 13 was prepared in the same manner as in Samples 50-51. The Reference Sample, along with the Samples 64-71 in Tables 14-15 were tested for fertilizer compatibility as indicated in Table 16.

Table 13

	63
Imidacloprid	43.32
Soprophor S25	1.5
Atlox 4913	4.5
Glycerin	14
Proxel GXL	0.25
Hi-Sil 233	0.1
Antifoam 8830 FG	0.1
Water	36.23
Total	100
Specific gravity, g/ml	1.229
Viscosity, cps, stirred	612

Table 14

	64	65	66	67
Imidacloprid	43.30	43.30	43.30	43.30
Norlig 11 D	4.00	4.00		
Diwatex S-3			4.00	4.00
Glycerin	14.00	14.00	14.00	14.00
Aluminum oxide C	0.40	0.40	0.40	0.40
Attagel 50	0.30	0.30	0.30	0.30
Zinc sulfate		0.50		0.50
Potassium chloride	4.00		4.00	
Hi-Sil 233	0.30	0.30	0.30	0.30
Proxel GXL	0.20	0.20	0.20	0.20
Deionized water	33.50	37.00	33.50	37.00
Total	100	100	100	100
Specific gravity, g/ml	1.295	1.256	1.284	1.242
Viscosity, cps, set	11840	4320	5480	19640
Viscosity, cps, stirred	7300	712	436	424

Table 15

	68	69	70	71
Imidacloprid	43.88	43.88	43.88	43.88
Borresperse NA	3.5	3.5	3.5	3.5
Morwet D425	0.5	0.5	0.5	0.5
Glycerin	14	14	14	14
Aluminum oxide C	0.4	0.4	0.4	0.4
Attagel 50	0.3	0.3	0.3	0.3
Potassium chloride	3			
Sodium chloride		3		
Zinc sulfate			0.5	
Magnesium chloride				0.5
Proxel GXL	0.1	0.1	0.1	0.1
Hi-Sil 233	0.3	0.3	0.3	0.3
Antifoam 8830 FG	0.3	0.3	0.3	0.3
Water	33.72	33.72	36.22	36.22
Total	100	100	100	100
Specific gravity, g/ml	1.281	1.286	1.261	1.254
Viscosity, cps, set	728	604	180	400
Viscosity, cps, stirred	188	176	60	128

Table 16

43% formulations	63	64	65	66	67	68	69	70	71
342 ppm hard water + 50 mesh net retain, %	0	0	0	0	0	0.04	0.07	0.02	0.00
10-34-0 fertilizer + 50 mesh net retain, %	1.65	0.94	0.01	0.70	0.17	0.83	0.50	0.85	0.81
6-24-6 fertilizer + 50 mesh net retain, %	0.43	0.05	0.16	0.69	0.14	0.29	0.29	0.40	0.75

5 Formulation diluted with water 1:1 beforehand

10-34-0 fertilizer + 50 mesh net retain, %	1.02	0	0	0	0	0.48	0.21	0.18	0.08
--	------	---	---	---	---	------	------	------	------

52

Formulation diluted with water 1:1 Beforehand

6-24-6 fertilizer + 50 mesh net retain, %	0.6	0.024	0.032	0.014	0.011	0.16	0.13	0.29	0.10
---	-----	-------	-------	-------	-------	------	------	------	------

Example 7

Preparation of Sample 68 in industrial batch scale. An industrial batch of high concentration imidacloprid suspension concentrate (550 g/l) was manufactured as follows. Charged to a mixing vessel of 150 gallon (568 liter) capacity in the order listed, water, 246 lb (112 kg); Borresperse NA, 30 lb (14 kg); Morwet D425, 4.3 lb (2.0 kg); glycerin, 120.5 lb (55 kg); aluminum oxide, 3.44 lb (1.6 kg); Attagel 50, 2.6 lb (1.2 kg); Hi-Sil 233, 2.6 lb (1.2 kg); Proxel GXL, 0.9 lb (0.41 kg); and Antifoam 8830 FG, 2.6 lb (1.2 kg). The ingredients were then well mixed followed by addition of 377 lb (171 kg) imidacloprid technical. Wet milling was carried out in a bead mill with a 5 liter chamber. Zirconium beads of 1.4 mm diameter were used. The ground formulation mill base was then discharged after the particle size reached <50 % volume average of 2.75 microns. To the recovered mill base (762 lb, or 346 kg) was added 43.5 lb (19.7 kg) of water, 25 lb (11.3 kg) potassium chloride and 0.87 lb (0.39 kg) FD&C Blue 1 dye to complete the final formulation. The product afforded the following properties, specific gravity of 1.282, set viscosity, 728 cps and stirred viscosity, 188 cps. The initial viscosity was surprisingly low; however, given time the viscosity was found to have increased after 4 weeks at room temperature to a set viscosity of 1040 cps, stirred viscosity 80 cps; another sample after 4 weeks at 40 C provided a set viscosity of 3130 cps; stirred viscosity, 112 cps).

Example 8

The product of Example 7 was mixed with various liquid fertilizers under laboratory conditions. 500 mL of the following liquid fertilizers were placed into a clear container: local tap water; 7-30-3; 7-26-0-8; and 10-34-0. Admire 2F and Sample 68 were added at rates below for a 20

grams per acre application of imidacloprid to the soil. This represented about 3.1 mL of Admire 2F per 500 mL fertilizer and about 1.3 mL of Sample 68 per 500 mL fertilizer. Combinations were inverted four times and left to stand for 10 minutes. Observations were made immediately after inversion and after standing for 10 minutes. If combinations were not in solution after 10 minutes, an additional 250 mL of water was added to aid the product's entry into solution. Combination was inverted an additional four times and observations were taken after 10 minutes of standing. The following results shown in Tables 17-22 were obtained.

10

Table 17

(Mixing with water)	Initial mixing	+10 minutes standing	+10 min. + 250 mL water
Admire 2F	Mixed into solution No scum layer No initial precipitates Foam	Normal product settling Foam	Not necessary
Sample 16	Mixed into solution No scum layer No initial precipitates No foam	Normal product settling No foam	Not necessary

Table 18

Mix with 7-30-3	Initial mixing	+10 minutes standing	+10 min. + 250 mL water
Admire 2F	Mixed into suspension of suspended bodies No scum layer nor initial precipitates No foam	Normal product settling	Addition of water did not change mixture
Sample 68	Mixed into suspension of suspended bodies No scum layer No initial precipitates No foam	Normal product settling	Addition of water did not change mixture

Table 19

Mix with 7-26-0-8	Initial mixing	+10 minutes standing	+10 min. + 250 mL water
Admire 2F	Mixed into suspension of suspended bodies No scum layer No initial precipitates No foam	Suspended bodies dissolved into a true solution No settling	-
Sample 68	Mixed into suspension of suspended bodies No scum layer No initial precipitates No foam	Suspended bodies dissolved into a true solution No settling	-

SS

Table 20

Mix with 10-34-0	Initial mixing	+10 minutes standing	+10 min. + 250 mL water
Admire 2F	Mixed into suspension of suspended bodies Scum layer No initial precipitates No foam	Product settled out	Addition of water did not change mixture
Sample 68	Mixed into suspension of suspended bodies No scum layer No initial precipitates No foam	Product settled out	Addition of water did not change mixture

Table 21

Mix with 5-17-0	Initial mixing	+10 minutes standing	+10 min. + 250 mL water
Admire 2F	Mixed into suspension of suspended bodies Scum layer No precipitates No foam	Product settled out	-
Sample 68	Mixed into a true solution No scum layer No precipitates No foam	Normal product settling	-

Sf

Table 22

	Initial mixing	+10 minutes standing	+10 min. + 250 mL water
Admire 2F	Mixed into suspension of suspended bodies No scum layer No precipitates No foam	Product settled out	-
AMSI 302 550SC	Mixed into a true solution No scum layer No precipitates No foam	Normal product settling	-

Example 9

5 Solid insecticides, fungicides, and their mixture suspension
concentrates (SC) were prepared using the same procedures as detailed
in Example 3. The insecticides and fungicides encompass not only CNI
compounds but a wide variety of other chemistries, yet the resultant
suspensions surprisingly showed the same pattern of stability and
induced shear thinning (Table 23). All samples showed the same
10 fertilizer compatibility (Table 24).

57

Table 23

	72	73	74	75	76	77	78
Imidacloprid							32.80
Trifloxystrobin							14.10
Clothianidin	46.55					23.30	
Carbaryl		30.00					
Thiodicarb			35.00			17.50	
Aldicarb				40.00			
BYI 8330 (spirotetramat)					23.00		
Borperse NA	4.00	3.00	3.00	9.00	3.00	3.50	3.80
Morwet D425	0.50	0.20	0.30	0.50	0.50	0.40	0.50
Citric Acid				0.10			
Glycerin	8.00	16.00	12.00	10.00	16.00	10.00	8.00
Potassium chloride	2.00	8.00	4.00	6.50	4.00	3.00	2.00
Aluminum oxide	0.40	0.80	0.40	0.50	0.50	0.40	0.40
Attagel 50	0.20	0.30	0.50	0.10	1.20	0.35	0.30
Hi Sil 233	0.30	1.00	1.00	0.50	1.00	0.65	0.20
Antifoam 8830FG	0.30	0.30	0.30	0.15	0.20	0.30	0.20
Proxel GXL	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
Water	37.65	40.30	43.40	32.55	50.50	40.50	37.60
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Special gravity	1.30	1.20	1.23	1.25	1.20	1.25	1.29
Viscosity, set	2264	2332	1464	1550	1215	1650	1320
Viscosity, stirred	532	228	210	330	255	345	264

Table 24 - Fertilizer test results

3-18-18 fertilizer + 50 mesh net retain, %	0.15	--	0.48	--	0.21	0.18	--
--	------	----	------	----	------	------	----

58

Example 10

Solid insecticides, fungicides, and their mixture suspension concentrates (SC) were prepared using the same procedures as detailed in Example 3 and then further mixed with emulsifiable concentrate (EC) of other insecticides or fungicides to form resultant suspoemulsions (SE). The insecticides and fungicides encompass a wide variety of chemistries, yet the resultant suspoemulsions surprisingly showed the same pattern of physical stability and induced shear thinning (Table 25). All samples showed the same fertilizer compatibility (Table 26).

Table 25

	79	80	81
Tebuconazole	9.20		
Trifloxystrobin		38.00	19
Prothioconazole tech	9.2		
Clothianidin			23.3
Ufoxane 3 A		4.50	2.3
Borresperse NA	3.5		2
Morwet D425	0.50	0.00	0.25
Glycerin	14.00	12.00	10
Potassium chloride	3.00	4.00	3
Aluminum oxide	0.40	0.40	0.4
Attagel 50	0.50	0.20	0.2
Hi Sil 233	0.30	1.00	0.65
Antifoam 8830FG	0.30	0.30	0.3
Proxel GXL	0.10	0.10	0.1
Water	59	39.50	38.5
Total	100.00	100.00	100.00
Special gravity	1.137	1.23	1.25
Viscosity, set	550	1350	1345
Viscosity, stirred	252	420	355

Table 26 - Fertilizer test results

3-18-18 fertilizer + 50 mesh net retain, %	--	0.56	0.14
--	----	------	------

Example 11

Solid insecticides, fungicides and their mixture suspension concentrate (SC) were prepared using the same procedures as detailed in

Example 3, and then further mixed with emulsifiable concentrates (EC) of other insecticides or fungicides to form suspoemulsions (SE). The insecticides and fungicides encompass a wide variety of chemistry, yet the resultant suspoemulsions surprisingly showed the same pattern of physical stability and induced shear thinning (Table 27). All samples showed the same fertilizer compatibility (Table 28).

Table 27

	82	83	84
Imidacloprid			16.10
Clothianidin		35.59	
Cyfluthrin		9.93	16.10
Trifloxystrobin	19.00		
Propiconazole	36.70		
Ufoxane 3 A	2.30		
Borresperse NA		4.00	3.50
Morwet D425		0.50	0.50
Glycerin	6.00	8.00	12.00
Potassium chloride	2.00	3.00	5.00
Aluminum oxide	0.20	0.40	0.35
Attagel 50	0.10	0.60	1.20
Hi Sil 233	0.50	0.50	1.00
Antifoam 8830FG	0.15	0.40	0.30
Proxel GXL	0.05	0.10	0.10
Water	19.80	31.98	37.35
Aromatic A-150	9.20		
Methylene chloride		2.00	2.00
Soprophor FLK	4.00		
Pluraflo E5B		2.00	1.50
Atlox 4912		1.00	3.00
Total	100	100	100
Special gravity	1.156	1.228	1.25
Viscosity, stirred	220	430	250
Viscosity, set	750	2250	1540

Table 28 - Fertilizer test results

3-18-18 fertilizer + 50 mesh net retain, %	0.44	1.02	0
--	------	------	---

60

Formulation Diluted with Water 1:1 Beforehand

3-18-18 fertilizer + 50 mesh net retain, %	0	0.33	0
--	---	------	---

Example 12

Suspension concentrate mixture formulations of insecticides ethiprole, fipronil, and imidacloprid were prepared using essentially the same procedure as described in Example 3, and fertilizer compatibility tests were conducted. Each SC formulation contained 200 g/L of the active compounds and surprisingly exhibited very good compatibility with an NPK plus iron fertilizer (Wuxal) (Tables 29 and 30).

Table 29

	85	86
Ethiprole	8.33	
Imidacloprid	8.33	8.31
Fipronil		8.31
Borresperse NA	4.00	2.91
Morwet D425	0.58	0.42
Propylene glycol	14.57	11.63
Potassium chloride	3.33	2.49
Aluminum oxide	0.58	0.33
Attagel 50	0.33	0.25
Tixosil 38	0.33	0.25
Silicone antifoam	0.33	0.25
Proxel GXL	0.17	0.08
Water	59.12	64.77
Total	100.00	100.00
Special gravity	1.14	1.14
Dynamic viscosity at 7.5 per sec, mPa•s	18	19
Dynamic viscosity at 20 per sec, mPa•s	16	16
Dynamic viscosity at 100 per sec, mPa•s	13	13

Table 30 - Fertilizer test results

8-8-6 plus Fe fertilizer + 50 mesh retain, %	0	0
--	---	---

Example 13

Suspension concentrates of herbicides and their mixtures were prepared using the procedures detailed in Example 3. The herbicides encompass a wide variety of chemistry yet the resultant suspensions surprisingly showed not only the same pattern of stability and induced shear thinning (Table 31) but also the same fertilizer compatibility (Table 32).

Table 31

	87	88	89
Metribusin	40		
Flufenacet		40	
Isoxaflutole			46
Borresperse NA	4	4	4
Morwet D425	0.5	0.5	0.5
Glycerin	16	16	16
Potassium chloride	6	6	6
Aluminum oxide	0.4	0.4	0.4
Attagel 50	0.2	0.2	0.3
Hi Sil 233	0.4	0.4	1
Antifoam 8830FG	0.3	0.3	0.3
Proxel GXL	0.1	0.1	0.1
Water	32.1	32.1	25.4
Total	100	100	100
Special gravity	1.175	1.18	1.23
Viscosity, set	6800	7000	15800
Viscosity, stirred	3000	3000	2200

Table 32 - Fertilizer test results

32-0-0 fertilizer + 50 mesh retain, %	0.15	0	0.12
---------------------------------------	------	---	------

Example 14

Solid herbicides and their mixed suspension concentrates (SC) were prepared separately with the same procedures as detailed in Example 3 and then further mixed with emulsifiable concentrates (EC) of

62

other herbicides to form resultant suspoemulsions (SE). The insecticides encompass a wide variety of chemistry, yet the resultant suspoemulsions surprisingly showed the same pattern of physical stability and induced shear thinning (Table 33). All samples showed the same fertilizer compatibility (Table 34).

Table 33

	90	91	92
Metribusin			20
Isoxaflutole	23		
Flufenacet		20	
Broxynil octanoate	20.8		20.8
Broxynil heptanoate	21.2		21.2
Acetochlor		26.05	
Borresperse NA	2	2	2
Morwet D425	0.25	0.25	0.25
Glycerin	8	8	8
Potassium chloride	3	3	3
Aluminum oxide	0.2	0.2	0.2
Attagel 50	0.15	0.1	0.1
Hi Sil 233	0.5	0.2	0.2
Antifoam 8830FG	0.15	0.15	0.15
Proxel GXL	0.05	0.05	0.1
Water	12.7	16	16
Aromatic A-150	5	20	5
Ca DDBS	0.5	1	0.5
Ethoxylated alcohol	2.5	3	2.5
Total	100	100	100
Special gravity	1.2	1.195	1.3
Viscosity, set	1550	1255	1340
Viscosity, stirred	250	150	310

Table 34 - Fertilizer test results

32-0-0 fertilizer + 50 mesh retain, %	0.02	0	0
--	------	---	---

63

Example 15

A plant growth regulator cyclanilide suspension concentrate (SC) was prepared using the same procedures as detailed in Example 3 and then further mixed with the water-soluble mepiquat chloride to form a suspension solution mixture. The resultant liquid mixture surprisingly showed not only the same pattern of stability and induced shear thinning (Table 35) but also the same fertilizer compatibility (Table 36).

Table 35

	93
Cyclanilide	30
Borresperse NA	2.5
Morwet D425	0.5
Hi Sil 233	0.2
Attagel 50	0.3
Aluminum oxide	0.4
Glycerin	10
KCl	3
Water	43.1
Mepiquat chloride	10
Total	100
Particle size, micron	2.50
Specific gravity, g/ml	1.201
Viscosity, cps, set	160
Viscosity, cps, stirred	80

Table 36 - Fertilizer test results

3-18-18 fertilizer + 50 mesh retain, %	0.02
32-0-0 fertilizer + 50 mesh retain, %	0
10-34-0 fertilizer + 50 mesh retain, %	0

Example 16

Insecticide and herbicide suspension concentrates (SC) were prepared with the same procedures as detailed in Example 3, and then further mixed with emulsifiable concentrates (EC) of oil adjuvants to form resultant suspoemulsions (SE). The resultant suspoemulsion surprisingly showed the same pattern of stability and induced shear thinning (Table 37). All samples showed the same fertilizer compatibility (Table 38)

Table 37

	94	95	96
Imidacloprid 550 SC (Sample 68)	64		
BYI 8330 260 SC (Sample 76)		20	
Isoxaflutole 560 SC (Sample 89)			50
Atlox 4914		4	
Agnique ME -181 U (methyl oleate)	34.2		45
Atlox 4912	1.8		
Soprophor TS 29			5
Halcomid 810 (methyl carprylate caprate)		76	
Total	100	100	100

Table 38 - Fertilizer test results

3-18-18 fertilizer + 50 mesh retain, %	0	0	--
32-0-0 fertilizer + 50 mesh retain, %	--	--	0.08

65

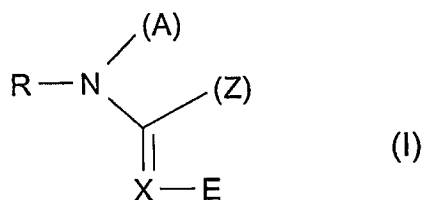
WHAT IS CLAIMED IS:

1. A fluid thixotropic composition comprising:
 - (a) an agrochemically active compound;
 - (b) a metal lignosulfate salt;
 - (c) a water soluble salt of a strong acid; and
 - (d) water;

wherein the compound is in the form of solid particles and/or liquid globules of sufficiently small average diameter to be effectively dispersed in the composition and wherein the metal lignosulfate salt and water soluble salt are combined in amounts effective to disperse the particles and/or globules in the water.

2. A fluid thixotropic composition according to Claim 1 wherein the agrochemically active compound is an insecticide.

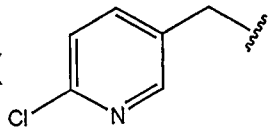
3. A fluid thixotropic composition according to Claim 1 wherein the agrochemically active compound is a insecticide of formula (I)



wherein

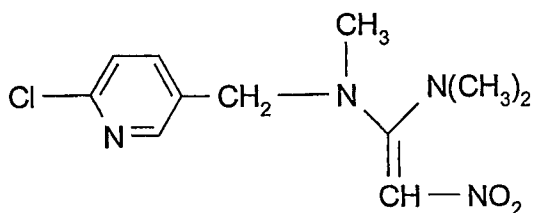
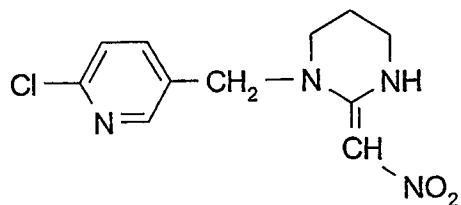
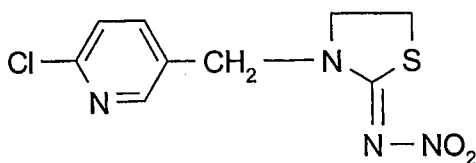
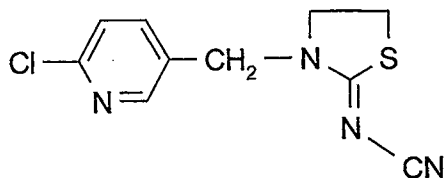
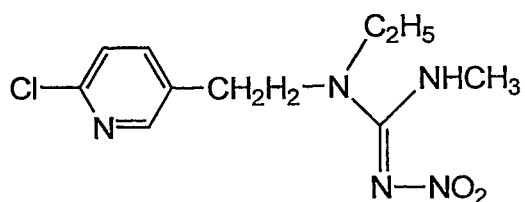
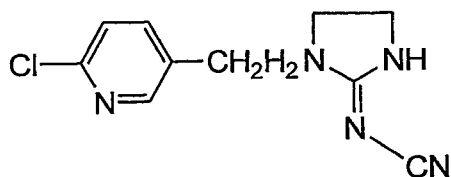
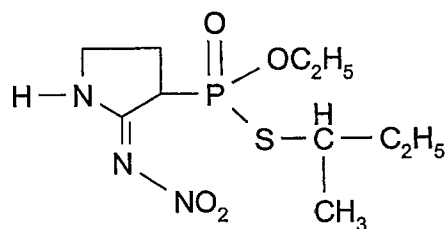
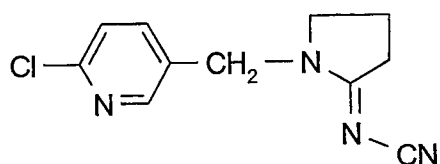
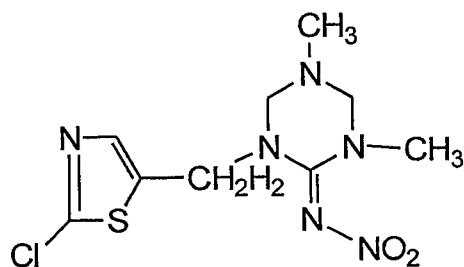
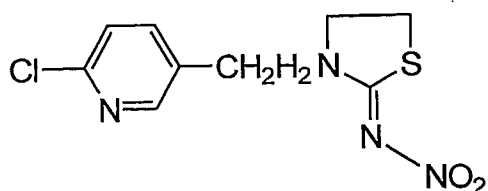
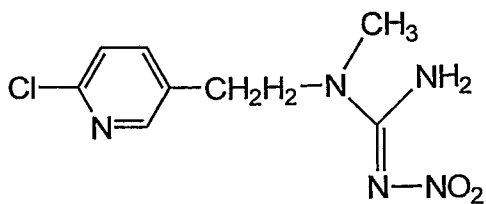
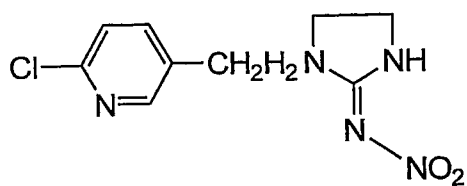
- R is hydrogen, acyl, alkyl, aryl, aralkyl, heteroaryl or heteroarylalkyl;
 A is hydrogen, acyl, alkyl, aryl, or a bifunctional group that is linked to Z;
 E is NO₂, CN, or a halogenoalkylcarbonyl group;
 X is -CR'= or =N-, wherein R' is hydrogen or a bifunctional group linked to Z;
 Z is alkyl, -OR'', -SR'', or -NR''R'', or Z is a group linked to (i) the radical A or (ii) the radical X or (iii) both A and X;

provided that when E is CN, Z is not methyl and R is not a (6-chloro-3-

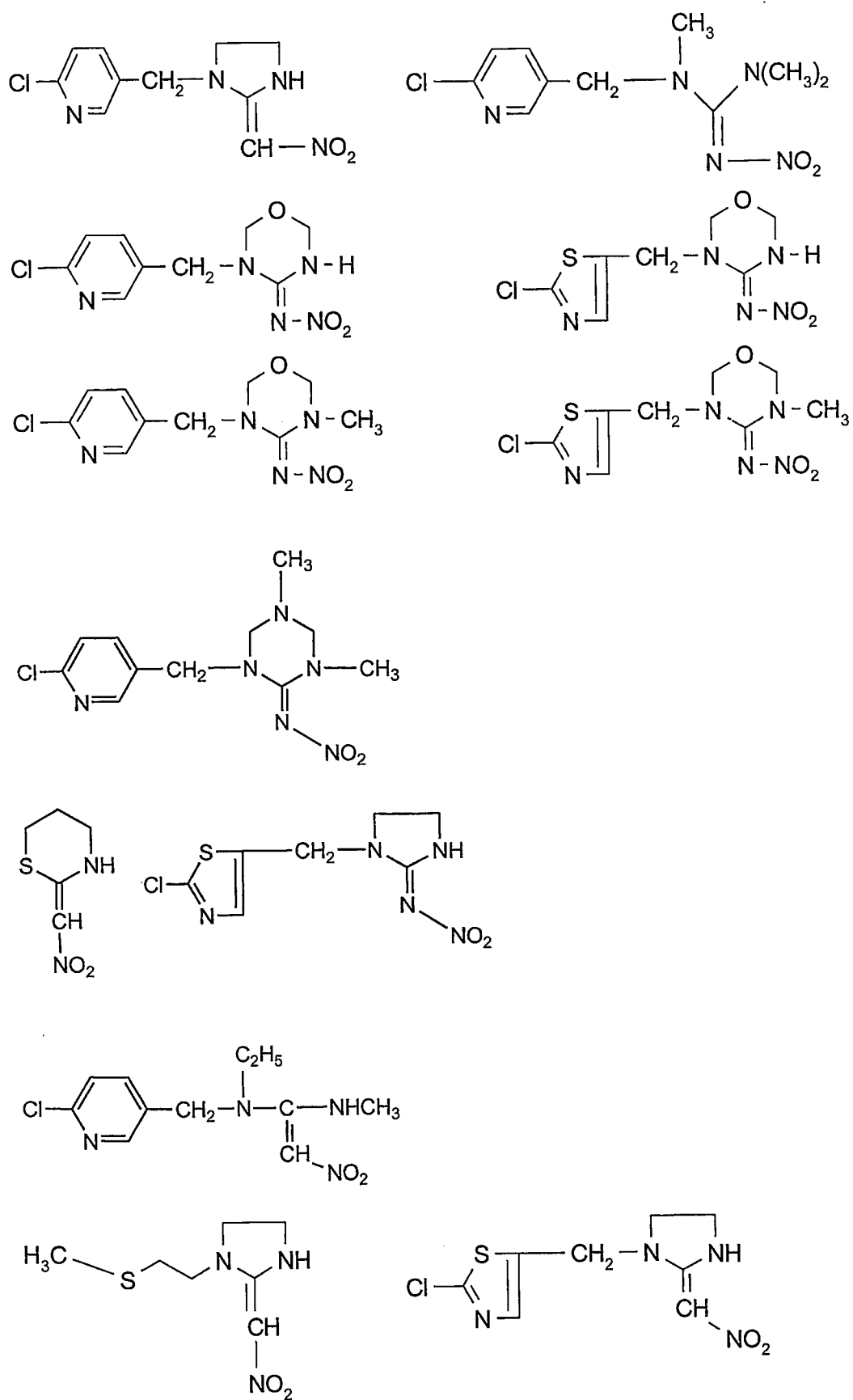
pyridyl)methyl () radical.

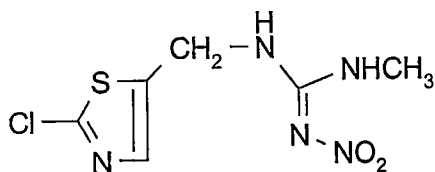
66

4. A fluid thixotropic composition according to Claim 1 wherein the agrochemically active compound is

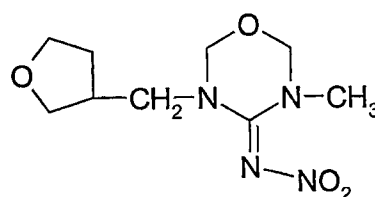
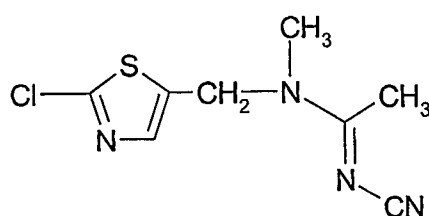
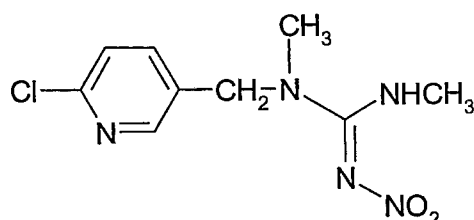
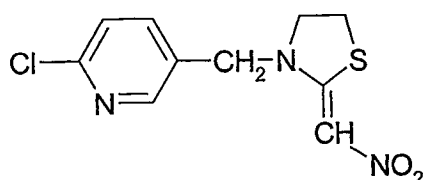
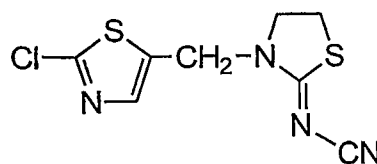
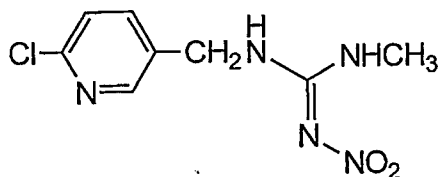
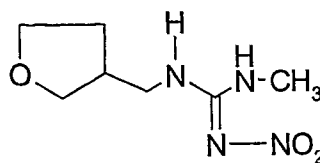


67

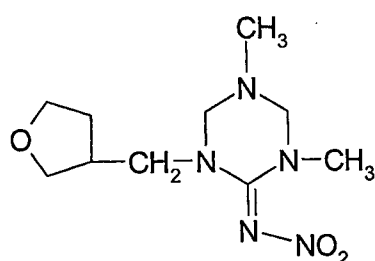




Ti435



or



5. A fluid thixotropic composition according to Claim 1 wherein the agrochemically active compound is imidacloprid, thiamethoxam, thiacloprid, clothianidin, nitenpyram, nithiazine, or dinotefuran.

6. A fluid thixotropic composition according to Claim 1 wherein the agrochemically active compound is a herbicide.

7. A fluid thixotropic composition according to Claim 1 wherein the agrochemically active compound is a fungicide.

8. A fluid thixotropic composition according to Claim 1 wherein the agrochemically active compound is a plant growth regulant.

9. The composition of claim 1 wherein the mixture further comprises (e) a diluent.
10. The composition of Claim 1 wherein the mixture further comprises (f) a surfactant.
11. The composition of Claim 1 that is substantially free of (f) a surfactant.
12. The composition of Claim 1 wherein the mixture further comprises (g) a lubricant.
13. The composition of Claim 1 wherein the mixture further comprises (h) an adjuvant.
14. The composition of Claim 1 wherein the mixture further comprises (i) an antifoaming agent.
15. The composition of Claim 1 which is substantially free of an antifoaming agent.
16. The composition of Claim 1 wherein the mixture further comprises (j) a biocide.
17. The composition of Claim 1 wherein the mixture further comprises (k) a colorant.
18. The composition of Claim 1 wherein the insecticide and metal lignosulfate salt are present at a ratio of from about 60:1 to about 1:10.
19. The composition of Claim 1 wherein the metal lignosulfate salt and the halide salt are present in a ratio of from about 2:1 to about 1:20.
20. The composition of Claim 2 wherein the particles are from about 2 to 4 microns average diameter.
21. The composition of Claim 1 wherein the metal lignosulfate salt is an alkali metal lignosulfate salt or an alkaline earth metal lignosulfate salt.
22. The composition of Claim 1 wherein the water soluble salt of a strong acid is LiCl, NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, FeCl₃, NH₄NO₃, Mg(NO₃)₂, NaNO₃, K₃PO₄, (NH₄)₂SO₄, Na₂SO₄, or ZnSO₄.

70

23. The composition of Claim 3 wherein the diluent is a polyhydroxylated alkane.

24. The composition of Claim 3 wherein the diluent is 1,2,3-propanetriol.

25. A fertilizer composition comprising an agriculturally acceptable mixture of a composition according to Claim 1 with a liquid fertilizer composition.

26. A fertilizer composition comprising an agriculturally acceptable mixture of a composition according to Claim 3 with a liquid fertilizer composition.

27. The composition of Claim 26 wherein the liquid fertilizer comprises from about 1 to about 50% by weight of a nitrogen component.

28. The composition of Claim 26 wherein the liquid fertilizer comprises from about 1 to about 50% by weight of a potassium component.

29. The composition of Claim 26 wherein the liquid fertilizer comprises from about 1 to about 50% by weight of a phosphorus component.

30. The composition of Claim 26 wherein the fertilizer is a corn-plant and/or corn-seed compatible fertilizer.

31. The composition of Claim 26 wherein the fertilizer is a grass-seed and/or grass-plant compatible fertilizer.

32. A method of controlling insects comprising applying a composition according to Claim 3 to a locus where insects are or are expected.

33. The method according to Claim 32 wherein the composition is admixed with a liquid fertilizer composition before application to the locus.

34. A product comprising a composition according to Claim 3 and an agriculturally acceptable liquid fertilizer for simultaneous, separate, or sequential application for control of pests at a locus.

COLOMBIA
BCS 05-6002
CS-8358C

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre :

COMPOSICION COMPATIBLE CON FERTILIZANTES

Solicitante : Bayer CropScience LP.
Residencia : 51368 Leverkusen, Alemania.

COMPOSICION COMPATIBLE CON FERTILIZANTES

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Solicitudes relacionadas

Esta solicitud es una continuación en parte de la solicitud US No. de serie 11/041167, presentada el 21 de Enero de 2005.

Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a composiciones de utilidad en aplicaciones para el control de plagas agrícolas y no agrícolas, tal como en el control de insectos, malas hierbas y hongos.

Muchas formulaciones pesticidas se mezclan en un tanque como líquidos en el campo con otros muchos pesticidas, adyuvantes y similares, para lograr la máxima eficacia en su aplicación. Muchas mezclas del tanque incluyen dos o más pesticidas y/o fertilizantes.

La compatibilidad de los fertilizantes con los pesticidas en las mezclas del tanque ha resultado ser un problema molesto de manera persistente. Por ejemplo, se sabe que los insecticidas de cloronicotinilo (CNI) son insecticidas eficaces en el control de plagas agrícolas y no agrícolas, siendo un problema conocido de esta clase de insecticidas y otros pesticidas en general la compatibilidad con fertilizantes, en particular con composiciones fertilizantes líquidas. A pesar de los años de investigación, no existe una solución general al problema de la incompatibilidad, aunque los expertos en la materia han propuesto con anterioridad varias soluciones al respecto, por ejemplo, véase las Patentes US 4.464.193, 5.516.747 y 4.071.617.

El principal reto reside en la impredecibilidad y naturaleza compleja de las mezclas de tanque finales. Existen dos tipos generales de incompatibilidad de pesticidas y fertilizantes: químicos y físicos. Por ejemplo, la incompatibilidad química de un pesticida y un fertilizante se presenta cuando el pesticida es

hidrolizado o sometido a otras reacciones químicas indeseadas. La incompatibilidad física se presenta con suma frecuencia cuando la mezcla del tanque forma un aglomerado debido, por ejemplo, a coagulación floculación, gelificación o precipitación de cristales. Las mezclas pueden formar aglomerados compactos duros o glóbulos de aceite. La incompatibilidad física presenta dificultades puesto que una mezcla de tanque que funcione mal obstruye los filtros y boquillas de pulverización convencionales.

El problema puede persistir a pesar del uso de agentes de compatibilidad que fundamentalmente son surfactantes no iónicos orgánicos. Entre los dos tipos de incompatibilidad, la incompatibilidad física es la más grave de todas, puesto que la incompatibilidad química puede ser evitada en general previamente. La incompatibilidad física es solucionada en general mediante el uso de surfactantes o agentes humectantes y dispersantes. Aunque existen patentes relacionadas con la suspensión de pesticidas en composiciones compatibles con fertilizantes, como se ha descrito anteriormente, se ha comprobado que las mismas padecen de un problema importante, el espumado. Este puede ser un problema persistente durante la mezcla en tanque con fertilizantes, causado aparentemente por la presencia de combinaciones de surfactantes. Como resultado, el problema del espumado puede conducir a un volumen de pulverización impreciso de la mezcla fertilizante.

Resumen de la invención

La presente invención proporciona una composición tixotrópica fluida que comprende:

- (a) un compuesto agroquímicamente activo;
- (b) una sal de lignosulfato metálico;
- (c) una sal soluble en agua de un ácido fuerte; y

(d) agua;

en donde el compuesto se encuentra en forma de partículas sólidas y/o glóbulos líquidos de un diámetro medio suficientemente pequeño para que puedan dispersarse eficazmente en la composición y en donde la sal de lignosulfato metálico y la sal soluble en agua se combinan en cantidades eficaces para dispersar en agua las partículas y/o glóbulos.

Descripción detallada de la invención

Los compuestos agroquímicamente activos empleados en esta invención incluyen insecticidas, herbicidas, fungicidas y reguladores del crecimiento de las plantas, así como sus mezclas físicas. Respecto a clases químicas y aplicaciones, así como compuestos específicos de cada clase, véase The Pesticide Manual, 13ª Edición (British Crop Protection Council, Hampshire, UK, 2003), así como The Pesticide Manual, Versión 3 (British Crop Protection Council, Hampshire, UK, 2003-04).

Los compuestos agroquímicamente activos preferidos consisten en sólidos que son parcialmente solubles, insolubles o sustancialmente insolubles en agua. Con preferencia, un concentrado en suspensión (SC o FS (en relación con el tratamiento de semillas)) está constituido por una dispersión sólida fina en medio acuoso. La técnica esencial para preparar SC o FS comprende moler de forma fina y dispersar el compuesto activo sólido en la fase acuosa de la formulación por cualquiera de los métodos bien conocidos al respecto. En general, la técnica comprende añadir al medio una mezcla combinada de surfactantes (por ejemplo, agentes humectantes) y dispersante (por ejemplo, surfactantes no iónicos y polímeros solubles en agua conocidos) junto con el sólido activo, al tiempo que se reduce mecánicamente el tamaño de partícula de los sólidos. Además, cuando los compuestos agroquímicamente activos se encuentran en una forma física líquida (es decir, con un

punto de fusión por debajo de alrededor de 20° C), el tipo de formulación preferida es una emulsión (EW) o una suspoemulsión (SE) para una mezcla sólida-líquida con la fase oleosa líquida dispersada en el medio acuoso mediante esta tecnología. Fundamentalmente, el compuesto activo líquido constituye la fase oleosa o se encuentra en la fase oleosa la cual puede contener también un disolvente hidrófobo. Por otro lado, el compuesto activo líquido se dispersa y emulsiona mecánicamente en el medio acuoso con ayuda de un surfactante de bajos valores HLB (2 a 12). El surfactante puede ser de tipo dispersante (agente dispersante o dispersante) o de tipo humectante (agente humectante) o funcionalmente de ambos tipos dispersante y humectante, pudiendo ser también de estructura iónica o no iónica y polimérica. Una característica observada en los surfactantes es su capacidad para rebajar la tensión superficial del medio acuoso de formulaciones SC o FS o SE. Por otro lado, existe también una categoría de polímeros iónicos solubles en agua que funcionan únicamente como un agente dispersante con ninguna actividad superficial importante (por ejemplo, M.J. Rosen, Surfactants and Interfacial Phenomena (John Wiley & Sons, 1978), páginas 8-9). Ejemplos de este tipo de surfactante son los ligninsulfonatos como los expuestos con mayor detalle a continuación. Para una formulación SE, la mezcla de la porción EC con la porción SC se efectúa después de preparar previamente por separado cada una de las porciones.

La sal de lignosulfato metálico puede ser cualquier sal de un ácido lignosulfónico que sea eficaz para dispersar el insecticida. Los contraiones metálicos típicos incluyen sodio, potasio, litio y calcio. Se pueden combinar dos o más sales de lignosulfato en cantidades eficaces para proporcionar un dispersante adecuado. Por ejemplo, se pueden combinar, en cantidades eficaces, lignosulfato sódico y lignosulfato cálcico.

7

Si es necesario, se puede emplear una sal de lignosulfato amónico, por ejemplo, se puede emplear un contraión de tetraalquilamonio o ariltrialquilamonio. Ejemplos de estos tipos de dispersantes incluyen lignosulfato de tetrabutylamonio y lignosulfato de feniltrimetilamonio.

La mitad aniónica lignosulfato de la sal de lignosulfato metálico es en general un producto de la sulfonación de lignina. El anión puede comprender moléculas poliméricas con un peso molecular medio en peso de alrededor de 2.000 a 100.000 g/mol (Daltons). Un intervalo de peso molecular preferido está comprendido entre 1.000 y 80.000, más preferentemente entre 2.000 y 60.000, con una relación de carbono a azufre comprendida entre 9:1 y 55:1. Un intervalo de peso molecular preferido es de 20.000 a 30.000 y un peso molecular medio en número es de alrededor de 1.000 a 10.000 g/mol. Más preferentemente, el peso molecular de la sal de lignosulfato metálico es de 2.000 a 8.000 g/mol aproximadamente. Ejemplos de estos tipos de sales de ácido lignosulfónico incluyen el lignosulfonato sódico dispersante Borresperse® NA, el lignosulfato cálcico dispersante Borresperse® CA, el lignosulfonato sódico dispersante Ultrazine® NA y el lignosulfato cálcico dispersante Ultrazine® CA. Todos estos dispersantes son suministrados por la Borregaard® Lignotech Company (Internet: <http://www.lignotech.com>) en Borregaard P.O. Box 162 NO-1701 Sarpsborg, Noruega.

El contenido en metal del lignosulfotato metálico es en general de 0,2% a 15% en peso en el caso de sodio o de 0,1 a 0,9% en el caso de calcio. La cantidad de sulfonación del polímero de lignina es en general de 2 a 10% en peso. El grado de sulfonación es generalmente de 0,5% a 3%.

En general, se puede emplear uno o más de los siguientes tipos de dispersantes a base de lignina: sal monocálcica de ácidos arilalquilsulfónicos

77

polimerizados (sal cálcica de lignosulfonato); sal sódica de polímero de lignina kraft opcionalmente en mezcla con una lignina de sulfito modificada; lignosulfonatos amónicos; lignina, álcali y producto de reacción con bisulfito sódico y formaldehído.

Las sales de lignosulfatos metálicos son materiales que se pueden preparar a partir del licor residual de la formación de pasta papelera al sulfito. Los mismos son entonces oxidados adicionalmente o desulfonados. En general, los ligninsulfonatos son polímeros solubles en agua que portan carga iónica a lo largo de la cadena de su espina dorsal, incluyendo iones amonio, sodio, calcio y magnesio.

La sal de lignosulfato metálico de la invención se emplea en una cantidad eficaz para proporcionar la adsorción de la sal de lignosulfato metálico sobre las superficies de las partículas o glóbulos de pesticida, con el fin de impartir una carga negativa en la partícula o glóbulo. Las repulsiones electrostáticas resultantes entre las partículas o glóbulos impiden entonces una fuerte floculación y agregación. La cantidad eficaz de las sales de lignosulfatos metálicos es en general de alrededor de 0,5% a 25%, con preferencia de alrededor de 2 a 10%.

Ejemplos de sales de lignosulfatos metálicos útiles incluyen las indicadas a continuación en la tabla 1.

TABLA 1

Caracterización química	Número Chem. Abs..	Nombre comercial
Sal monocálcica de ácidos arilalquilsulfónicos polimerizados o ácido lignosulfónico, sal cálcica	8061-52-7	
Condensado de ácido naftalensulfónico y formaldehído, sal amónica y sódica	83453-42-3	Krafsperser, polyfon, Reax, mezclas
Condensados de alquilnaftaleno sulfonados, ácido naftalensulfónico-formaldehído, sal sódica, NaNS-F, naftalensulfonato, sal cálcica	9084-06-4	Supragil MNS/90 Supragil WP Morwet D425
Mezcla de lignina kraft sulfonada y naftalensulfonato		Krafsperser

Sal sódica de polímero de lignina kraft/lignina al sulfito modificada	8061-51-6	Polyfon
Sal sódica de lignina kraft sulfonada modificada	105859-97-0	Serie Reax
Lignina, álcali, producto de reacción con sulfito disódico y formaldehído	105859-97-0	
Acido lignosulfónico, sal sódica, sulfometilada	68512-34-5	
Sal sódica etoxilada de lignina kraft sulfonada	68611-14-3	
Lignina, álcali, producto de reacción con bisulfito sódico y formaldehído	68512-35-6	
Lignina kraft	8068-05-1	
Lignosulfonato amónico, etc.	8061-53-8	
Lignina, álcali, oxidada, sal sódica	68201-23-0	
Derivado de lignina	105859-97-0	
Acido lignosulfónico	8062-15-5	
Acido lignosulfónico, sal de magnesio	8061-54-9	
Acido lignosulfónico, sal potásica	37314-65-1	
Sólidos de lignina	9005-53-2	

Las sales de esta invención son en general sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo o amonio, solubles en agua, de un ácido fuerte. Las sales incluyen cloruro de aluminio, cloruro de cobre, cloruro de hierro (II), cloruro de hierro (III), cloruro de litio, cloruro sódico, cloruro potásico, cloruro amónico, cloruro de magnesio, cloruro cálcico, cloruro de zinc, nitrato de aluminio, nitrato amónico, nitrato de cobre, nitrato de hierro (II), nitrato de hierro (III), nitrato de litio, nitrato sódico, nitrato potásico, nitrato de magnesio, nitrato cálcico, sulfato de aluminio, sulfato de cobre, sulfato de hierro (II), sulfato de litio, sulfato sódico, sulfato potásico, bisulfato potásico, sulfato amónico, sulfato de magnesio, monohidrogenofosfato sódico, monohidrogenofosfato potásico, fosfato potásico, monohidrogenofosfato amónico, dihidrogenofosfato sódico, dihidrogenofosfato potásico, dihidrogenofosfato amónico, sulfato de zinc, trifluoracetato de litio, trifluoracetato sódico y trifluoracetato potásico. La composición incluye también mezclas de dos o más de tales sales.

X

En general, la sal y la sal de lignosulfato se mezclan para proporcionar una mezcla óptima. Generalmente, la sal de lignosulfato metálico y la sal soluble en agua están presentes en una relación de alrededor de 2:1 a 1:20, con preferencia de 1:1 a 1:10.

Generalmente, el insecticida y la sal de lignosulfato metálico están presentes en una relación de alrededor de 60:1 a 1:10, con preferencia de alrededor de 20:1 a 1:5, con suma preferencia de alrededor de 20:1 a 1:1.

La composición fluida de la invención puede comprender además una o más de las siguientes características:

- (e) un diluyente;
- (f) un surfactante;
- (g) un lubricante;
- (h) un adyuvante;
- (i) un agente antiespumante;
- (j) un biocida; y
- (k) un colorante.

La composición de la invención es en general de una floculación controlada. En general, la composición es una suspensión sustancialmente tixotrópica. Si el diámetro medio de las partículas o glóbulos del compuesto es de 1 nm a 5 micrómetros (con preferencia de 1 a 5 micrómetros), la suspensión es entonces coloidal; si el diámetro medio de las partículas o glóbulos es de 5 a 100 micrómetros (con preferencia mayor de 5 micrómetros), la suspensión es entonces una suspensión basta. Idealmente, las partículas o glóbulos son de un diámetro medio de alrededor de 1 a 10 micrómetros, con preferencia de 2 a 4 micrómetros.

En una modalidad preferida, la composición fluida de la presente invención

80

está sustancialmente libre de surfactante o bien contiene fundamentalmente un dispersante que no es de superficie activa, especialmente cuando están implicados ingredientes activos sólidos con puntos de fusión por encima de 20° C. El tipo de formulación resultante es un concentrado en suspensión.

Sin embargo, la composición puede también emplear mezclas de ligninsulfonatos con los surfactantes aniónicos y/o no iónicos (preferentemente aniónicos) solubles en agua descritos a continuación. Además, también es posible mezclar los polímeros sintéticos solubles en agua de las sales de metales alcalinos de homo- y co-poliacrilatos con acrilatos y metacrilatos y las sales de metales alcalinos de poliestirensulfonato con otros sulfonatos orgánicos y surfactantes aniónicos y/o no iónicos (preferentemente aniónicos) solubles en agua.

Los sulfonatos orgánicos incluyen en particular sales de amonio, sodio y calcio de alquilnaftalensulfonato; y sales de amonio y sodio de naftalensulfonato-formaldehído (CAS 83453-42-3); bis(1-metiletil)naftalensulfonato sódico (CAS 1322-93-6); naftalensulfonato-formaldehído sódico (CAS 9084-06-4); 2-naftalensulfonato-formaldehído sódico (CAS 29321-75-3); isetionato sódico; tauratos de sodio; sulfonatos de petróleo, sulfonatos de parafinas, sulfonatos de α -olefinas y sulfosuccinatos, alcoholes sulfatados y alcoholes polioxietilenados y sulfatados, aceite de ricino sulfatado y otros aceites de triglicéridos sulfatados, y alquilbencenosulfonatos de sodio (benceno-, tolueno-, xileno- y cumeno-sulfonatos) (por ejemplo, M.J. Rosen, Surfactants and Interfacial Phenomena (John Wiley & Sons, 1978), páginas 7-8) y sal sódica de los alquil(cadena lineal)bencenosulfonatos (expresados en código/sal LAS/CAS): alquil(C₁₀₋₁₃)-CAS 68411-30-3 (sal sódica); alquil(C₁₀₋₁₆)-CAS 68584-22-5, CAS 68584-23-6 (sal de calcio), CAS 68584-26-9 (sal de magnesio), CAS 68584-27-0 (sal de potasio); monoalquil(C₆₋₁₂)-CAS 68608-

87-7 (sal sódica); monoalquil(C₇₋₁₇)-CAS 68953-91-3 (sal cálcica), CAS 68953-94-6 (sal potásica); monoalquil(C₉₋₁₂)-CAS 68953-95-7 (sal sódica); monoalquil(C₁₀₋₁₆)-CAS 68910-31-6 (sal amónica), CAS 68081-81-2 (sal sódica); y monoalquil(C₁₂₋₁₈)-CAS 68648-97-5 (sal potásica).

Los surfactantes pueden ser del tipo emulsionante o humectante y pueden ser iónicos o no iónicos. Los posibles surfactantes incluyen sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo y amonio de ácidos alquilsulfónico, fenilsulfónico o naftalenosulfónico; policondensados de óxido de etileno con alcoholes grasos o ácidos grasos o aminas grasas o fenoles sustituidos (en particular alquifenoles o arilfenoles); éster-sales de ácidos sulfosuccínicos; derivados de taurina, tales como tauratos de alquilo; ésteres fosfóricos; o ésteres de alcoholes o fenoles polioxietilados. Si se emplea un surfactante, resulta preferencial usar un surfactante no iónico. Sin embargo, el surfactante no iónico se emplea en una cantidad eficaz para mejorar la composición, pero en una cantidad tal que se reduzca al mínimo el espumado de la composición tras la mezcla física o dilución en agua. En general, la cantidad de cualquier surfactante no iónico es de 0,1 a 1% de la composición, con preferencia de 0,1 a 0,5% en peso de la composición. Uno de los criterios críticos es que tanto el surfactante aniónico como el surfactante no iónico deben satisfacer el requisito de que han de disolverse o al menos han de ser sustancialmente miscibles en el medio acuoso. Preferentemente, el valor HLB del surfactante no iónico es de 10 a 20 aproximadamente.

Una descripción general de surfactantes que podrían ser utilizados en la presente invención incluyen surfactantes no iónicos tales como alcoxilatos de alcoholes C₈ a C₁₈, etoxilatos tanto de cadena lineal como ramificada con 2 a 22 (preferentemente 2 a 10) unidades EO y con un valor HLB de alrededor de 4 a 16

(con preferencia 2 a 12); etoxilatos de alquilfenoles, mono- y di-nonil- y octil-fenol con 2 a 150 (preferentemente 2 a 40) unidades EO y con un valor HLB de alrededor de 4 a 19 (preferentemente 4 a 12); alcoxilatos de aminas grasas, por ejemplo, alcoxilatos de sebo, oleilo, estearilo y cocoamina con 2 a 50 unidades EO (preferentemente 2 a 20) y un valor HLB de alrededor de 4 a 18 (preferentemente 4 a 12); alcanolamidas; alcoxilatos de triglicéridos, tales como etoxilatos de aceite de ricino, soja y colza con 5 a 54 unidades EO (preferentemente 5 a 20) y con un valor HLB de alrededor de 4 a 15 (preferentemente 4 a 12); etoxilatos de ésteres de sorbitán con 20 a 30 unidades EO y un valor HLB de alrededor de 10 a 16 (preferentemente 10 a 12); copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno incluyendo aceite de colza alcoxlado con cadenas de óxido de etileno y óxido de propileno y con un valor HLB de alrededor de 1 a 18 (preferentemente 1 a 18); alquilpoliglicósidos; etoxilatos de ácidos grasos; polietilenglicoles de ácidos grasos; etoxilatos de alcoholes grasos; etoxilatos de di- y tri-estirilfenol; ésteres de glicerol; y ésteres de etoxilatos de polioles.

Los surfactantes aniónicos que pueden ser utilizados en la presente invención incluyen sulfatos, etersulfatos de alcoholes grasos, sulfatos de ácidos grasos; sulfonatos, alquilbencenosulfonatos, alquilnaftalenosulfonatos, alquilarilsulfonatos, olefinsulfonatos, sulfatos de etoxilatos de alquilfenol; fosfatos, tales como fosfatos de etoxilato de alcohol graso, fosfatos de etoxilato de alquilfenol que tienen de 4 a 12 unidades EO; alquilsulfosuccinatos; carboxilatos, carboxilatos de etoxilato de alquilfenol.

Para los tipos de formulaciones SE, se pueden emplear surfactantes tanto aniónicos como no iónicos o mezclas de los mismos, para dispersar la fase líquida hidrófoba (el aceite EC). Normalmente, para dispersar la fase oleosa se emplea una

mezcla de surfactantes aniónicos y no iónicos, así como polímeros no iónicos solubles en aceite.

Los surfactantes aniónicos solubles en aceite adecuados incluyen sales de n- e iso-alkil(C₁₂)bencenosulfonato de calcio y otras sales de alkilbencenosulfonato solubles en aceite. Los surfactantes no iónicos solubles adecuados incluyen etoxilatos de nonilfenol (HLB de alrededor de 2 a 12), etoxilatos de octilfenol (HLB de alrededor de 2 a 12), etoxilatos de tributilfenol (HLB de alrededor de 2 a 12), alcoxilatos (EO/PO) (HLB de alrededor de 2 a 12), etoxilatos de triestirilfenol (HLB de alrededor de 2 a 12), etoxilatos de alcoholes grasos (tal como poliglicoléter de alcoholes grasos C₉-C₁₁, C₁₂-C₁₄, poliglicoléter de oxoalcoholes grasos C₁₁, C₁₂-C₁₅, C₁₄-C₁₆ y C₁₆-C₁₈, y poliglicoléter de alcohol oélico (HLB de alrededor de 2 a 12), etoxilatos de alcohol estearílico, poliglicoléter de alcohol isotridecílico (HLB de alrededor de 2 a 12), etoxilatos de alcohol oleilcetílico, etoxilatos de alcohol isodecílico y tridecílico, etoxilatos de sorbitán, etoxilatos de monooleato de sorbitán, etoxilatos de trioleato de sorbitán, etoxilatos de triestearato de sorbitán, etoxilatos de monolaurato de sorbitán, etoxilatos de oleato de sorbitán, etoxilatos de aminas grasas (etoxilatos de cocoamina, seboamina y estearilamina) y etoxilato de oleato de glicerol.

Los dispersantes poliméricos para dispersar la fase oleosa en la presente invención incluyen compuestos alquídicos de polietilenglicol (por ejemplo, Atlox 4914, copolímeros en bloque del tipo A-B-A de ácido 12-isohidroxiesteárico), polietilenglicoles (por ejemplo, Atlox 4912) y polímeros de vinilpirrolidona alquilados (por ejemplo, Agrimer AL 22, 25 y 30).

Por otro lado, para dispersar la porción de suspensión de las formulaciones SE, solo se requieren ligninsulfonatos y sulfonatos orgánicos opcionales para

84

dispersar los sólidos activos. Además, después de combinar las porciones SC y EC, se pueden emplear otros surfactantes aniónicos y no iónicos en la fase acuosa para mejorar aún más estabilidad de las formulaciones SE. Para surfactantes aniónicos, estos pueden incluir fenilsulfonatos, alquilbencenosulfonatos, n- e iso- alquil(C₁₂)bencenosulfonatos, sal sódica o de trietanolamina, poliglicoletersulfato de octilfenol sódico, poliglicoletersulfato de nonilfenol sódico, poliglicoletersulfato de alcohol graso sódico, lauriletersulfato sódico, sales fosfatadas de etoxilatos de triestirilfenol, éster fosfato de copolímero en bloque de EO/PO, fosfatos de etoxilato de alquilfenol, éster de etoxilato de alquilpoliglicoléter fosfatado, sal sódica de taurida de ácido graso, y etersulfatos. Para surfactantes no iónicos, estos pueden incluir etoxilatos de di- y tri-estirilfenol, etoxilatos de aceite de ricino, alcoxilatos de aceite de colza, etoxilatos de aceite de soja y etoxilato de alcohol isotridecílico, y alquil(C₈-C₁₀)poliglicósidos. El valor HLB medio de los surfactantes no iónicos para la fase acuosa es de alrededor de 11 a 20. También es posible emplear copolímeros en bloque de EO/PO (Pluronic®) y copolímeros en bloque de EO/PO de alcoholes C₁₂-C₁₄. El surfactantes aniónico o no iónico se emplea en una cantidad eficaz para mejorar la composición, pero en una cantidad tal que se reduzca al mínimo el espumado de la composición tras la mezcla física o dilución en agua.

Se puede conseguir información alrededor de los surfactantes en "McCutcheon's Emulsifiers & Detergents", McCutcheon Division, McCutcheon Publishing Co., 175 Rock Road, Glen Rock, NJ 07453.

Por el término "diluyente" se quiere dar a entender un líquido que disminuye la concentración del compuesto de fórmula (I) en el fluido. Los diluyentes preferidos se añaden también en cantidades suficientes para aumentar la viscosidad del fluido y proporcionar un fluido resultante con propiedades tixotrópicas. El diluyente también

puede funcionar como anticongelante. Ejemplos de diluyentes preferidos incluyen los alcanos polihidroxilados, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol (conocido también como glicerina o 1,2,3-propanotriol), tetrametilenglicol, pentametilenglicol, trietilenglicol, dietilenglicol, glicerina, hexametilenglicol y un polietilenglicol. En general, los diluyentes tienen una densidad de 1 a 4 g/ml a temperatura y presión normales (25° C y 760 mm de Hg respectivamente) y una viscosidad de 2.000 a 4.000 cp (centipoises) medida mediante un viscosímetro Ostwald de placa rotativa a temperatura y presión normales.

Es posible la adición de disolventes a la fase oleosa hidrófoba en las formulaciones SE para facilitar la dilución de la emulsión, el control de la cristalización o para mejorar la bioeficacia. Disolventes adecuados incluyen alcohol bencílico, ciclohexanol, 1-decanol, 1-heptanol, 1-hexanol, alcohol isodecílico, 1-octanol, alcohol tridecílico, acetofenona, benzofenona, ciclohexanona, isoforona, citrato de acetiltributilo, acetato de oxodecilo, acetato de oxoheptilo, ésteres acetatos (C₆-C₁₃) de oxoalcoholes altamente ramificados, caprilato de metilo, caprato de metilo, alcoxialquilactama, n-2-etilhexilpirrolidona, octilpirrolidona, carbonato de butileno, dodecilpirrolidona, carbonato de propileno, aceite de canola, aceite de maíz, aceite de algodón, ácido oleico, aceite parafínico, aceite de cártamo, aceite de soja, disolventes alifáticos (C₁₆-C₂₅), isoparafinas, parafinas normales (C₁₀-C₂₀), compuestos alifáticos desaromáticos, disolvente isoparafínico C₉-C₁₁, disolvente isoparafínico C₁₁-C₁₂, disolvente isoparafínico C₁₂-C₁₃, disolvente isoparafínico C₁₂-C₁₆, disolvente isoparafínico C₁₄-C₁₈, disolvente isoparafínico C₁₅-C₁₉, cicloolefina C₁₀, alcohol mineral, disolventes aromáticos, Exxon Aromatic 100, Exxon Aromatic 150, Exxon Aromatic 200, alquil(C₉-C₁₂)bencenos, compuestos aromáticos C₁₀-C₁₄, ciclohexano, disolvente alifático desaromatizado, etilbenceno, aceites de petróleo

86

hidrogenados, aceite de petróleo altamente refinado, parafinas normales, disolventes aromáticos agotados en naftaleno, destilado de petróleo, naftadisolvente, xileno y mezclas de los anteriores.

Los lubricantes empleados en la presente invención que mejoran el cizallado mecánico de la composición incluyen sílice preparada por precipitación de vidrio soluble (silicato sódico) con ácido sulfúrico, la cual se seca entonces y se comercializa como un polvo fino. El polvo de sílice funciona como un aportador de viscosidad proporcionando al mismo tiempo un control de la reología y una ayuda en la suspensión al prevenir un efecto sedimentante. El uso de dicho lubricante para formar un tixótropo eficaz permite el auto-montaje de las partículas o glóbulos de la formulación para formar una composición que puede ser cizallada por medios mecánicos.

Otro lubricante es la alúmina ahumada. La alúmina ahumada se obtiene por hidrólisis de tricloruro de aluminio en una llama de hidrógeno-oxígeno. El proceso de combustión crea moléculas de óxido de aluminio que se condensan para formar partículas primarias que sinterizan de manera conjunta para formar agregados. Estos agregados tienen una estructura de tipo cadena y un diámetro medio de 0,1 a 0,2 micrómetros.

La alúmina ahumada de esta invención, al igual que la sílice precipitada, tiene un pequeño tamaño de partícula que va desde la escala submicrométrica (tamaño de partículas primarias de 20 nm y tamaño de agregados de 150 nm) hasta un tamaño de partícula nanométrico con un área superficial B.E.T. de 55 m²/g. También proporciona un control de la reología y la lubricación del concentrado en suspensión. También se pueden emplear opcionalmente arcillas en la presente composición. Dichas arcillas incluyen caolinita, dickita y nacrita, con la fórmula general de

$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$; pirofilita, talco, vermiculita, sauconita, saponita, nontronita y montmorillonita con la fórmula química general $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{H})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Zn})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; atapulgita con la fórmula química general $\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{HO})_2(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; e ilita con la fórmula general $(\text{K}, \text{H})\text{Al}_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Los adyuvantes tal y como se emplean son hidrocarburos orgánicos hidrófobos que se derivan de fuentes vegetales o de petróleo y que mejoran la penetración y bioeficacia de los pesticidas, insecticidas, herbicidas, fungicidas y reguladores del crecimiento de las plantas. El mecanismo de la mejora de la bioeficacia implica características de esparcido, penetración, activación y adsorción. Los adyuvantes adecuados incluyen aceites vegetales metilados y etilados; aceites de semillas metilados, etilados y butilados; y ácidos grasos tales como ácido caproico, ácido caprílico, ácido erúcico, ácido laurico, ácido linolénico, ácido linoleico, ácido mirístico, ácido oleico, ácido palmítico, ácido esteárico y mezclas de los mismos. También se incluyen los aceites vegetales tales como aceites de canola, maíz, algodón, palma, colza, cártamo, soja y girasol y mezclas de los mismos. Además, parafinas (C_{16} - C_{30}), naftaleno, aceites de petróleo a base de compuestos aromáticos y mezclas de los mismos, y concentrado de aceite de cultivo (a base de petróleo) que contiene algo de surfactante no iónico (valor HLB de alrededor de 2 a 12) o los polímeros solubles en aceite descritos anteriormente. Los surfactantes no iónicos empleados en esta invención no solo emulsionan la fase oleosa sino que también pueden actuar como adyuvantes que promueven la bioeficacia de los pesticidas, insecticidas, herbicidas, fungicidas y reguladores del crecimiento de las plantas. Todos los aceites anteriores se pueden mezclar también además con surfactantes de órgano-silicona.

Otros componentes que pueden ser empleados en las composiciones de la invención incluyen los conocidos agentes antiespumantes, biocidas y colorantes (que pueden consistir en tintes o pigmentos, dependiendo de la aplicación).

Aunque las formulaciones de esta invención tienen en general una baja tendencia al espumado sin necesidad de utilizar desespumantes o antiespumantes, se pueden incluir pequeñas cantidades de compuestos desespumantes o antiespumantes para reducir aún más la formación de espuma cuando las formulaciones son manipuladas o transportadas. Los desespumantes y anticongelantes en forma de emulsión que son compatibles con la formulación SC y SE de esta invención incluyen antiespumantes a base de silicona y antiespumantes no basados en silicona, tales como polidimetilsiloxanos, siloxanos órgano-modificados, siloxanos alquil-, aril- y aralquil-modificados, emulsiones de polidimetilsiloxanos, desespumantes a base de aceites minerales, desespumantes a base de petróleo, desespumantes a base de aceite de silicona, polímeros Star® y jabones de ácidos grasos. La cantidad eficaz de estos desespumantes y antiespumantes es de alrededor de 0,0005 a 3%, con preferencia de 0,005 a 1%.

Biocidas adecuados (en particular bactericidas) incluyen 1,2-bencisotiazolin-3-ona (por ejemplo, nombre comercial Proxel GXL), 5-cloro-2-metil-3(2H)-isotiazolona (por ejemplo, nombre comercial Catón) u o-fenilfenol, o-fenilfenato sódico, cloruro de cis-1-(cloroalil)-3,5,7-triaza-1-azoniaadamantano, 7-etil-biciclooxazolidina, 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamida, bronopol, glutaraldehído, hidróxido de cobre, cresol, diclorofeno, dipiritiona, dodidina, fenaminosulf, formaldehído, hidrargafeno, sulfato de 8-hidroxiquinolina, kasugamicina, nitrapirina, octilinona, ácido oxolínico, oxitetraciclina, probenazol, estreptomycin, tecloftalam, timerosal, cloruro de amonio policuaturnario y cloruro de alquilbencildimetilamonio.

La cantidad eficaz en las formulaciones es de alrededor de 0,1 a 3%, con preferencia de 0,3 a 1,5%.

Los colorantes adecuados incluyen pigmentos y tintes conocidos en la técnica. Se pueden emplear pigmentos inorgánicos tanto sintéticos como naturales en los tipos de formulación SC y SE de esta invención sin problemas de estabilidad. Pigmentos inorgánicos naturales adecuados incluyen óxidos, hidróxidos, sulfuros, sulfatos, silicatos y carbonatos de muchos elementos minerales (por ejemplo, hierro, magnesio, potasio, aluminio y cobre), así como mezclas de los anteriores. Las principales fuentes de pigmentos inorgánicos naturales han sido tierras rojas, tierras amarillas, tierras verdes, lapislázuli, azurita, malaquita, otros colores de tierras tradicionales y mezclas de las mismas. Los pigmentos inorgánicos sintéticos adecuados incluyen ferrocianuro férrico-amónico, óxido de hierro, amarillo de óxido de hierro, marrón de óxido de hierro, naranja de óxido de hierro, rojo de óxido de hierro, negro de óxido de hierro, azul hierro, verde cobalto, azul cobalto, óxido de zinc, sulfuro de zinc, óxido de cromo-titanio (Pigment White 6), verde de óxido de cromo (anhidro), verde de óxido de cromo hidratado, verde Prusia, azul cianina, azul manganeso, violeta manganeso, dióxido de titanio y mezclas de los mismos. Además, en esta invención se pueden emplear también pigmentos inorgánicos sintéticos constituidos por micas revestidas con óxidos, las cuales pueden ser micas revestidas con dióxido de titanio o con óxido de hierro. Los pigmentos orgánicos de esta invención incluyen (empleando nombres del Colour Index): Pigment Blue 1, Pigment Blue 15, Pigment Blue 15:1, Pigment Blue 15:3, Pigment Blue 15:4, Pigment Blue 61, Pigment Blue 62, Pigment Green 7, Pigment Green 36, Pigment Orange 5, Pigment Orange 13, Pigment Orange 16, Pigment Orange 34, Pigment Orange 36, Pigment Orange 46, Pigment Red 2, Pigment Red 3, Pigment Red 4, Pigment Red

12, Pigment Red 17, Pigment Red 22, Pigment Red 23, Pigment Red 38, Pigment Red 48:1, Pigment Red 48:2, Pigment Red 48:3, Pigment Red 48:4, Pigment Red 49:1, Pigment Red 49:2, Pigment Red 52:1, Pigment Red 53:1, Pigment Red 57, Pigment Red 57:1, Pigment Red 60:1, Pigment Red 63:1, Pigment Red 81, Pigment Red 81:3, Pigment Red 90, Pigment Red 112, Pigment Red 169, Pigment Red 170, Pigment Red 202, Pigment Red 210, Pigment Violet 1, Pigment Violet 3, Pigment Violet 19, Pigment Violet 23, Pigment Violet 27, Pigment Violet 29, Pigment Yellow 1, Pigment Yellow 3, Pigment Yellow 12, Pigment Yellow 13, Pigment Yellow 14, Pigment Yellow 17, Pigment Yellow 62, Pigment Yellow 65, Pigment Yellow 73, Pigment Yellow 74, Pigment Yellow 75, Pigment Yellow 83, Pigment Yellow 111, Pigment Yellow 126, Pigment Yellow 168, Pigment Yellow 184 y mezclas de los mismos. El pigmento inorgánico y orgánico puede ser un polvo seco, una suspensión espesa o una suspensión y pueden consistir en pigmentos de alto contenido en sólidos. El contenido en sólidos de los pigmentos puede ser de alrededor de 20 a 70%, siendo la cantidad óptima de 30 a 65%. Bien los sólidos o bien la suspensión espesa se pueden añadir posteriormente y agitarse con facilidad una vez preparada la formulación SC o SE. La cantidad de pigmento en la formulación es de alrededor de 0,1 a 6%, con preferencia de 0,1 a 2%.

En los tipos de formulaciones SC y SE de esta invención se pueden emplear tintes solubles en agua sin problemas de estabilidad. Tintes adecuados incluyen Acid Black 172, Acid Black 194, Acid Black 210, Acid Blue 1, Acid Blue 7, Acid Blue 9, Acid Blue 93, Acid Blue 93:1, Acid Green 16, Acid Green 25, Acid Orange 10, Acid Red 14, Acid Red 17, Acid Red 18, Acid Red 52, Acid Violet 17, Acid Violet 49, Acid Yellow 23, Acid Yellow 36, Basic Blue 26, Basic Blue 3, Basic Blue 41, Basic Blue 54, Basic Blue 7, Basic Blue 9, Basic Brown 4, Basic Brown 1, Basic Green 1, Basic

9/11

Green 4, Basic Orange 1, Basic Orange 2, Basic Orange, 21, Basic Red 14, Basic Red 15, Basic Red 18, Basic Red 22, Basic Red 46, Basic Red 49, Basic Violet 1, Basic Violet 10, Basic Violet 14, Basic Violet 16, Basic Violet 2, Basic Violet 3, Basic Violet 4, Basic Yellow 11, Basic Yellow 13, Basic Yellow 2, Basic Yellow 21, Basic Yellow 28, Basic Yellow 9, Basic Yellow 37, Basic Yellow 40, D&C Green 5, D&C Green 6, D&C Green 8, D&C Orange 4, D&C Orange 5, D&C Red 17, D&C Red 21, D&C Red 22, D&C Red 27, D&C Red 28, D&C Red 30, D&C Red 33, D&C Red 34, D&C Red 36, D&C Red 6, D&C Red 7, D&C Red 8, D&C Violet 2, D&C Yellow 10, D&C Yellow 11, D&C Yellow 7, D&C Yellow 8, FD&C Blue 1, FD&C Blue 2, FD&C Green 3, FD&C Red 3, FD&C Red 4, FD&C Red 40, FD&C Yellow 5 (tartrazine), FD&C Yellow 6 y mezclas de los mismos. Los tintes se pueden añadir posteriormente y agitarse con facilidad una vez preparada la formulación SC o SE. La cantidad de tinte en la formulación es de alrededor de 0,01 a 5%, siendo la cantidad óptima de 0,02 a 2%.

Los fertilizantes que son compatibles con la composición de la presente invención son en general composiciones fertilizantes líquidas para cualquier uso disponible. Dichos fertilizantes son medidos generalmente mediante un índice de nitrógeno-fósforo-potasio que proporciona las cantidades de cada ingrediente como un porcentaje en peso de cada componente principal. El contenido en nitrógeno es generalmente de 1 a 40%; el contenido en fósforo es de 0 a 55% y el contenido en potasio es de 0 a 15%. Generalmente, los fertilizantes líquidos se formulan como una composición acuosa. Dichos fertilizantes son conocidos por los expertos en la materia.

La composición de la invención es también sustancialmente compatible con composiciones de micronutrientes que contienen elementos tales como iones boro,

cobalto, cobre, hierro, magnesio, molibdeno, potasio, sodio, azufre y zinc.

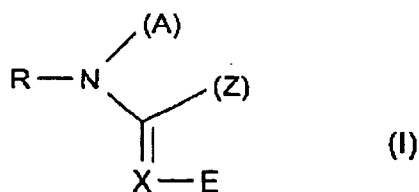
Los compuestos agroquímicamente activos adecuados, empleados según esta invención, incluyen insecticidas. Tal como aquí se emplea, el término "insecticida" se refiere en general a compuestos o composiciones que se emplean como acaricidas, insecticidas, sinérgicos insecticidas, ixodicidas, nematocidas y moluscicidas. Clases químicas de insecticidas incluyen 2-dimetilaminopropano-1,3-ditiol, análogos de 2-dimetilaminopropano-1,3-ditiol, amidinas, arilpirroles, avermectin, benzoilureas, carbamatos, carbamoiltriazales, ciclodienos, diacilhidrazinas, dinitrofenoles, fiprole, METI, neonicotinoides, piretroides carentes de ésteres, organoclorados, organofosfatos, oxadiazinas, oximas, carbamatos, piretroides, y espinosinas. Insecticidas adecuados incluyen 1,1-bis(4-clorofenil)-2-etoxietanol, 1,1-dicloro-1-nitroetano, 1,1-dicloro-2,2-bis(4-etilfenil)etano, 1,2-dicloropropano con 1,3-dicloropropeno, 1-bromo-2-cloroetano, 2-(1,3-ditiolan-2-il)fenildimetilcarbamato, 2-(2-butoxi)etiltiocianato, 2-(4,5-dimetil-1,3-dioxolan-2-il)fenilmetilcarbamato, 2-(4-cloro-3,5-xililoxi)etanol, 2,2,2-tricloro-1-(3,4-diclorofenil)etilacetato, 2,2-diclorovinil 2-etilsulfonilmetilfosfato, 2,4-diclorofenilbencenosulfonato, 2-clorovinildietilfosfato, 2-isovalerilindan-1,3-diona, 2-metil(prop-2-inil)aminofenilmetilcarbamato, 2-tiocianatoetillaurato, 3-bromo-1-cloroprop-1-eno, 3-metil-1-fenilpirazol-5-il-dimetilcarbamato, 4-clorofenilfenil-sulfona, 4-metil(prop-2-inil)amino-3,5-xililmetilcarbamato, 4-metilnonan-5-ol con 4-metilnonan-5-one, 5,5-dimetil-3-oxociclohex-1-enil-dimetilcarbamato, 6-metilhept-2-en-4-ol, abamectin, acephate acequinocyl, acrinathrin, alanycarb, aldicarb, aldoxycarb, aldrin, allethrin [(1R)-isomers], allyxycarb, alpha-cypermethrin, amidithion, amidothioate, aminocarb, amiton; amiton hydrogen oxalate, amitraz, anabasine, aramite, athidathion, azadirachtin, azamethiphos, azinphos-ethyl, azinphos-methyl,

azocyclotin, azothoate, polisulfuro de bario, Bayer 22/190, Bayer 22408, bendiocarb, benfuracarb, bensultap, benzoximate, beta-cyfluthrin, beta-cypermethrin, bifenazate, bifenthrin, binapacryl, biopermethrin, bis(2-chloroethyl) ether, bistrifluron, bromfenvinfos, bromocyclen, bromophos, bromophos-ethyl, bromopropylate, bufencarb, buprofezin, butacarb, butathiofos, butocarboxim, butonate, butoxy-carboxim, cadusafos, calcium polysulfide, camphechlor, carbanolate, carbaryl, carbofuran, carbophenothion, carbosulfan, cartap hydrochloride, CGA 50 439, chinomethionat, chlorbenside, chlorbicyclen, chlordane, chlordecone, chlordimeform; chlordimeform hydrochloride, chlorethoxyfos, chlorfenapyr, chlorfenethol, chlorfenson, chlorfensulphide, chlorfluazuron, chlormephos, chlorobenzilate, chloromebuform, chloropropylate, chlorphoxim, chlorprazophos, chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, chlorthiophos, chromafenozide, cloethocarb, clofentezine, clothianidin, codlemone, coumaphos, coumithoate, crotoxyphos, crufomate, cryolite, CS 708, cyanofenphos, cyanophos, cyanthoate, cycloprothrin, cyfluthrin, cyhalothrin, cyhexatin, cypermethrin, cyphenothrin [isómeros (1R)-trans], cyromazine, DAEP, dazomet, DCPM, DDT, decarbofuran, deltamethrin, demephion; demephion-O; demephion-S, demeton; demeton-O; demeton-S, demeton-S-methyl, demeton-S-methylsulphon, diafenthiuron, dialifos, diazinon, dicapthon, dichlorvos, dicofol, dicrotophos, dicyclanil, dieldrin, dienochlor, diethyl 5-methylpyrazol-3-yl phosphate, diflubenzuron, dimefox, dimethoate, dimethrin, dimethylvinphos, dimetilan, dinex; dinex-diclexine, dinobuton, dinocap, dinocton, dinopenton, dinoprop, dinosulfon, dinotefuran, dinoterbon, dioxabenzofos, dioxacarb, dioxathion, diphenyl sulfone, disulfoton, dithicrofos, DNOC, dodec-8-enilacetato, dofenapyn, DSP, EI 1642, emam ectin benzoate, EMPC, empenthrin [isómeros (EZ)-(1R)], endosulfan, endothion, endrin, ENT 8184, EPBP, EPN, esfenvalerate, ethiofencarb,

ethion, ethiprole, ethoate -methyl, ethoprophos, etofenprox, etoxazole, etrimfos, famphur, fenazaflor, fenazaquin, fenbutatin oxide, fenchlorphos, fenethacarb, fenfluthrin, fenitrothion, fenobucarb, fenothiocarb, fenoxacrim, fenoxycarb, fenpirithrin, fenpropathrin, fenpyroximate, fenson, fensulfothion, fenthion, fentrifanil, fenvalerate, fipronil, flonicamid, fluacrypyrim, flubenzimine, flucofuron, flucycloxuron, flucythrinate, fluenetil, flufenoxuron, flufenprox, flumethrin, fluorbenside, fluvalinate, FMC 1137, fonofos, formetanate, formothion, formparanate, fosmethilan, fospirate, fosthiazate, fosthietan, furathiocarb, furethrin, gamma-cyhalothrin, gamma-HCH, glyodin, GY-81, halfenprox, halofenozide, heptachlor, heptenophos, hexadecilciclopropanocarboxilato, hexaflumuron, hexythiazox, hydramethylnon, hydroprene, hyquincarb, imidaclopid, imiprothrin, indoxacarb, iprobenfos, IPSP, isazofos, isobenzan, isodrin, isofenphos, isolane, isoprocab, isopropyl-O-(methoxyaminothiophosphoryl)salicylato, isothioate, isoxathion, jodfenphos, kelevan, kinoprene, lambda-c yhalothrin, leptophos, lirimfos, lufenuron, lythidathion, m-cumenyl-methylcarbamat, malathion, malonoben, mazidox, MB-599, mecarb, mecarphon, menazon, mephosfolan, mercurous chloride, mesulfenfos, metam, methacrifos, methamidophos, methanesulfonyl fluoride, methidathion, methiocarb, methocrotophos, methomyl, methoprene, methoquin-butyl, methothrin, methoxychlor, methoxyfenozide, methyl isothiocyanate, metolcarb, metoxadiazon, mevinphos, mexacarb, milbemectin, mipafox, mirex, MNFA, monocrotophos, morphothion, naled, naphthalene, nicotine, nifluridide, nitenpyram, nithiazine, nitrilacarb; nitrilacarb complejo de cloruro de cobre 1:1, nornicotine, novaluron, noviflumuron, O,O,O',O'-tetrapropyl-dithiopyrophosphato, O,O-diethyl O-4-methyl-2-oxo-2H-cromen-7-yl-phosphorothioato, O,O-diethyl O-6-methyl-2-propylpyrimidin-4-yl-

phosphorothioato, O-2,5-dichloro-4-iodophenyl O-ethyl-ethylphosphonothioato, ácido oleico (ácidos grasos), omethoate, oxabetrinil, oxamyl, oxydemeton-methyl, oxydeprofos, oxydisulfoton, parathion, parathion-methyl, pentachlorophenol, permethrin, petroleum oils, phenkapton, phenothrin [isómero (1R)-trans], phenthoate, phorate, phosalone, phosfolan, phosmet, phosnichlor, phosphamidon, phosphine, phoxim, phoxim-methyl, piperonyl butoxide, pirimetaphos, pirimicarb, pirimiphos-ethyl, pirimiphos-methyl, isómeros de polychlorodicyclopentadieno, polynactins, prallethrin, primidophos, proclonol, profenofos, promacyl, promecarb, propaphos, propargite, propetamphos, propoxur, prothidathion, prothiofos, prothoate, pymetrozine, pyraclofos, pyresmethrin, piretrinas (pyrethrum), pyridaben, pyridalyl, pyridaphen thion, pyrimidifen, pyrimitate, pyriproxifen, quinalphos, quinalphos-methyl, quinothion, quintiofos, R-1492, RA-17, resmethrin, rotenone, RU 15525, RU 25475, S421, sabadilla, schradan, silafluofen, SN 72129, fluoruro sódico, hexafluorsilicato sódico, selenato sódico, sophamide, spinosad, spirodiclofen, spiromesifen, spirotetramat (BYI8330), SSI-121, sulcofuron-sodium, sulfluramid, sulfosulfuron, sulfotep, azufre, sulprofos, SZI-12 1, taroils, tazimcarb, TDE, tebufenozide, tebufenpyrad, tebupirimfos, teflubenzuron, tefluthrin, temephos, TEPP, terallethrin, terbufos, tetrachlorvinphos, tetradifon, tetramethrin, tetramethrin [isómeros (1R)], tetrasul, theta-cypermethrin, thiacloprid, thiamethoxam, thicofos, thiocarboxime, thiocyclam, thiodicarb, thiofanox, thiometon, thionazin, thioquinox, thiosultap-sodium, tolfenpyrad, tralomethrin, transfluthrin, transpermethrin, triamiphos, triarathene, triazamate, triazophos, trichlorfon, trichloronat, trifenofos, triflumuron, trimedlure, trimethacarb, vamidothion, XMC, xylylcarb, zeta-cypermethrin, zolaprofos, y ZXI 8901.

Los insecticidas preferidos son insecticidas de cloronicotinilo de fórmula (I)



en donde

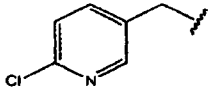
R es hidrógeno, acilo, alquilo, arilo, aralquilo, heteroarilo o heteroarilalquilo;

A es hidrógeno, acilo, alquilo, arilo o un grupo bifuncional que está enlazado a Z;

E es NO₂, CN o un grupo haloalquilcarbonilo;

X es -CR'=o=N- en donde R' es hidrógeno o un grupo bifuncional enlazado a Z;

Z es alquilo, -OR", -SR" o -NR"R", o bien Z es un grupo enlazado (i) al radical A o (ii) al radical X o (iii) tanto a A como a X;

siempre que cuando E sea CN, es preferible que Z no sea metilo y R no sea un radical (6-cloro-3-piridil)metilo ().

Se prefieren ciertos compuestos CNI de fórmula (I). Por ejemplo, cuando R es acilo, las modalidades preferidas son aquellas en donde R es formilo; alquilcarbonilo o arilcarbonilo, o en donde R es alquilsulfonilo, arilsulfonilo o (alquil)-(aril)-fosforilo, los cuales a su vez pueden estar sustituidos.

El término "acilo" comprende las siguientes definiciones. Por el término "alcanoilo C₂-C₆" se quiere dar a entender grupos alcanoilo de cadena lineal o ramificada que tienen de 2 a 6 átomos de carbono. Ejemplos de alcanoilo C₂-C₆ son acetilo, propanoilo, butanoilo, pentanoilo, hexanoilo, lauroilo, miristoilo, palmitoilo, estearoilo, eicosanoilo, lignoceroilo y formas isómeras de los mismos.

El término "aroilo C₇-C₁₁" se refiere a benzoilo y 1- o 2-naftoilo.

El término "aralcanoilo C₇-C₁₆" se refiere a alcanoilo C₁-C₆ sustituido con arilo C₆-C₁₀, de manera que el número total de átomos de carbono es de 7 a 16. Un ejemplo de aralcanoilo C₇-C₁₁ es fenacetilo.

El término “alcoxi(C₁-C₆)carbonilo” se refiere a grupos alcoxicarbonilo de cadena lineal o ramificada que tienen de 1 a 6 átomos de carbono en la porción alcoxi. Ejemplos de alcoxi(C₁-C₆)carbonilo son metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, propoxicarbonilo, butoxicarbonilo, pentiloxicarbonilo, hexiloxicarbonilo y formas isómeras de los mismos.

El término “aril(C₆-C₁₀)oxicarbonilo” se refiere a fenoxicarbonilo y 1- o 2-naftoxicarbonilo, en donde la porción arilo puede estar además opcionalmente sustituida con halógeno, alquilo, alcoxi, alcoxicarbonilo o nitro.

El término “carbamoilo” se refiere a un grupo aminocarbonilo insustituido.

El término “alquil(C₁-C₆)aminocarbonilo” se refiere a grupos carbonilo alquilamino-sustituidos de cadena lineal o ramificada que tienen de 1 a 6 átomos de carbono en la porción alquilamino. Ejemplos de alcanoil(C₁-C₆)amino son metilaminocarbonilo (conocido también como N-metilcarbamoilo), etilaminocarbonilo y similares. Dichos grupos alquilaminocarbonilo pueden estar opcionalmente N-sustituidos con grupos alquilo o arilo.

El término “aril(C₆-C₁₀)aminocarbonilo” se refiere a fenilaminocarbonilo (o anilincarbonilo) y 1- o 2-naftilaminocarbonilo. Dichos grupos arilaminocarbonilo pueden estar opcionalmente N-sustituidos con grupos alquilo o arilo.

El término “aralcoxi(C₇-C₁₆)carbonilo” se refiere a alcoxi(C₁-C₆)carbonilo sustituido con arilo C₆-C₁₀, de manera que el número total de átomos de carbono en la porción aralcoxi es de 7 a 16. Un ejemplo de aralcoxi(C₇-C₁₆)carbonilo es benciloxicarbonilo (conocido también como carbobenzoxi).

El término “alquil(C₁-C₆)sulfonilo” se refiere a grupos alquilsulfonilo de cadena lineal o ramificada que tienen de 1 a 6 átomos de carbono. Ejemplos de alquil(C₁-C₆)sulfonilo son metilsulfonilo (conocido también como mesilo) y

etanosulfonilo.

El término "alquil(C₁-C₆)sulfonilo" se refiere a grupos alquilsulfonilo de cadena lineal o ramificada que tienen de 1 a 6 átomos de carbono. Ejemplos de alquil(C₁-C₆)sulfonilo son metilsulfonilo y etanosulfonilo.

El término "aril(C₆-C₁₀)sulfonilo" se refiere a fenilsulfonilo y 1- o 2-naftilsulfonilo, así como formas opcionalmente sustituidas tal como toluenosulfonilo (conocido también como tosilo).

El término "aril(C₆-C₁₀)sulfonilo" se refiere a fenilsulfonilo y 1- o 2-naftilsulfonilo, así como formas opcionalmente sustituidas tal como toluenosulfonilo (conocido también como tosilo).

Si R es alquilo, modalidades preferidas son alquilo C₁₋₁₀, en especial alquilo C₁₋₄, concretamente metilo, etilo, i-propilo, sec- o t-butilo, el cual a su vez puede estar sustituido por uno o más átomos de halógeno. Por el término halógeno se entiende F, Cl, Br e I.

Si R es arilo, fenilo o naftilo, se prefiere especialmente fenilo. Tal como se emplea aquí, el término "arilo" se refiere también a grupos fenilo y naftilo sustituidos con alquilo, alcoxi, halógeno, hidroxilo (incluyendo formas oxo tautómeras), alcóxycarbonilo, ariloxycarbonilo, ciano y nitro, como aquí se definen.

Si R es aralquilo, modalidades preferidas son fenilmetilo y feniletilo. Por el término "aralquilo C₇-C₁₆" se quiere dar a entender alquilo C₁-C₆ sustituido con arilo C₆-C₁₀ de manera que el número total de átomos de carbono es de 7 a 16. Ejemplos de aralquilo C₇-C₁₆ son bencilo, fenetilo y naftilmetilo.

R puede ser heteroarilo. Por el término "heteroarilo" se quiere dar a entender un heterociclo que tiene hasta 10 átomos en el anillo y N, O, S especialmente N como heteroátomos, en donde el anillo está insaturado para proporcionar un sistema

electrónicamente aromático que se adapta a la Regla de Hückel. Heteroarilo puede ser un grupo aromático de 5 o 6 miembros que tiene uno o más heteroátomos en el anillo, tales como nitrógeno, oxígeno y azufre, y análogos de anillos condensados de los mismos. Heteroarilo puede estar sustituido con hidroxí (incluyendo las formas oxo tautómeras), halógeno, alquilo, alcoxi, alcóxicarbonilo o arilóxicarbonilo. Grupos heteroarilo adecuados incluyen piridilo, pirimidilo, imidazolilo y tiazolilo. Modalidades especialmente preferidas incluyen los anillos tienilo, furilo, tiazolilo, imidazolilo, piridilo y benzotiazolilo. Heteroarilo puede estar además sustituido con hidroxí (incluyendo las formas oxo tautómeras), halógeno, alquilo, alcoxi, alcóxicarbonilo o arilóxicarbonilo. Grupos heteroarilo adecuados incluyen piridilo, pirimidilo, imidazolilo y tiazolilo.

R puede ser heteroarilalquilo. Por el término "heteroarilalquilo" se quiere dar a entender una mitad heteroarilo unida a un radical alquilo. Ejemplos incluyen heteroarilmetilo y heteroariletilo, teniendo la mitad heteroarilo hasta 6 átomos en el anillo y N, O, S, especialmente N, como heteroátomos.

Sustituyentes que pueden ser mencionados a título de ejemplo y con preferencia son alquilo que tiene preferentemente de 1 a 4, en particular 1 o 2 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, n- e i-propilo y n-, i- y t-butilo; alcoxi que tiene preferentemente de 1 a 4, en particular 1 o 2 átomos de carbono, tales como metoxi, etoxi, n- e i-propiloxi y n-, i- y t-butiloxi; alquiltio que tiene preferentemente de 1 a 4, en particular 1 o 2 átomos de carbono, tales como metiltio, etiltio, n- e i-propiltio y n-, i- y t-butiltio; haloalquilo que tiene preferentemente de 1 a 4 en particular 1 o 2 átomos de carbono, y preferentemente de 1 a 5, en particular 1 a 3, átomos de halógeno, siendo los átomos de halógeno idénticos o diferentes y siendo preferentemente fluor, cloro o bromo, en especial fluor, tal como trifluormetilo;

hidroxilo; halógeno, preferentemente fluor, cloro, bromo y yodo, en especial fluor, cloro y bromo; ciano; nitro; amino; monoalquil- y dialquilamino que tiene preferentemente de 1 a 4, en particular 1 o 2 átomos de carbono por grupo alquilo, tal como metilamino, metiletilamino, n- e i-propilamino y metil-n-butilamino; carboxilo; carbalcoxi que tiene preferentemente de 2 a 4, en particular 2 o 3 átomos de carbono, tal como carbometoxi y carboetoxi; sulfo ($-\text{SO}_3\text{H}$); alquilsulfonilo que tiene preferentemente de 1 a 4, en particular 1 o 2 átomos de carbono, tal como metilsulfonilo y etilsulfonilo; arilsulfonilo que tiene preferentemente 6 o 10 átomos de carbono arílicos, tal como fenilsulfonilo, y también heteroarilamino y heteroarilalquilamino, tal como cloropiridilamino y cloropiridilmetilamino.

A es preferentemente hidrógeno y radicales opcionalmente sustituidos de las series acilo, alquilo, arilo, que preferentemente tienen los significados indicados para R. Además, A representa un grupo bifuncional. Se puede mencionar un grupo alquileo opcionalmente sustituido que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, en particular de 1 a 2 átomos de carbono. Sustituyentes en la cadena alquileo incluyen aquellos indicados para la definición de R. Los grupos alquileo pueden estar interrumpidos por heteroátomos N, O o S.

Alternativamente, A y Z, junto con los átomos a los cuales están unidos, pueden formar un anillo heterocíclico saturado o insaturado. El anillo heterocíclico puede contener además 1 o 2 heteroátomos y/o heterogrupos idénticos o diferentes. Los heteroátomos son preferentemente oxígeno, azufre o nitrógeno y los heterogrupos son preferentemente N-alquilo, en donde el alquilo del grupo N-alquilo contiene preferentemente de 1 a 4, en particular 1 o 2 átomos de carbono. El grupo alquilo es preferentemente metilo, etilo, n- e i-propilo y n-, i- o t-butilo. El anillo heterocíclico contiene de 5 a 7, preferentemente 5 o 6 miembros en el anillo.

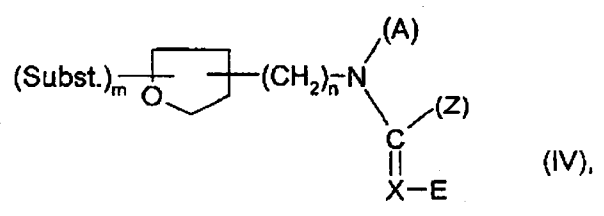
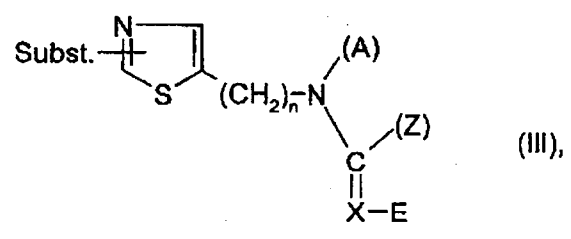
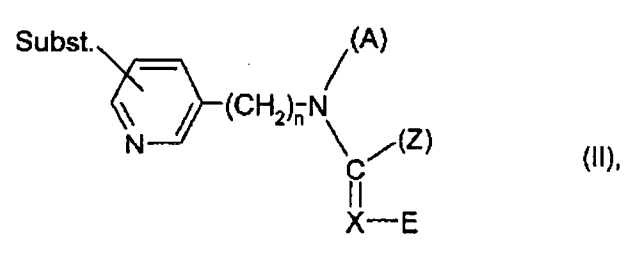
Cuando A y Z junto con los átomos a los cuales están unidos forman preferentemente un heterociclo, este incluye imidazolidina, pirrolidina, piperidina, piperazina, hexametenimina, hexahidro-1,3,5-triazina, hexahidrooxodiazina y morfolina, cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido por alquilo inferior, preferentemente por metilo.

X representa preferentemente -CH= o -N= .

Z representa los radicales opcionalmente sustituidos alquilo, -OR'' , -SR'' , -NR''R'' , en donde R'' y los sustituyentes tienen preferentemente el significado indicado anteriormente para los sustituyentes de R.

Cuando X es =CR' , Z puede formar con X un anillo heterocíclico saturado o insaturado. El anillo heterocíclico puede contener además 1 o 2 heteroátomos y/o heterogrupos idénticos o diferentes. Los heteroátomos son preferentemente oxígeno, azufre o nitrógeno y los heterogrupos son N-alquilo, en cuyo caso el grupo alquilo o N-alquilo contiene preferentemente de 1 a 4, en particular 1 o 2 átomos de carbono. Como alquilo se pueden mencionar metilo, etilo, n- e i-propilo y n-, i- y t-butilo. El anillo heterocíclico contiene de 5 a 7, preferentemente 5 o 6 miembros en el anillo. Ejemplos del anillo heterocíclico que pueden ser mencionados son pirrolidina, piperidina, piperazina, hexametenimina, morfolina y N-metilpiperazina.

Como compuestos que pueden ser empleados con una preferencia muy particular de acuerdo con la invención, se pueden mencionar los compuestos de las fórmulas generales (II), (III) y (IV):



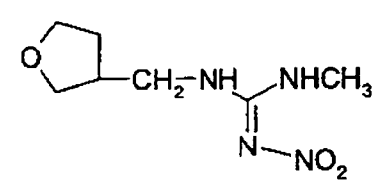
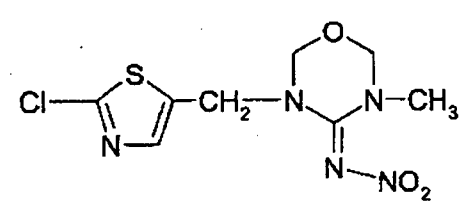
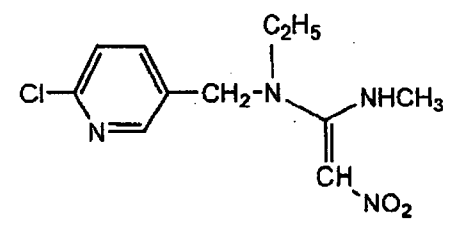
en donde

n representa 1 o 2,

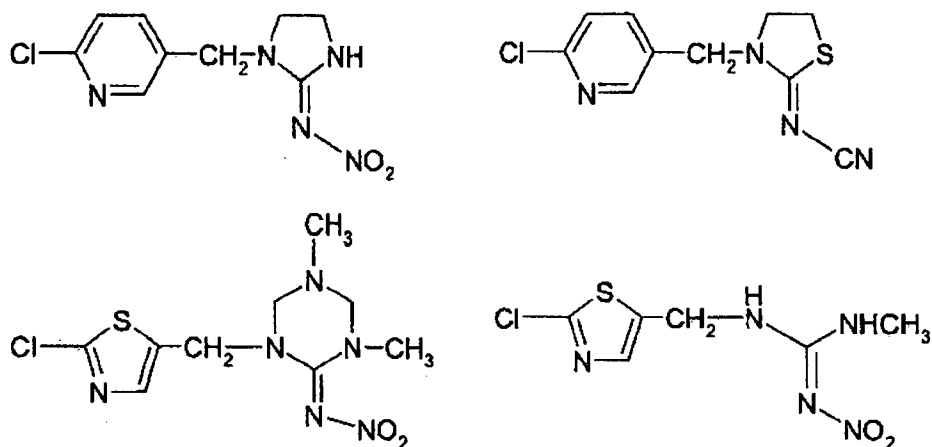
m representa 0, 1 o 2,

Subst. representa uno de los sustituyentes anteriormente indicados para R, en especial halógeno, muy particularmente cloro.

Son de destacar en particular los compuestos



Además, son de destacar en particular los compuestos



Los compuestos de fórmula (I) son conocidos, por ejemplo, a partir de las publicaciones europeas Nos. 580553, 464830, 428941, 425978, 386565, 383091, 375907, 364844, 315826, 259738, 254859, 235725, 212600, 192060, 163855, 154178, 136636, 303570, 302833, 306696, 189972, 455000, 135956, 471372, 302389; Publicaciones alemanas Nos. 3639877, 3712307; Publicaciones japonesas Nos. 03220176, 02207083, 63307857, 63287764, 03246283, 049371, 03279359, 03255072; Patentes US Nos. 5,034,524, 4,948,798, 4,918,086, 5,039,686, 5,034,404; Solicitudes PCT No. WO 91/17659, 91/4965; Solicitud francesa No. 2611114; Solicitud brasileña No. 8803621.

Otros compuestos agroquímicamente activos adecuados, empleados según esta invención, incluyen herbicidas. Tal como aquí se emplea, el término "herbicida" se refiere en general a compuestos o composiciones que se utilizan como herbicidas, así como agentes de seguridad herbicidas y algicidas. Las clases químicas de herbicidas incluyen 1,2,4-triazinonas, 1,3,5-triazinas, alcanamidas (acetamidas), anilidas, ácidos ariloxialcanoicos, ariloxifenoxipropionatos, benzamidas (mi), benzamidas (L), ácidos bencenodicarboxílicos, benzofuranos, ácidos benzoicos (auxinas), benzonitrilos, benzotiadiazinonas, benzotiazolonas, carbamatos (DHP), carbamatos (mi), cloroacetamidas, ciclohexanodiona oximas, dinitroanilinas,

dinitrofenoles, difeniléteres, difeniléteres (cbi), derivados de glicina, ácidos alcanoicos halogenados, hidroxibenzonitrilos, imidazolinonas, isoxazoles, isoxazolidinonas, N-fenilftalimidas, organoarsénicos, oxadiazoles, oxazolidindionas, oxiacetamidas, ácidos fenoxicarboxílicos, fenilcarbamatos herbicidas, fenilpirazoles herbicidas, fenilpiridazinas, ácidos fosfínicos, fosforoditioatos, ftalamatos, pirazoles herbicidas, piridazinas, piridazinonas (PDS), piridazinonas (PSII), piridinas, piridincarboxamidas, ácidos piridincarboxílicos, pirimidindionas, pirimidinas, pirimidiniloxibenzoicos, análogos de pirimidinoxibenzoico, ácidos quinolincarboxílicos, BI clase IV: tiocarbamatos, semicarbazonas, sulfonilaminocarboniltriazolinonas, sulfonilureas, tetrazolinonas, tiadiazoles, tiocarbamatos, triazoles, triazolinonas, triazolpirimidinas, tricetonas, uracilos y ureas. Herbicidas adecuados incluyen 2,3,6-TBA, 2,4,5-T, 2,4-D, 2,4-D-2-etilhexilo, 2,4-DB, 2,4-D-dimetilamonio, 2,4-D-isopropilo, 2,4-D-isopropilo, 2,4-D-trolamina (2,4-D-trietanolamina), ACD 10614; ACD 10435, acetochlor, acifluorfen, acifluorfen-sodium, aclonifen, acrolein, AD 67, alachlor, alloxydim-sodium, ametryn, amicarbazone, amidosulfuron, amitrole, ammonium sulfamate, anilofos, asulam, atraton, atrazine, azafenidin, azimsulfuron, aziprotryne, barban, beflubutamid, benazolin, benazolin-ethyl, benfluralin, benfuresate, benoxacor, bensulfuron-methyl, bensulide, bentazone, benzobicyclon, benzofenap, benzoylprop, enzoylprop-ethyl, bifenox, bilanafos-sodium, bispyribac-sodium, borax, bromacil, bromobutide, bromofenoxim, bromoxynil, bromoxynil octanoate, bromoxynil-potassium, brompyrazon, butachlor, butafenacil, butenachlor, buthidazole, butralin, butroxydim, buturon, cafenstrole, calcium cyanamide, carbetamide, carfentrazone-ethyl, chlomethoxyfen, chloramben, chlorbromuron, chlorbufam, chlorfenac, chlorfenac-sodium, chlorfenprop, chlorfenprop-methyl, chlorfenprop, chlorfenprop-ethyl,

100

chlorflurenol-methyl, chloridazon, chlorimuron-ethyl, chlornitrofen, chloroacetic acid, chlorotoluron, chloroxuron, chlorpropham, chlorsulfuron, chlorthal-dimethyl, chlorthiamid, cinidon-ethyl, cinosulfuron, clodinafop-propargyl, clofop, clofop-isobutyl, clomazone, clomeprop, clopyralid, cloquintocet-mexyl, cloransulam-methyl, credazine, cumyluron, cyanamide, cyanazine, cyclosulfamuron, cycloxydim, cycluron, cyhalofop-butyl, cyometrinil, daimuron, dazomet, desmedipham, desmetryn, di-allate, dicamba, dichlobenil, dichlormid, dichlorprop, dichlorprop-isooctyl, dichlorprop-P, diclofop, diclofop-methyl, diclosulam, diethatyl-ethyl; diethatyl, difenoxuron, difenzoquat metilsulfate, diflufenican, diflufenzopyr, dikegulac, dikegulac-sodium, dimefuron, dimepiperate, dimethachlor, dimethametryn, dimethipin, ácido dimethylarsínico, dinitramine dinoseb, dinoseb acetate, dinoterb, diphenamid, dipropetryn, disul, disul-sodium, dithiopyr, diuron, DNOC, DSMA, eglinazine-ethyl, eglinazine, EL 177, endothal, ethalfluralin, ethametsulfuron-methyl, ethidimuron, ethofumesate, ethoxysulfuron, etobenzanid, fenchlorazole-ethyl, fenclorim, fenoprop, fenoprop-butotyl, fenoxaprop-ethyl, fenoxaprop, fenoxaprop-P, fenoxaprop-P-ethyl, fenthiaprop; fenthiaprop-ethyl, fentrazamide, fenuron, flamprop-methyl, flamprop-isopropyl, flamprop, flamprop-M-isopropyl, flamprop-M-methyl, flazasulfuron, florasulam, fluazifop-butyl, fluazifop-P, fluazifop-P-butyl, fluazolate, flucarbazone-sodium, fluchloralin, flufenacet, flumetsulam, flumiclorac-pentyl, flumioxazin, flumipropyn, fluometuron, fluorodifen, fluoroglycofen-ethyl, fluothiuron, flupoxam, flupropanate-sodium, flupyr-sulfuron-methyl-sodium, flurazole, flurenol-butyl, fluridone, flurochloridone, fluroxypyr, fluroxypyr-meptyl, flurtamone, fluthiacet-methyl, fomesafen, foramsulfuron, fosamine-ammonium, furilazole, glufosinate-ammonium, glyphosate, glyphosate-ammonium, glyphosate-isopropylammonium, glyphosate-sodium,

glyphosate-trimesium, halosulfuron-methyl, haloxyfop, haloxyfop-etotyl, haloxyfop-P, hexaflurate, hexazinone, imazamethabenz-methyl, imazamox, imazapic, imazapyr, imazapyr-isopropylammonium, imazaquin, imazethapyr, imazosulfuron, indanofan, iodosulfuron-methyl-sodium, ioxynil, ioxynil octanoate, ioxynil-sodium, isocarbamid, isocil, isomethiozin, isonoruron, isoproturon, isouron, isoxaben, isoxaflutole, isoxapyrifop, karbutilate, lactofen, lenacil, linuron, LS830556, maleic hydrazide, MCPA, MCPA-thioethyl, MCPB, MCPB-ethyl, mecoprop, mecoprop-P, medinoterb acetate, medinoterb, mefenacet, mefenpyr-diethyl, mefluidide, mesosulfuron-methyl, mesotrione, metamifop, metamitron, metazachlor, methabenzthiazuron, methazole, methiuron, methoprottryne, methoxyphenone, methyl isothiocyanate, methylarsonic acid, methyldymron, metobenzuron, metobromuron, metolachlor, metosulam, metoxuron, metribuzin, metsulfuron-, ethyl, MK-616, monalide, monolinuron, monuron, monuron-TCA, MSMA, anhídrido naftálico, naproanilide, napropamide, naptalam, NC-330, neburon, nicosulfuron, nitralin, nitrofen, ácido nonanoico, norflurazon, ácido oleico (ácidos grasos), orbencarb, oryzalin, oxabetrinil, oxadiargyl, oxadiazon, oxasulfuron, oxaziclomefone, oxyfluorfen, pendimethalin, penoxsulam, pentachlorophenol, pentanochlor, pentoxazone, perfluidone, pethoxamid, phenisopham, phenmedipham, phenylmercury acetate, picolinafen, primisulfuron-methyl, prodiamine, profluralin, proglinazine-ethyl, proglinazine, prometon, prometryn, propachlor, propanil, propaquizafop, propazine, propham, propisochlor, propoxycarbazone-sodium, propyzamide, prosulfuron, pyraflufen-ethyl, pyrazolynate, pyrazosulfuron-ethyl, pyrazoxyfen, pyribenzoxim, pyributicarb, pyridate, pyriftalid, pyriminobac-methyl, pyriothiobac-sodium, quinclorac, quinmerac, quinochloramine, quizalofop-ethyl, quizalofop-P-ethyl, quizalofop-P-tefuryl, rimsulfuron, sebuthylazine, secbumeton,

siduron, simazine, simetryn, S-metolachlor, SMY 1500, clorato sódico, sulcotrione, sulfentrazone, sulfometuron-methyl, sulfosulfuron, tebuthiuron, tepraloxym, terbacil, terbumeton, terbuthylazine, terbutryn, thenylchlor, thiazafluron, thiazopyr, thidiazimin, thifensulfuron-methyl, thiobencarb, 1-dichloroacetylazepane, tralkoxydim, tri-allate, triasulfuron, tribenuron-methyl, trichloroacetic acid, triclopyr, tridiphane, trietazine, trifloxysulfuron-sodium, trifluralin, y triflusulfuron-methyl.

Otros compuestos agroquímicamente activos adecuados empleados según esta invención incluyen fungicidas. Las clases químicas de fungicidas incluyen aminoácido amida carbamatos, anilino pirimidinas, antibióticos, hidrocarburos aromáticos, compuestos heteroaromáticos, cloro/nitrofenilos, benzamidas (F), bencenosulfonamidas, bencimidazoles, precursores de bencimidazoles, benzotriazinas, carboxamidas, ácidos cinámicos, cianoacetamida oximas, dicarboximidas, ditiolanos, DMI: imidazoles, DMI: piperazinas, DMI: pirimidinas, DMI: triazoles, antibióticos de ácido enopiranurónico, hidroxianilidas heteroaromáticas, MBI: dehidratasa, MBI: reductasa, morfolina: morfolin, morfolina: espirocetaminas, multi-punto: cloronitrilos, multi-punto: dimetilditiocarbamatos, multi-punto: guanidinas, multi-punto: inorgánicos, multi-punto: ftalimidas, multi-punto: quinonas, multi-punto: sulfamidas, N-fenilcarbamatos fungicidas, fungicidas de organoestaño, fenilamida: acilalaninas, fenilamida: butirrolactonas, fenilamida: oxazolidinonas, fenilpirroles, fenilureas fungicidas, fosfonatos, fosforotiolatos, piridazinonas fungicidas, pirimidinaminas, pirimidinoles, Qil, quinolinas, SIB clase IV: tiocarbamatos, estrobilurina análogos: dihidrodioxazinas, tipo estrobilurina: imidazolinonas, tipo estrobilurina: metoxiacrilatos, tipo estrobilurina: etoxicarbamatos, tipo estrobilurina: oxalolidindiones, tipo estrobilurina: oximinoacetamidas, tipo estrobilurina:

oxiiminoacetatos, tiazolcarboxamidas, tiocarbamatos fungicidas y tiofencarboxamidas. Fungicidas adecuados incluyen 1,2-dicloropropano, cloruro de 2-metoxietilmercurio, 2-fenilfenol, sulfato de 8-hidroxiquinolina, ampropylfos, anilazine, azaconazole, azoxystrobin, benalaxyl, benodanil, benomyl, benquinox, benthiavalicarb-isopropyl, binapacryl, biphenyl, óxido de bis(tributilestaño), bitertanol, blasticidin-S, borax, boscalid, bromuconazole, bupirimate, buthiobate, captafol, captan, carbendazim, carboxin, carpropamid, CGA 80 000, chinomethionat, chlobenthiazone, chloraniformethan, chloroneb, chlorothalonil, chlozolate, climbazole, oxicloruro de cobre, sulfato de cobre, sulfato de cobre (tribásico), óxido cuproso, cyazofamid, cyflufenamid, cymoxanil, cyproconazole, cyprodinil, cyprofuram, dazomet, dichlofluanid, dichlone, dichlorophen, diclobutrazol, diclocymet, diclomezine, dicloran, diethofencarb, difenoconazole, difenzoquat metilsulfate, diflumetorim, dimethirimol, dimethomorph, dimoxystrobin, diniconazole, dinobuton, dinocap, diphenylamine, ditalimfos, dithianon, dodemorph, dodemorph acetate, dodine, drazoxolon, edifenphos, epoxiconazole, etaconazole, etem, ethaboxam, ethirimol, etridiazole, famoxadone, fenamidone, fenarimol, fenbuconazole, fenfuram, fenhexamid, fenitropan, fenoxanil, fempiclonil, fenpropimorph, fentin acetate, fentin hydroxide, ferimzone, fluazinam, fludioxonil, flumorph, fluoroimide, fluotrimazole, fluoxastrobin, fluquinconazole, flusilazole, flusulfamide, flutolanil, flutriafol, folpet, fosetyl-aluminum, fuberidazole, furalaxyl, furametpyr, furconazole-cis, furmecyclox, glyodin, griseofulvin, halacrinat, hexachlorobenzene, hexaconazole, hymexazol, imazalil, imibenconazole, iminoctadine triacetate, iminoctadine tris(albesilate), ipconazole, iprodione, iprovalicarb, isoprothiolane, hidrocloreuro de kasugamicina hidratado, kresoxim-methyl, mebenil, mepanipyrin, mepronil, mercuric chloride, metalaxyl, metalaxyl-

M, metconazole, methasulfocarb, methfuroxam, methyl iodide, methyl isothiocyanate, metominostrobin, metsulfovax, mildiomicin, myclobutanil, myclozolin, natamycin, nitrothal-isopropyl, nuarimol, ofurace, oleic acid , fatty acids), oxabetrinil, oxadixyl, oxpoconazole fumarate, oxycarboxin, penconazole, pencycuron, pentaclorofenol, acetato de fenilmercurio, dimetilditiocarbamato de fenilmercurio, nitrato de fenilmercurio, ácido fosfónico, ftalida, picoxystrobin, polyoxin B, polyoxorim, bicarbonato potásico, hydroxiquinolinsulfato potásico, prochloraz, procymidone, propamocarb hydrochloride, propiconazole, proquinazid, prothiocarb; prothiocarb hydrochloride, prothioconazole, pyracarbolid, pyraclostrobin, pyrazophos, pyributicarb, pyrimethanil, pyroquilon, quinoclamine, quinoxifen, quintozene, silthiofam, simeconazole, bicarbonato sódico, spiroxamine, SSF-109, azufre, tebuconazole, tecnazene, tetraconazole, thiabendazole, thicyofen, thifluzamide, thiophanate, thiophanate-methyl, thiram, tiadinil, tolclofos-methyl, tolylfluanid, triadimefon, triadimenol, triamiphos, triazoxide, trichlamide, tricyclazole, trifloxystrobin, triflumizole, triforine, triticonazole, urbacid, validamycin, vinclozolin, zarilamid, ziram, y zoxamide.

Otros compuestos agroquímicamente activos adecuados empleados según esta invención incluyen reguladores del crecimiento de las plantas, algunos de los cuales pueden ser agrupados con otras clases químicas. Las clases químicas de reguladores del crecimiento de las plantas incluyen hidrocarburos aromáticos, cloro/nitrofenilos, auxinas, ácidos benzoicos (auxinas), benzotiazolonas, benzoilureas, carbamatos, carbamatos (mi), citoquininas, dinitroanilinas, ditiolanos, DMI: triazoles, generadores de etileno, gibelerinas, ácidos fenoxicarboxílicos, fenilureas, piridazinas, pirimidinilcarbinoles, compuestos de amonio cuaternario, auxinas sintéticas y tiocarbamatos fungicidas. Los reguladores del crecimiento de las

plantas adecuados incluyen ácido 1-naftilacético, 2-(2-naftil)acetamida, 2,4-D, 2,4-D-2-etilhexilo, 2,4-D-dimetilamonio, 2,4-D-isopropilo, 2,4-D-isopropilo, 2,4-D-trolamina (2,4-D-trietanolamina), 2-hydrazinoethanol, ácido 2-naftiloxiacético, 4-CPA, ácido 4-indol-3-ilbutírico, 6-benvilaminopurina, ancymidol, aviglycine hydrochloride, azoluron, benazolin, benazolin-ethyl, buminafos, butralin, carbaryl, chlorfluazuron, chlorflurenol-methyl, chlormequat chloride, chlorphonium chloride, chlorpropham, clofencet-potassium, cloxyfonac, cyanamide, cyclanilide, cyromazine, daminozide, dicamba, difenzoquat metilsulfate, diflubenzuron, dikegulac, dikegulac-sodium, dimethipin, endothal, ethephon, ethychlozate, fenoxycarb, flumetralin, flurenol-butyl, flurprimidol, forchlorfenuron, ácido giberélico, glyphosine, inabenfide, ácido indol-3-ilacético, isoprothiolane, kinetin, maleic hydrazide, mefluidide, mepiquat chloride, methasulfocarb, ácido N-m-tolilftálmico, ácido nonanoico, ácido N-fenilftalámico, paclobutrazol, piproctanyl bromide, prohexadione-calcium, propham, pydanon, intofen, tecnazene, teflubenzuron, tetcyclacis, thidiazuron, triapenthenol, tribufos, trinexapac, trinexapac-ethyl, uniconazole, uniconazole-P y zeatin.

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente detalles de la preparación y uso de las composiciones de esta invención. La invención, tal como ha quedado expuesta en la descripción anterior, no ha de ser considerada como limitada tanto en su espíritu como en su alcance por los referidos ejemplos. Los expertos en la materia podrán entender con facilidad que para preparar estas composiciones se pueden emplear variaciones conocidas de las condiciones y métodos de los siguientes procedimientos de preparación. Salvo que se indique lo contrario, todas las temperaturas son en grados Celsius y todos los porcentajes son porcentajes en peso.

EJEMPLOS

Ejemplo 1 - Estudio en fase líquida

Este estudio fue realizado para determinar que la viscosidad media es baja cuando no está presente ingrediente activo. Se prepararon las siguientes soluciones añadiendo los ingredientes y mezclándolos empleando un mezclador Ross. Se añadió una muestra de 10 ml a un cilindro graduado de 50 ml y el cilindro se sacudió vigorosamente 20 veces. Se midió la cantidad de espuma como un porcentaje del volumen de 50 ml. La viscosidad de cada muestra se midió empleando un viscosímetro Brookfield, LVTD, husillo # 3 y una velocidad de 30 rpm con un ajuste de F=2 para todas las lecturas. Se realizaron entonces mediciones de la Densidad Específica empleando una muestra pura. Se realizaron mediciones del pH en muestras puras. Se determinaron las temperaturas de congelación y descongelación colocando muestras en un congelador a -20° C durante la noche y dejando entonces que las muestras se calentaran. Se anotó una temperatura de congelación cuando la muestra se hizo fluida por completo sin que se observara la presencia de cristales de hielo. Las tablas 2 y 3 muestran los resultados del estudio en fase líquida. Se puso de manifiesto un mayor espumado cuando estuvo presente Agnique PG 9116. Agnique PG 9116 es un surfactante no iónico de alquil(C₉-C₁₁)poliglicósido con un grado medio de polimerización del 1,6%, suministrado por Cognis Chemicals, página web <http://www.cognis.com/cognis.html>.

Tabla 2 - Estudio en fase líquida I

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Agua desionizada	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g
Glicerina	36 g	36 g	36 g	36 g	36 g	36 g	36 g		36 g
Borresperse NA	10,5 g			10,5 g		10,5 g	10,5 g		
Agnique PG 9116		1,5 g		1,5 g	1,5 g		1,5 g		
Cloruro potásico			12 g		12 g	12 g	12 g		

Apariencia	líquido marrón oscuro limpio con ligera espuma	líquido incoloro limpio con importante espuma	líquido incoloro limpio sin espuma	líquido marrón oscuro limpio con importante espuma	líquido marrón oscuro limpio con ligera espuma	líquido marrón oscuro limpio con importante espuma	líquido incoloro limpio sin espuma	líquido incoloro limpio con ligera espuma
Espumado, vol. %	8	80	0	76	60	80	0	0
Viscosidad, cps	7,0	4,0	2,8	3,4	3,6	4,2	2,0	2,4
Densidad específica	1,098	1,067	1,119	1,098	1,117	1,136	1,000	1,067
pH	7,5	8,85	6,74	7,47	6,93	7,49	9,19	8,42
Temp. Congelación/ descongelación, C	-8 C	-6 C	-12 C	-9 C	-13 C	-13 C	0	-6 C

112

Tabla 3 - Estudio en fase líquida 2

	10	11	12	13	14	15	16
Agua desionizada	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g
Borresperse NA	10,5 g			10,5 g		10,5 g	10,5 g
Agnique PG 9116		1,5 g		1,5 g	1,5 g		1,5 g
Cloruro potásico			12 g		12 g	12 g	12 g

Apariencia	líquido marrón oscuro limpio con ligera espuma	líquido incoloro limpio con importante espuma	líquido incoloro limpio sin espuma	líquido marrón oscuro limpio con importante espuma	líquido incoloro limpio con importante espuma	líquido marrón oscuro limpio con ligera espuma	líquido marrón oscuro limpio con importante espuma
Espumado, vol. %	14	84	0	78	94	16	90
Viscosidad, cps	4,0	2,6	2,6	3,6	2,8	3,0	4,0
Densidad específica	1,044	1,001	1,072	1,044	1,072	1,109	1,108
pH	7,63	8,78		7,63	7,44	7,42	7,49
Temp. Congelación/ descongelación, C	0° C	0° C	-1° C	0° C	-2° C	-4° C	-6° C

Ejemplo 2 - Estudio en fase de suspensión acuosa

Se realizaron los procedimientos del ejemplo 1 con las composiciones de las tablas 4 y 5. Las mezclas se prepararon mezclando los ingredientes en primer lugar, seguido por molienda de la mezcla empleando un mezclador Silverson. Se estudia el medio de ligninsulfonato para demostrar que en general la viscosidad media es baja cuando no está implicado IA. Se observó que algún medio de formulación espumó en cierta cantidad cuando no está presente en el medio un surfactante no iónico tal como Agnique PG 9116. No se midieron las temperaturas de congelación y descongelación. Borresperse NA es lignosulfato sódico (número CAS 8061-51-6) suministrado por Lignotech. Hi-Sil 233 es gel de sílice amorfa hidratada, número CAS 112926-00-8, suministrado por PPG Industries, Inc. Attagel 50 es una arcilla de atapulgita suministrada por Engelhard Corporation.

Tabla 4 - Estudio en suspensión 1

	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Agua desionizada	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g
Glicerina	36 g	36 g	36 g	36 g	36 g	36 g	36 g	36 g	36 g	36 g	36 g
Borresperse NA	10,5 g	10,5 g	10,5 g	10,5 g	10,5 g	10,5 g	10,5 g	10,5 g	10,5 g	10,5 g	10,5 g
Cloruro potásico						12 g	12 g	12 g	12 g	12 g	12 g
Oxido de aluminio C	1,2 g			1,2 g	1,2 g				1,2 g	1,2 g	1,2 g
Hi-Sil 233		0,3 g		0,3 g	0,3 g	0,3 g		0,3 g		0,3 g	0,3 g
Attigel 50			0,3 g		0,3 g		0,3 g	0,3 g			0,3 g

Apariencia	líquido marrón nebuloso con ligera espuma	líquido marrón limpio con ligera espuma	líquido marrón limpio con ligera espuma	líquido marrón nebuloso con ligera espuma	líquido marrón limpio con ligera espuma	líquido marrón limpio con ligera espuma	líquido marrón limpio con ligera espuma	líquido marrón limpio con ligera espuma	líquido marrón nebuloso con ligera espuma	líquido marrón nebuloso con ligera espuma	líquido marrón nebuloso con ligera espuma
Espumado, vol. %	8	8	8	8	10	8	8	10	12	8	8
Viscosidad, cps	5,8	7,8	9	4,2	5,2	5,6	5,6	3,6	5,8	4,8	4,4
Densidad específica	1,105	1,095	1,099	1,104	1,106	1,140	1,145	1,140	1,148	1,149	1,148
pH	7,61	7,63	7,66	7,59	7,65	7,34	7,45	7,4	7,35	7,32	7,4

119

Tabla 5 - Estudio en suspensión 2

Estudio en suspensión 2	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
Agua desionizada	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g	96 g
Borresperse NA	10,5 g	10,5 g	10,5 g	10,5 g	10,5 g	10,5 g	10,5 g	10,5 g	10,5 g	10,5 g	10,5 g
Cloruro potásico						12 g	12 g	12 g	12 g	12 g	12 g
Oxido de aluminio C	1,2 g			1,2 g	1,2 g				1,2 g	1,2 g	1,2 g
Hi-Sil 233		0,3 g		0,3 g	0,3 g	0,3 g		0,3 g		0,3 g	0,3 g
Attigel 50			0,3 g		0,3 g		0,3 g	0,3 g			0,3 g

Apariencia	líquido marrón nebuloso con ligera espuma	líquido marrón limpio con ligera espuma	líquido marrón nebuloso con ligera espuma	líquido marrón limpio con ligera espuma	líquido marrón limpio con ligera espuma	líquido marrón nebuloso con ligera espuma	líquido marrón limpio con ligera espuma	líquido marrón limpio con ligera espuma	líquido marrón nebuloso con ligera espuma	líquido marrón nebuloso con ligera espuma	líquido marrón nebuloso con ligera espuma
Espumado, vol, %	14	14	14	18	16	16	16	16	16	16	16
Viscosidad, cps	2,4	2	2,4	2,6	2,4	2,2	2	2,8	3	2,6	3,2
Densidad específica	1,051	1,045	1,045	1,04	1,054	1,102	1,109	1,109	1,114	1,115	1,117
pH	7,54	7,44	7,63	7,55	7,57	7,26	7,37	7,34	7,34	7,25	7,3

Ejemplo 3

Se prepararon muestras 39 a 42 a partir de una mezcla madre molida en húmedo de 328 g de imidacloprid, 32 g de Borresperse NA y 540 g de agua. La molienda se realizó en un dispositivo de molienda de laboratorio Dynomil. Una vez que el tamaño de partícula había alcanzado un valor de 2,6 micrómetros (media de <50% en volumen), la base molida resultante fue recogida y subdividida. A cada una de las muestras se añadió sal y/o glicerina para el acabado de las formulaciones (muestras 39 a 42). Las formulaciones exhibieron una compatibilidad sorprendente con los fertilizantes ensayados (Tabla 6, 10-34-0, 3-18-18 y 6-24-6). Con fines comparativos, se preparó una fórmula de referencia (muestra 43, tabla 6) empleando los surfactantes tradicionales. El ensayo de compatibilidad con fertilizantes según esta invención es realizado para simular las condiciones de ensayo en el campo (0,22 libras de ingrediente activo por 5 galones de fertilizante); y la correspondiente proporción en el laboratorio es de 0,375 g de ingrediente activo por 100 g de fertilizante. Se filtra entonces la mezcla entera a través de un tamiz de malla 50 US, midiéndose y anotándose los residuos netos retenidos. Los resultados demostraron la superior compatibilidad de Borresperse NA más sal como un sistema dispersante sinérgico en comparación al uso de surfactantes comunes. Morwet D425 es la sal sódica de polímero de alquilnaftalensulfonato-formaldehído CAS #9084-06-4, identificado alternativamente con los números CAS 68425-94-5, 83453-42-3 y 9008-63-3. Alkamuls EL 620 es un surfactante no iónico de etoxilato de ácido graso de Rhodia, Inc.

Se prepararon las muestras 44 a 49 (tabla 7) de manera similar a las de las tablas 4, 5 y 6. Todos los ingredientes, incluyendo imidacloprid se mezclaron bien antes de la molienda en húmedo. La mezcla fue molida a un tamaño medio de

118

partícula de 2,8 micrómetros antes de la descarga. Antes de ensayar las compatibilidades con los fertilizantes, se midieron la densidad específica y las viscosidades de las formulaciones. Resulta sorprendente que los ingredientes combinados de óxido de aluminio, Attagel 50 y Hi Sil 233 mejoraran adicionalmente la integridad de las formulaciones resultantes. Por otro lado, los ensayos con fertilizantes de estos ejemplos demostraron la importancia de la estabilización con glicerina de las diluciones de fertilizantes. Por último, se ponen de manifiesto claramente los fenómenos de floculación controlada con efecto de dilución por esfuerzo cortante debido a la presencia de sal (por ejemplo, cloruro potásico).

Tabla 6

	39	40	41	42	43
Imdacloprid	31	31	31	31	31
Morwet D425					2
Alkamuls EL 620					1
Borresperse NA	3	3	3	3	
KCl		2	2		
Sulfato Zn	0,2			0,2	
Glicerina			13	14,8	
Agua	65,8	64	51	51	66
Total (% en peso)	100	100	100	100	100
Densidad específica g/ml	1,133	1,145	1,191	1,177	1,127
Viscosidad, cps, en reposo	83	56	64	54	12
Viscosidad, cps, en agitación	15	8	14	20	9,6
Fertilizante 10-34-0 retención en malla +50, %*	0	0	0	0	0
Fertilizante 3-18-18 retención en malla +50, %*	0,09	0,17	0,06	0,06	0,18
Fertilizante 6-24-6 retención en malla +50, %*	0,01	0,09	0,1	0,04	0,13

Tabla 7 - Estudio con la formulación básica

	44	45	46	47	48	49
Imdacloprid	47,1 g	47,1 g	47,1 g	47,1 g	47,1 g	47,1 g
Borperse NA	3,50 g	3,50 g	3,50 g	3,50 g	3,50 g	3,50 g
Agnique PG 9116	0,50 g	0,50 g	0,50 g	0,50 g	0,50 g	0,50 g
Glicerina	12,00 g	12,00 g	12,00 g			
Oxido de aluminio C	0,40 g	0,40 g		0,40 g	0,40 g	
Attigel 50	0,10 g	0,10 g	0,20 g	0,10 g	0,10 g	0,20 g
Cloruro potásico	4,00 g		4,00 g	4,00 g		4,00 g
Hi-Sil 233	0,10 g	0,10 g	0,20 g	0,10 g	0,10 g	0,20 g
Agua	32,00 g	32,00 g	32,00 g	44,00 g	44,00 g	44,00 g

Resultados

Densidad específica formulación, g/ml	1,302	1,276	1,294	1,259	1,231	1,257
Viscosidad formulación, cps (en reposo)	>4000	492	>4000	2400	480	>4000
Viscosidad formulación, cps (en agitación)	480	180	956	276	84	352
Dilución en 342 ppm agua*	<0,1 ml sedimento, buena resuspensión después de 24 horas	<0,1 ml sedimento, buena resuspensión después de 24 horas	<0,1 ml sedimento, buena resuspensión después de 24 horas	0,1 ml sedimento, algún residuo tras la resuspensión	0,1 ml sedimento, algún residuo tras la resuspensión	0,1 ml sedimento, algún residuo tras la resuspensión
Dilución en fertilizante 10-34-0 después de la predilución con agua**	buena dispersión, buena resuspensión	buena dispersión, buena resuspensión	buena dispersión, buena resuspensión	buena dispersión, algunos residuos adherentes con resuspensión	buena dispersión, algunos residuos adherentes con resuspensión	buena dispersión, algunos residuos adherentes con resuspensión

* Ensayo de dilución en agua: 0,3 l ml/95 g 342 ppm agua

** Dilución 1:2 con agua a 0,95 ml/99 g fertilizante 10-34-0

119

Ejemplo 4

Se prepararon dos formulaciones de referencia (tabla 8, muestras 50 y 51) con 25% en peso de imidacloprid en lotes de 300 g empleando la tecnología tradicional de los concentrados en suspensión a través de una técnica de molienda en húmedo convencional. Todos los ingredientes excepto Kelzan (goma de xantano) se cargaron en un recipiente previamente y se pre-molieron empleando un mezclador rotativo Silverson seguido por molienda en húmedo. La molienda se realizó en un aparato de laboratorio Dynomil hasta que el tamaño de partícula fue de 2,5 micrómetros (media <50% en volumen). Para el acabado de la formulación, se añadió luego Kelzan a las bases descargadas del molino.

Las muestras 52 a 54 (tabla 9) son formulaciones que contienen 25% en peso de insecticida con diversas sales; las muestras 55 a 58 (tabla 10) son formulaciones con varias combinaciones de dispersantes de ligninsulfonatos. El efecto de dilución por esfuerzo cortante resulta prominente en todos los ejemplos. Las muestras 59 a 62 (tabla 11) son formulaciones que contienen surfactante no iónico además del ligninsulfonato. Hablando en términos relativos, la dilución por esfuerzo cortante en este sistema se reduce al mínimo, debido claramente al efecto de los surfactantes no iónicos.

Tabla 8

	50	51
Imidacloprid	25,0	25,0
Morwet D425	2,0	
Geropon T 36		2,25
Alkamul EL 620	1,0	
APG 9116		0,5
Vangel B	0,5	0,3
Hi Sil 233		0,2
Kelzan	0,5	0,5
Agua	71,0	71,25
Total	100	100

Densidad específica, g/ml	1,065	1,004
Viscosidad*, cps (en reposo)	2544	3208
Viscosidad*, cps (en agitación)	2496	3104

Tabla 9

	52	53	54
Imidacloprid	25,00	25,00	25,00
Borresperse NA	2,50	2,50	2,50
Glicerina	8,00	8,00	8,00
Oxido de aluminio C	0,30	0,30	0,30
Attagel 50	2,50	2,50	2,50
Hi-Sil 233	1,50	1,50	1,50
Sulfato sódico	3		
Cloruro cálcico		0,5	
Sulfato de zinc			0,5
Agua	57,2	59,7	59,7
Total	100	100	100
Densidad específica, g/ml	1,159	1,186	1,168
Viscosidad, cps en reposo	2280	2300	1040
Viscosidad, cps en agitación	1160	1648	864

Tabla 10

	55	56	57	58
Imidacloprid	25,00	25,00	25,00	25,00
Borresperse NA	1,50	1,50	1,50	1,50
Glicerina	8,00	8,00	8,00	8,00
Oxido de aluminio C	0,30	0,30	0,30	0,30
Attagel 50	2,50	2,50	2,50	2,50
Hi-Sil 233	1,50	1,50	1,50	1,50
Cloruro potásico	3	3	3	3
Ultrazine CA	1			
Supragil WP		1		
Geroon SDS			1	
Lignosperse AGK 200				1
Agua	57,2	57,2	57,2	57,2
Total	100	100	100	100
Densidad específica, g/ml	1,183	1,18	1,185	1,183
Viscosidad, cps en reposo	4040	10160	4120	3320
Viscosidad, cps en agitación	3064	8560	3332	1044

Tabla 11

	59	60	61	62
Imidacloprid	25,00	25,00	25,00	25,00
Borresperse NA	1,50	1,50	1,50	1,50
Glicerina	8,00	8,00	8,00	8,00
Oxido de aluminio C	0,30	0,30	0,30	0,30
Attagel 50	2,50	2,50	2,50	2,50
Hi-Sil 233	1,50	1,50	1,50	1,50
Cloruro potásico	3	3	3	3
Pluronic P 65	1			
Iconol DA-6		1		
Soprophor 796P			1	
Alkamul EL-620				1
Agua	57,2	57,2	57,2	57,2
Total	100	100	100	100
Densidad específica, g/ml	1,176	1,176	1,184	1,18
Viscosidad, cps en reposo	8460	3320	1920	1780
Viscosidad, cps en agitación	13200	2744	1624	1432

Ejemplo 5

Se ensayaron las muestras 50-62 respecto a la compatibilidad con fertilizantes. Para los fines del ensayo se eligieron tres fertilizantes conocidos por su escasa compatibilidad con muchos pesticidas empleados en el campo. Dichos fertilizantes son (N-P-K) 10-34-0, 3-18-18 y 6-24-6. Se utilizó el mismo método de mezcla en tanque que en la tabla 6 y los resultados se comparan en la tabla 12. Resulta claro que la nueva tecnología de esta invención es superior al concentrado en suspensión tradicional en lo que se refiere a la compatibilidad con fertilizantes. En el ensayo se incluye una formulación pesticida comercial, Admire 2F. Se sabe que la formulación Admire 2F se prepara por medio de la antigua tecnología de concentrados en suspensión.

Tabla 12

	50 (ref)	51 (ref)	Admire 2F (control)	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62
Fertilizante 10-34-0 retención neta malla +50, %*	1,92	1,26	1,31	0,30	0,05	0,00	0,16	0,14	0,06	0,20	0,14	0,00	0,16	0,00
Fertilizante 3- 18-18 retención neta malla +50, %*	1,65	0,62	0,27	0,16	0,19	0,13	0,15	0,54	0,24	0,05	0,03	0,09	0,12	0,05
Fertilizante 6- 24-6 retención neta malla +50, %*	2,42	1,87	1,28	0,32	0,35	0,19	0,43	0,46	0,43	0,62	0,20	0,22	0,45	0,55

Ejemplo 6

De la misma manera que en el caso de las muestras 50-51, se preparó la muestra de referencia 63 indicada en la tabla 13. La muestra de referencia, junto con las muestras 64-71 de las tablas 14-15, fueron ensayadas respecto a la compatibilidad con fertilizantes como se indica en la tabla 16.

Tabla 13

	63
Imidacloprid	43,32
Soprophor S25	1,5
Atlox 4913	4,5
Glicerina	14
Proxel GXL	0,25
Hi-Sil 233	0,1
Antifoam 8830 FG	0,1
Agua	36,23
Total	100
Densidad específica, g/ml	1,229
Viscosidad, cps, en agitación	612

Tabla 14

	64	65	66	67
Imidacloprid	43,30	43,30	43,30	43,30
Norlig 11 D	4,00	4,00		
Diwatex S-3			4,00	4,00
Glicerina	14,00	14,00	14,00	14,00
Oxido de aluminio C	0,40	0,40	0,40	0,40
Attagel 50	0,30	0,30	0,30	0,30
Sulfato de zinc		0,50		0,50
Cloruro potásico	4,00		4,00	
Hi-Sil 233	0,30	0,30	0,30	0,30
Proxel GXL	0,20	0,20	0,20	0,20
Agua desionizada	33,50	37,00	33,50	37,00
Total	100	100	100	100
Densidad específica, g/ml	1,295	1,256	1,284	1,242
Viscosidad, cps, en reposo	11840	4320	5480	19640
Viscosidad, cps, en agitación	7300	712	436	424

125

Tabla 15

	68	69	70	71
Imidacloprid	43,88	43,88	43,88	43,88
Borresperse NA	3,5	3,5	3,5	3,5
Morwet D425	0,5	0,5	0,5	0,5
Glicerina	14	14	14	14
Oxido de alumino C	0,4	0,4	0,4	0,4
Attagel 50	0,3	0,3	0,3	0,3
Cloruro potásico	3			
Cloruro sódico		3		
Sulfato de zinc			0,5	
Cloruro de magnesio				0,5
Proxel GXL	0,1	0,1	0,1	0,1
Hi-Sil 233	0,3	0,3	0,3	0,3
Antifoam 8830 FG	0,3	0,3	0,3	0,3
Agua	33,72	33,72	36,22	36,22
Total	100	100	100	100
Densidad específica, g/ml	1,281	1,286	1,261	1,254
Viscosidad, cps, en reposo	728	604	180	400
Viscosidad, cps, en agitación	188	176	60	128

Tabla 16

Formulaciones al 43%	63	64	65	66	67	68	69	70	71
342 ppm agua dura, retención neta malla +50, %	0	0	0	0	0	0,04	0,07	0,02	0,00
Fertilizante 10-34-0, retención neta malla +50, %	1,65	0,94	0,01	0,70	0,17	0,83	0,50	0,85	0,81
Fertilizante 6-24-6, retención neta malla +50, %	0,43	0,05	0,16	0,69	0,14	0,29	0,29	0,40	0,75

Formulación previamente diluida con agua 1:1

Fertilizante 10-34-0, retención neta malla +50, %	1,02	0	0	0	0	0,48	0,21	0,18	0,08
---	------	---	---	---	---	------	------	------	------

Formulación previamente diluida con agua 1:1

Fertilizante 6-24-6, retención neta malla +50, %	0,6	0,024	0,032	0,014	0,011	0,16	0,13	0,29	0,10
--	-----	-------	-------	-------	-------	------	------	------	------

Ejemplo 7

Preparación de la muestra 68 a escala de lotes industriales. Se preparó como sigue un lote industrial de concentrado en suspensión de imidacloprid a elevada concentración (550 g/l). En un recipiente de mezcla de 150 galones (568 litros) de capacidad se cargaron en el siguiente orden: agua, 246 lb (112 kg); Borresperse NA, 30 lb (14 kg); Morwet D425, 4,3 lb (2,0 kg); glicerina, 120,5 lb (55 kg); óxido de aluminio, 3,44 lb (1,6 kg); Attagel 50, 2,6 lb (1,2 kg); Hi-Sil 233, 2,6 lb (1,2 kg); Proxel GXL, 0,9 lb (0,41 kg); y Antifoam 8830 FG, 2,6 lb (1,2 kg). Los ingredientes se mezclaron bien entonces seguido por adición de 377 lb (171 kg) de imidacloprid técnico. Se realizó una molienda en húmedo en un molino de perlas con una cámara de 5 litros. Se emplearon perlas de zirconio de 1,4 mm de diámetro. La base molida de la formulación se descargó entonces una vez conseguido un tamaño de partícula medio <50% en volumen de 2,75 micrómetros. La base del molino recuperada (762 lb o 346 kg) se añadieron 43,5 lb (19,7 kg) de agua, 25 lb (11,3 kg) de cloruro potásico y 0,87 lb (0,39 kg) de tinte FD&C Blue 1 para compensar la formulación final. El producto mostró las siguientes propiedades: densidad específica de 1,282, viscosidad en reposo de 728 cps y viscosidad en agitación de 188 cps. La viscosidad inicial fue sorprendentemente baja; sin embargo, transcurrido el tiempo se comprobó que la viscosidad había aumentado después de 4 semanas a temperatura ambiente a una viscosidad en reposo de 1.040 cps y una viscosidad en agitación de 80 cps; otra muestra, después de 4 semanas a 40° C, mostró una viscosidad en reposo de 3.130

cps y una viscosidad en agitación de 112 cps.

Ejemplo 8

Se mezcló el producto del ejemplo 7 con varios fertilizantes líquidos en condiciones de laboratorio. En un recipiente limpio se colocaron 500 ml de los siguientes fertilizantes líquidos: agua del grifo local; 7-30-3; 7-26-0-8; y 10-34-0. Se añadieron Admire 2F y la muestra 68 en las proporciones indicadas a continuación para una aplicación al suelo de 20 g por acre de imidacloprid. Esto representó aproximadamente 3,1 ml de Admire 2F por 500 ml de fertilizante y aproximadamente 1,3 ml de muestra 68 por 500 ml de fertilizante. Se invirtieron las combinaciones cuatro veces y se dejaron en reposo durante 10 minutos. Se tomó nota inmediatamente después de la inversión y después del reposo durante 10 minutos. En el caso de las combinaciones no estuvieran en solución después de 10 minutos, se añadieron 250 ml más de agua para facilitar la puesta en solución de los productos. La combinación se invirtió cuatro veces más y se tomó nota después de 10 minutos de reposo. Se obtuvieron los siguientes resultados mostrados en las tablas 17-22.

Tabla 17

Mezclado con agua	Mezclado inicial	+10 minutos reposo	+10 min. +250 ml agua
Admire 2F	Mezclado en solución Sin capa de nata Sin precipitados iniciales Espuma	Sedimentación normal del producto Espuma	No necesario
Muestra 16	Mezclado en solución Sin capa de nata Sin precipitados iniciales Sin espuma	Sedimentación normal del producto Sin espuma	No necesario

Tabla 18

Mezcla con 7-30-3	Mezclado inicial	+10 minutos reposo	+10 min. +250 ml agua
Admire 2F	Mezclado en suspensión de cuerpos suspendidos Sin capa de nata Sin precipitados iniciales Sin espuma	Sedimentación normal del producto	La adición de agua no cambió la mezcla
Muestra 68	Mezclado en suspensión de cuerpos suspendidos Sin capa de nata Sin precipitados iniciales Sin espuma	Sedimentación normal del producto	La adición de agua no cambió la mezcla

Tabla 19

Mezcla con 7-26-0-8	Mezclado inicial	+10 minutos reposo	+10 min. +250 ml agua
Admire 2F	Mezclado en suspensión de cuerpos suspendidos Sin capa de nata Sin precipitados iniciales Sin espuma	Cuerpos suspendidos disueltos en una solución verdadera Sin sedimentación	-
Muestra 68	Mezclado en suspensión de cuerpos suspendidos Sin capa de nata Sin precipitados iniciales Sin espuma	Cuerpos suspendidos disueltos en una solución verdadera Sin sedimentación	-

Tabla 20

Mezcla con 10-34-0	Mezclado inicial	+10 minutos reposo	+10 min. +250 ml agua
Admire 2F	Mezclado en suspensión de cuerpos suspendidos Sin capa de nata Sin precipitados iniciales Sin espuma	Separación producto sedimentado	La adición de agua no cambió la mezcla
Muestra 68	Mezclado en suspensión de cuerpos suspendidos Sin capa de nata Sin precipitados iniciales Sin espuma	Separación producto sedimentado	La adición de agua no cambió la mezcla

Tabla 21

Mezcla con 5-17-0	Mezclado inicial	+10 minutos reposo	+10 min. +250 ml agua
Admire 2F	Mezclado en suspensión de cuerpos suspendidos Capa de nata Sin precipitados Sin espuma	Separación producto sedimentado	-
Muestra 68	Mezclado en una solución verdadera Sin capa de nata Sin precipitados Sin espuma	Sedimentación normal del producto	-

Tabla 22

	Mezclado inicial	+10 minutos reposo	+10 min. +250 ml agua
Admire 2F	Mezclado en suspensión de cuerpos suspendidos Sin capa de nata Sin precipitados Sin espuma	Separación producto sedimentado	-
AMSI 302 550SC	Mezclado en una solución verdadera Sin capa de nata Sin precipitados Sin espuma	Sedimentación normal del producto	-

Ejemplo 9

Empleando los mismos procedimientos descritos en el ejemplo 3, se prepararon en estado sólido insecticidas, fungicidas y sus concentrados de mezcla en suspensión (SC). Los insecticidas y fungicidas no solo abarcan compuestos CNI sino también una amplia variedad de otras químicas, mostrando sorprendentemente todavía las suspensiones resultantes el mismo modelo de estabilidad y dilución inducida por esfuerzo cortante (tabla 23). Todas las muestras mostraron la misma compatibilidad con fertilizantes (tabla 24).

132

Tabla 23

	72	73	74	75	76	77	78
Imidacloprid							32,80
Trifloxystrobin							14,10
Clothianidin	46,55					23,30	
Carbaryl		30,00					
Thiodicarb			35,00			17,50	
Aldicarb				40,00			
BYI 8330 (spirotetramat)					23,00		
Borresperse NA	4,00	3,00	3,00	9,00	3,00	3,50	3,80
Morwet D425	0,50	0,20	0,30	0,50	0,50	0,40	0,50
Acido cítrico				0,10			
Glicerina	8,00	16,00	12,00	10,00	16,00	10,00	8,00
Cloruro potásico	2,00	8,00	4,00	6,50	4,00	3,00	2,00
Oxido de aluminio	0,40	0,80	0,40	0,50	0,50	0,40	0,40
Attagel 50	0,20	0,30	0,50	0,10	1,20	0,35	0,30
Hi Sil 233	0,30	1,00	1,00	0,50	1,00	0,65	0,20
Antifoam 8830FG	0,30	0,30	0,30	0,15	0,20	0,30	0,20
Proxel GXL	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Agua	37,65	40,30	43,40	32,55	50,50	40,50	37,60
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Densidad específica	1,30	1,20	1,23	1,25	1,20	1,25	1,29
Viscosidad, en reposo	2264	2332	1464	1550	1215	1650	1320
Viscosidad, en agitación	532	228	210	330	255	345	264

Tabla 24 - Resultados del ensayo con fertilizantes

Fertilizante 3-18-18, retención neta en malla + 50, %	0,15	--	0,48	--	0,21	0,18	--
---	------	----	------	----	------	------	----

Ejemplo 10

Empleando los mismos procedimientos que en el ejemplo 3 se prepararon en estado sólido insecticidas, fungicidas y sus concentrados en mezcla en suspensión (SC) y luego se mezclaron con un concentrado emulsionable (EC) de otros insecticidas o fungicidas, para formar suspoemulsiones (SE). Los insecticidas y fungicidas abarcan una amplia variedad de químicas, proporcionando todavía

sorprendentemente las suspoemulsiones resultantes el mismo modelo de estabilidad física y dilución inducida por esfuerzo cortante (tabla 25). Todas las muestras mostraron la misma compatibilidad con fertilizantes (tabla 26).

Tabla 25

	79	80	81
Tebuconazole	9,20		
Trifloxystrobin		38,00	19
Prothioconazole tech	9,2		
Clothianidin			23,3
Ufoxane 3 A		4,50	2,3
Borresperse NA	3,5		2
Morwet D425	0,50	0,00	0,25
Glicerina	14,00	12,00	10
Cloruro potásico	3,00	4,00	3
Oxido de aluminio	0,40	0,40	0,4
Attagel 50	0,50	0,20	0,2
Hi Sil 233	0,30	1,00	0,65
Antifoam 8830FG	0,30	0,30	0,3
Proxel GXL	0,10	0,10	0,1
Agua	59	39,50	38,5
Total	100,00	100,00	100,00
Densidad específica	1,137	1,23	1,25
Viscosidad, en reposo	550	1350	1345
Viscosidad, en agitación	252	420	355

Tabla 26 - Resultados del ensayo con fertilizantes

Fertilizante 3-18-18, retención neta en malla + 50, %	--	0,56	0,14
---	----	------	------

Ejemplo 11

Empleando los mismos procedimientos que en el ejemplo 3 se prepararon en estado sólido insecticidas, fungicidas y sus concentrados en mezcla en suspensión (SC) y luego se mezclaron con un concentrado emulsionable (EC) de otros insecticidas o fungicidas, para formar suspoemulsiones (SE). Los insecticidas y fungicidas abarcan una amplia variedad de químicas, proporcionando todavía sorprendentemente las suspoemulsiones resultantes el mismo modelo de estabilidad

física y dilución inducida por esfuerzo cortante (tabla 27). Todas las muestras mostraron la misma compatibilidad con fertilizantes (tabla 28).

Tabla 27

	82	83	84
Imidacloprid			16,10
Clothianidin		35,59	
Cyfluthrin		9,93	16,10
Trifloxystrobin	19,00		
Propiconazole	36,70		
Ufoxane 3 A	2,30		
Borresperse NA		4,00	3,50
Morwet D425		0,50	0,50
Glicerina	6,00	8,00	12,00
Cloruro potásico	2,00	3,00	5,00
Oxido de aluminio	0,20	0,40	0,35
Attagel 50	0,10	0,60	1,20
Hi Sil 233	0,50	0,50	1,00
Antifoam 8830FG	0,15	0,40	0,30
Proxel GXL	0,05	0,10	0,10
Agua	19,80	31,98	37,35
Aromatic A-150	9,20		
Cloruro de metileno		2,00	2,00
Soprophor FLK	4,00		
Pluraflo E5B		2,00	1,50
Atlox 4912		1,00	3,00
Total	100	100	100
Densidad específica	1,156	1,228	1,25
Viscosidad, en reposo	220	430	250
Viscosidad, en agitación	750	2250	1540

Tabla 28 - Resultados del ensayo con fertilizantes

Fertilizante 3-18-18, retención neta en malla + 50, %	0,44	1,02	0
---	------	------	---

Formulación previamente diluida con agua 1:1

Fertilizante 3-18-18, retención neta en malla + 50, %	0	0,33	0
---	---	------	---

Ejemplo 12

Empleando esencialmente el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 3 se prepararon formulaciones en mezcla de concentrados en suspensión de los insecticidas ethiprole, fipronil y imidacloprid y se llevaron a cabo ensayos de compatibilidad con fertilizantes. Cada formulación SC contenía 200 g/l de los compuestos activos y exhibieron de manera sorprendente una compatibilidad muy buena con un fertilizante NPK más hierro (Wuxal) (Tablas 29 y 30).

Tabla 29

	85	86
Ethiprole	8,33	
Imidacloprid	8,33	8,31
Fipronil		8,31
Borresperse NA	4,00	2,91
Morwet D425	0,58	0,42
Propilenglicol	14,57	11,63
Cloruro potásico	3,33	2,49
Oxido de aluminio	0,58	0,33
Attagel 50	0,33	0,25
Tixosil 38	0,33	0,25
Silicona antiespumante	0,33	0,25
Proxel GXL	0,17	0,08
Agua	59,12	64,77
Total	100,00	100,00
Densidad específica	1,14	1,14
Viscosidad dinámica a 7,5 por seg, mPa·s	18	19
Viscosidad dinámica a 20 por seg, mPa·s	16	16
Viscosidad dinámica a 100 por seg, mPa·s	13	13

Tabla 30 - Resultados del ensayo con fertilizantes

Fertilizante 8-8-6 más Fe, retención en malla + 50, %	0	0
---	---	---

Ejemplo 13

Empleando los procedimientos indicados en el ejemplo 3 se prepararon concentrados en suspensión de herbicidas y sus mezclas. Los herbicidas abarcan una amplia variedad de químicas, proporcionando todavía sorprendentemente las suspensiones resultantes no solo el mismo modelo de estabilidad y dilución inducida por esfuerzo cortante (tabla 31), sino también la misma compatibilidad con fertilizantes (tabla 32).

Tabla 31

	87	88	89
Metribusin	40		
Flufenacet		40	
Isoxaflutole			46
Borresperse NA	4	4	4
Morwet D425	0,5	0,5	0,5
Glicerina	16	16	16
Cloruro potásico	6	6	6
Oxido de aluminio	0,4	0,4	0,4
Attagel 50	0,2	0,2	0,3
Hi Sil 233	0,4	0,4	1
Antifoam 8830FG	0,3	0,3	0,3
Proxel GXL	0,1	0,1	0,1
Agua	32,1	32,1	25,4
Total	100	100	100
Densidad específica	1,175	1,18	1,23
Viscosidad, en reposo	6800	7000	15800
Viscosidad, en agitación	3000	3000	2200

Tabla 32 - Resultados del ensayo con fertilizantes

Fertilizante 32-0-0, retención en malla + 50, %	0,15	0	0,12
---	------	---	------

Ejemplo 14

Con los mismos procedimientos descritos en el ejemplo 3 se prepararon, por separado, herbicidas sólidos y sus concentrados mezclados en suspensión (SC) y luego se mezclaron adicionalmente con concentrados emulsionables (EC) de otros

herbicidas, para formar suspoemulsiones (SE). Los insecticidas abarcan una amplia variedad de químicas, proporcionando todavía sorprendentemente las suspoemulsiones resultantes el mismo modelo de estabilidad física y dilución inducida por esfuerzo cortante (tabla 33). Todas las muestras mostraron la misma compatibilidad con fertilizantes (tabla 34).

Tabla 33

	90	91	92
Metribusin			20
Isoxaflutole	23		
Flufenacet		20	
Broxynil octanoate	20,8		20,8
Broxynil heptanoate	21,2		21,2
Acetochlor		26,05	
Borresperse NA	2	2	2
Morwet D425	0,25	0,25	0,25
Glicerina	8	8	8
Cloruro potásico	3	3	3
Oxido de aluminio	0,2	0,2	0,2
Attagel 50	0,15	0,1	0,1
Hi Sil 233	0,5	0,2	0,2
Antifoam 8830FG	0,15	0,15	0,15
Proxel GXL	0,05	0,05	0,1
Agua	12,7	16	16
Aromatic A-150	5	20	5
Ca DDBS	0,5	1	0,5
Alcohol etoxilado	2,5	3	2,5
Total	100	100	100
Densidad específica	1,2	1,195	1,3
Viscosidad, en reposo	1550	1255	1340
Viscosidad, en agitación	250	150	310

Tabla 34 - Resultados del ensayo con fertilizantes

Fertilizante 32-0-0, retención en malla + 50, %	0,02	0	0
---	------	---	---

Ejemplo 15

Empleando los mismos procedimientos que en el ejemplo 3 se preparó un concentrado en suspensión (SC) de cyclanilide regulador del crecimiento de las plantas y luego se mezcló adicionalmente con cloruro de mepiquat soluble en agua para formar una mezcla en suspensión-solución. La mezcla líquida resultante mostró de manera sorprendente no solo el mismo modelo de estabilidad y dilución inducida por esfuerzo cortante (tabla 35), sino también la misma compatibilidad con fertilizantes (tabla 36).

Tabla 36

	93
Cyclanilide	30
Borresperse NA	2,5
Morwet D425	0,5
Hi Sil 233	0,2
Attagel 50	0,3
Oxido de aluminio	0,4
Glicerina	10
KCl	3
Agua	43,1
Cloruro de Mepiquat	10
Total	100
Tamaño de partícula, micrómetro	2,50
Densidad específica, g/ml	1,201
Viscosidad, cps, en reposo	160
Viscosidad, cps, en agitación	80

Tabla 36 - Resultados del ensayo con fertilizantes

Fertilizante 3-18-18, retención en malla + 50, %	0,02
Fertilizante 32-0-0, retención en malla + 50, %	0
Fertilizante 10-34-0, retención en malla + 50, %	0

Ejemplo 16

Empleando los mismos procedimientos que en el ejemplo 3 se prepararon concentrados en suspensión (SC) de insecticidas y herbicidas y luego se mezclaron adicionalmente con concentrados emulsionables (EC) de adyuvantes oleosos para formar suspoemulsiones (SE). La suspoemulsión resultante mostró de manera sorprendente el mismo modelo de estabilidad y dilución inducida por esfuerzo cortante (tabla 37). Todas las muestras mostraron la misma compatibilidad con fertilizantes (tabla 38).

Tabla 37

	94	95	96
Imidacloprid 550 SC (Muestra 68)	64		
BYI 8330 260 SC (Muestra 76)		20	
Isoxaflutole 560 SC (Muestra 89)			50
Atlox 4914		4	
Agnique ME -181 U (oleato de metilo)	34,2		45
Atlox 4912	1,8		
Soprophor TS 29			5
Halcomid 810 (caprilato-caprato de metilo)		76	
Total	100	100	100

Tabla 38 - Resultados de los ensayos con fertilizantes

Fertilizante 3-18-18, retención en malla + 50, %	0	0	--
Fertilizante 32-0-0, retención en malla + 50, %	--	--	0,08

REIVINDICACIONES

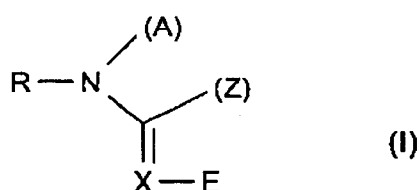
1. - Una composición tixotrópica fluida que comprende:

- (a) un compuesto agroquímicamente activo;
- (b) una sal de lignosulfato metálico;
- (c) una sal soluble en agua de un ácido fuerte; y
- (d) agua;

en donde el compuesto se encuentra en forma de partículas sólidas y/o glóbulos líquidos de un diámetro medio suficientemente pequeño para que puedan dispersarse eficazmente en la composición y en donde la sal de lignosulfato metálico y la sal soluble en agua se combinan en cantidades eficaces para dispersar en agua las partículas y/o glóbulos.

2. - Una composición tixotrópica fluida según la reivindicación 1, en donde el compuesto agroquímicamente activo es un insecticida.

3. - Una composición tixotrópica fluida según la reivindicación 1, en donde el compuesto agroquímicamente activo es un insecticida de fórmula (I)



en donde

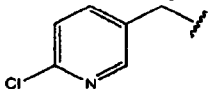
R es hidrógeno, acilo, alquilo, arilo, aralquilo, heteroarilo o heteroarilalquilo;

A es hidrógeno, acilo, alquilo, arilo o un grupo bifuncional que está enlazado a Z;

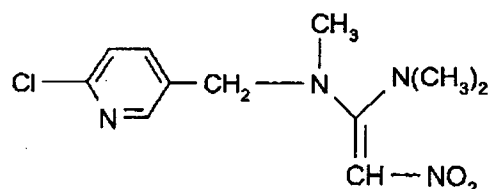
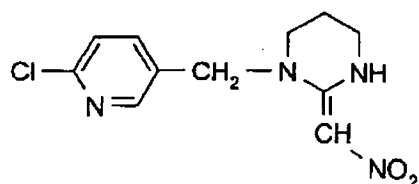
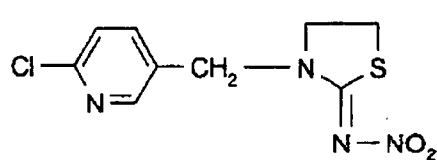
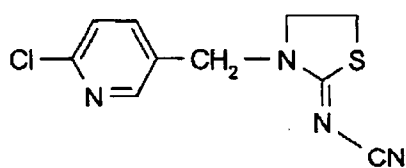
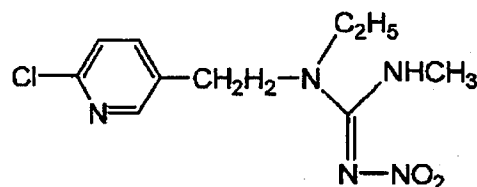
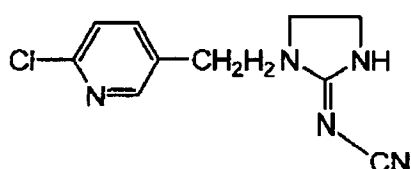
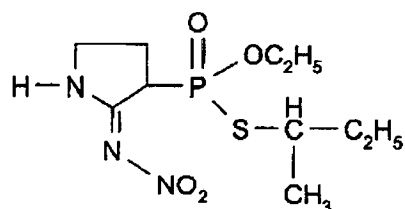
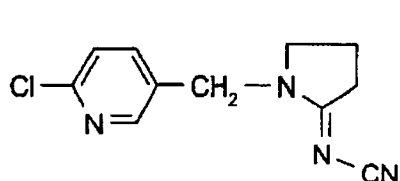
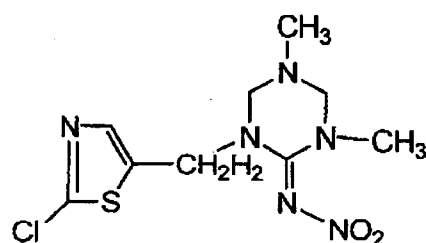
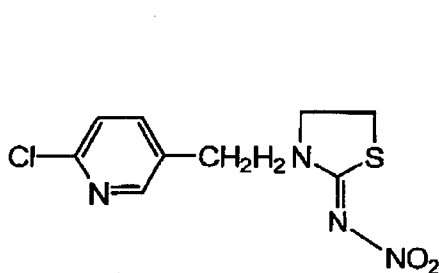
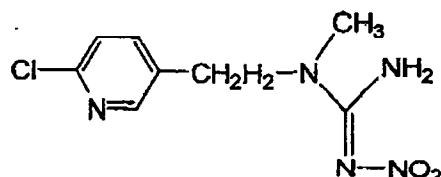
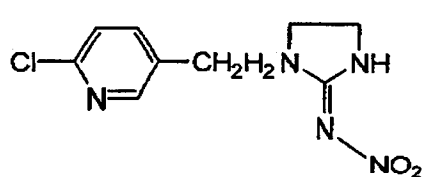
E es NO₂, CN o un grupo haloalquilcarbonilo;

X es -CR'= o =N- en donde R' es hidrógeno o un grupo bifuncional enlazado a Z;

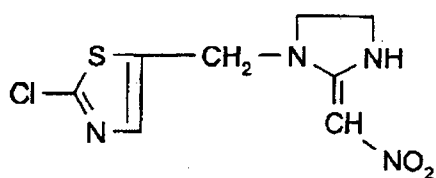
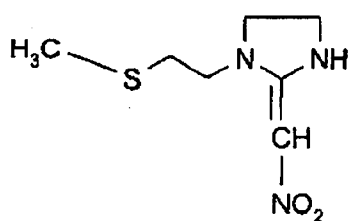
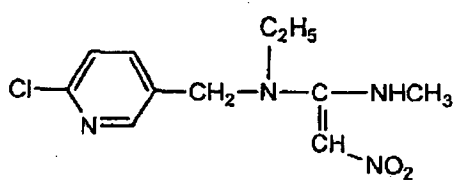
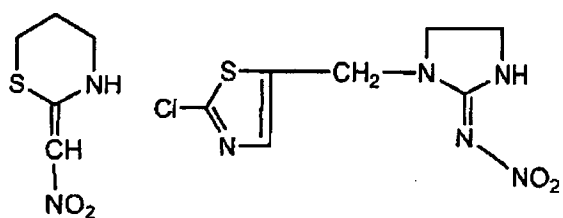
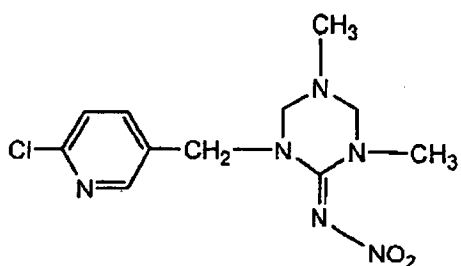
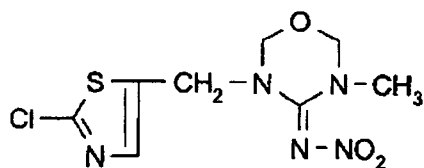
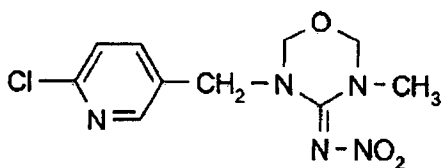
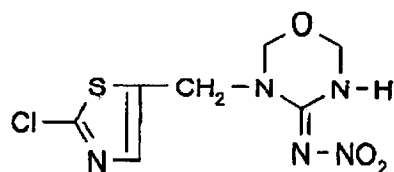
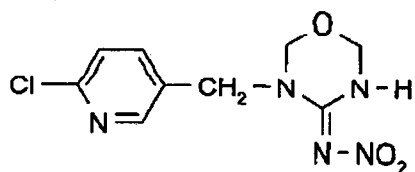
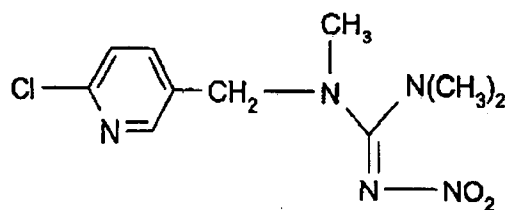
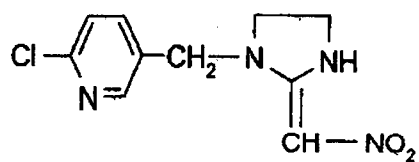
Z es alquilo, -OR'', -SR'' o -NR''R'', o bien Z es un grupo enlazado (i) al radical A o (ii) al radical X o (iii) tanto a A como a X;

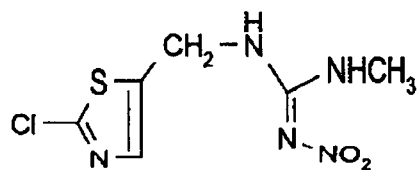
siempre que cuando E sea CN, es preferible que Z no sea metilo y R no sea un radical (6-cloro-3-piridil)metilo ().

4. - Una composición tixotrópica fluida según la reivindicación 1, en donde el compuesto agroquímicamente activo es

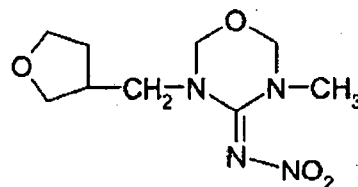
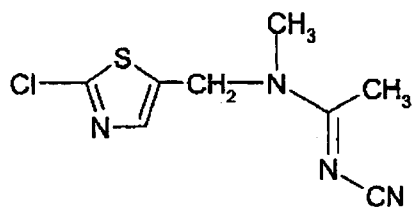
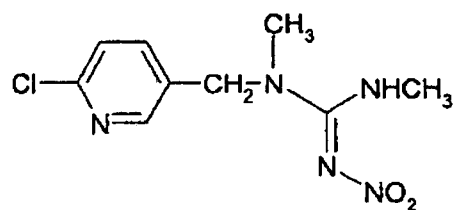
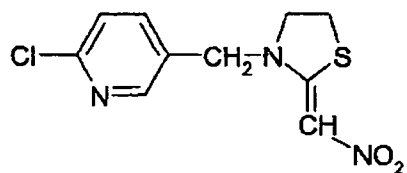
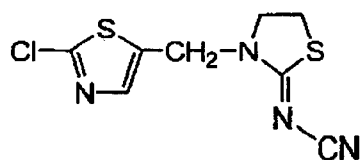
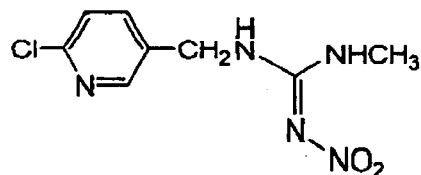
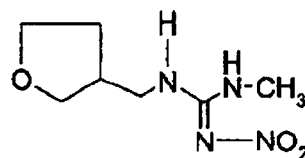


-70-

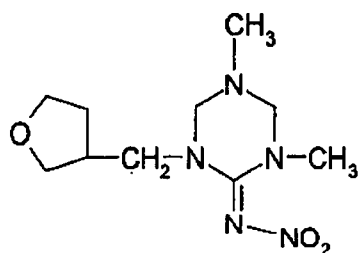




Ti435



or



5. - Una composición tixotrópica fluida según la reivindicación 1, en donde el compuesto agroquímicamente activo es imidacloprid, thiamethoxam, thiacloprid, clothianidin, nitenpyram, nithiazine, o dinotefuran.

6. - Una composición tixotrópica fluida según la reivindicación 1, en donde el compuesto agroquímicamente activo es un herbicida.

7. - Una composición tixotrópica fluida según la reivindicación 1, en donde el compuesto agroquímicamente activo es un fungicida.

8. - Una composición tixotrópica fluida según la reivindicación 1, en donde el compuesto agroquímicamente activo es un regulador del crecimiento de las plantas.

9. - Una composición según la reivindicación 1, en donde la mezcla comprende además (e) un diluyente.

10. - Una composición según la reivindicación 1, en donde la mezcla comprende además (f) un surfactante.

11. - Una composición según la reivindicación 1 que está sustancialmente libre de (f) un surfactante.

12. - Una composición según la reivindicación 1, en donde la mezcla comprende además (g) un lubricante.

13. - Una composición según la reivindicación 1, en donde la mezcla comprende además (h) un adyuvante.

14. - Una composición según la reivindicación 1, en donde la mezcla comprende además (i) un agente antiespumante.

15. - Una composición según la reivindicación 1 que está sustancialmente libre de un agente antiespumante.

16. - Una composición según la reivindicación 1, en donde la mezcla comprende además (j) un biocida.

17. - Una composición según la reivindicación 1, en donde la mezcla comprende además (k) un colorante.

18. - Una composición según la reivindicación 1, en donde el insecticida y la sal de lignosulfato metálico están presentes en una relación de 60:1 a 1:10 aproximadamente.

19. - Una composición según la reivindicación 1, en donde la sal de

lignosulfato metálico y la sal de haluro están presentes en una relación de 2:1 a 1:20 aproximadamente.

20. - Una composición según la reivindicación 2, en donde las partículas tienen un diámetro medio de 2 a 4 micrómetros aproximadamente.

21. - Una composición según la reivindicación 1, en donde la sal de lignosulfato metálico es una sal de lignosulfato de metal alcalino o una sal de lignosulfato de metal alcalinotérreo.

22. - Una composición según la reivindicación 1, en donde la sal soluble en agua de un ácido fuerte es LiCl, NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, FeCl₃, NH₄NO₃, Mg(NO₃)₂, NaNO₃, K₃PO₄, (NH₄)₂SO₄, Na₂SO₄, o ZnSO₄.

23. - Una composición según la reivindicación 3, en donde el diluyente es un alcano polihidroxilado.

24. - Una composición según la reivindicación 3, en donde el diluyente es 1,2,3-propanotriol.

25. - Una composición fertilizante que comprende una mezcla agrícolamente aceptable de una composición según la reivindicación 1 con una composición fertilizante líquida.

26. - Una composición fertilizante que comprende una mezcla agrícolamente aceptable de una composición según la reivindicación 3 con una composición fertilizante líquida.

27. - Una composición según la reivindicación 26, en donde el fertilizante líquido comprende de 1 a 50% en peso aproximadamente de un componente de nitrógeno.

28. - Una composición según la reivindicación 26, en donde el fertilizante líquido comprende de 1 a 50% en peso aproximadamente de un componente de

potasio.

29. - Una composición según la reivindicación 26, en donde el fertilizante líquido comprende de 1 a 50% en peso aproximadamente de un componente de fósforo.

30. - Una composición según la reivindicación 26, en donde el fertilizante es un fertilizante compatible con plantas de maíz y/o semillas de maíz.

31. - Una composición según la reivindicación 26, en donde el fertilizante es un fertilizante compatible con semillas de hierba y/o plantas de hierba.

32. - Un método para controlar insectos que comprende aplicar una composición según la reivindicación 3 a un emplazamiento en donde están o cabe esperar que estén los insectos.

33. - Un método según la reivindicación 32, en donde la composición se mezcla con una composición fertilizante líquida antes de aplicarse a dicho emplazamiento.

34. - Un producto que comprende una composición según la reivindicación 3 y un fertilizante líquido agrícolamente aceptable para su aplicación simultánea, por separado o en secuencia para el control de plagas en un emplazamiento.

RESUMEN

Esta invención se refiere a composiciones compatibles con fertilizantes líquidos y a métodos de uso de las mismas.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2006/002479

146

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C05F7/02 C05B1/00 C05C1/00 C05D1/00 A01N25/04
A01N25/22 A01N25/30 A01P3/00 A01P5/00 A01P7/02
A01P7/04 A01P9/00 A01P13/00 A01P21/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C05B C05C C05D C05F A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 498 231 A (ALBRIGHT & WILSON LIMITED; ALBRIGHT & WILSON UK LIMITED; HUNTSMAN INTE) 12 August 1992 (1992-08-12) the whole document	1-34
X	US 5 226 945 A (FRISCH ET AL) 13 July 1993 (1993-07-13) column 2, line 42 - column 2, line 68 column 4, line 48 - column 5, line 2 examples 5,7; table I examples 6,7; table II claims 1-14	1,6,9, 10,12, 14,16, 21,23,25
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 June 2006

Date of mailing of the international search report

13/06/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Marie, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2006/002479

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97/20462 A (THE UNITED STATES OF AMERICA, REPRESENTED BY THE S; BIOTECHNOLOGY RESE) 12 June 1997 (1997-06-12) examples 1,3,9,12,14 claims 1-24 -----	1,2,6,7, 21,22,25
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199425 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1994-206269 XP002383557 & JP 06 144975 A (ASAHI KAKO KK) 24 May 1994 (1994-05-24) abstract -----	1,6,7, 21,22,25
Y	abstract -----	1-34
Y	WO 95/01944 A (MANNESMANN AG; FUELLING, RAINER; KAEMEREIT, WILHELM) 19 January 1995 (1995-01-19) the whole document -----	1-34
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 200425 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 2004-260130 XP002383558 & JP 2003 321303 A (SUMITOMO CHEM CO LTD) 11 November 2003 (2003-11-11) abstract -----	1-34
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 200425 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 2004-260129 XP002383559 & JP 2003 321302 A (SUMITOMO CHEM CO LTD) 11 November 2003 (2003-11-11) abstract -----	1-34
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199313 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1993-104144 XP002383560 & JP 05 043401 A (NISSAN CHEM IND LTD) 23 February 1993 (1993-02-23) abstract -----	1-34
A	EP 0 702 896 A (HOECHST SCHERING AGREVO GMBH; AVENTIS CROPS SCIENCE GMBH) 27 March 1996 (1996-03-27) the whole document -----	1-34
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2006/002479

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 992 532 A (DIMITRI ET AL) 16 November 1976 (1976-11-16) the whole document -----	1-34
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200328 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 2003-282031 XP002383561 & JP 2002 284602 A (TAKEDA CHEM IND LTD) 3 October 2002 (2002-10-03) abstract -----	1-34

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2006/002479

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0498231	A	12-08-1992	AT 152318 T	15-05-1997
			AU 661835 B2	10-08-1995
			AU 1077492 A	13-08-1992
			BG 61496 B1	31-10-1997
			BR 9200395 A	13-10-1992
			CA 2060476 A1	09-08-1992
			CS 9200354 A3	16-09-1992
			CU 22361 B1	07-03-1995
			DE 69219373 D1	05-06-1997
			DE 69219373 T2	25-09-1997
			DK 498231 T3	03-11-1997
			EG 19577 A	30-09-1995
			ES 2103836 T3	01-10-1997
			FI 920530 A	09-08-1992
			GR 3024218 T3	31-10-1997
			HU 61432 A2	28-01-1993
			IE 920411 A1	12-08-1992
			IL 100757 A	23-07-1996
			JP 3313128 B2	12-08-2002
			JP 4327503 A	17-11-1992
			KR 240291 B1	02-03-2000
			MX 9200546 A1	01-08-1992
			NO 920460 A	10-08-1992
			NZ 241510 A	26-08-1994
			PL 293410 A1	19-10-1992
			RO 110942 B1	30-05-1996
			SG 47549 A1	17-04-1998
			SK 280855 B6	14-08-2000
			TR 28696 A	16-01-1997
			ZA 9200548 A	30-12-1992
US 5226945	A	13-07-1993	AT 140586 T	15-08-1996
			DK 481404 T3	25-11-1996
			EP 0481404 A1	22-04-1992
			ES 2091846 T3	16-11-1996
			JP 4257504 A	11-09-1992
WO 9720462	A	12-06-1997	AU 712537 B2	11-11-1999
			AU 1409697 A	27-06-1997
			CA 2239048 A1	12-06-1997
			EP 0876098 A2	11-11-1998
			US 5750467 A	12-05-1998
JP 6144975	A	24-05-1994	JP 2582328 B2	19-02-1997
WO 9501944	A	19-01-1995	AU 7120194 A	06-02-1995
			DE 4323603 C1	01-09-1994
JP 2003321303	A	11-11-2003	NONE	
JP 2003321302	A	11-11-2003	NONE	
JP 5043401	A	23-02-1993	NONE	
EP 0702896	A	27-03-1996	AT 209436 T	15-12-2001
			CA 2158711 A1	22-03-1996
			DE 4433653 A1	28-03-1996
			DK 702896 T3	11-02-2002

150

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2006/002479

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0702896	A	ES 2164731 T3	01-03-2002
		JP 8175902 A	09-07-1996
		US 5763364 A	09-06-1998
US 3992532	A	16-11-1976	NONE
JP 2002284602	A	03-10-2002	NONE

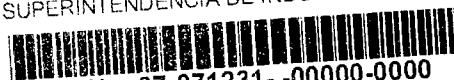
152

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 07 - 53,793
FECHA : JULIO 3 DE 2007

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-071231-00000-0000

Fecha: 2007-07-12 16:54:43
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 NUECREACIONE
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 152

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	55800365	03/07/2007	62,800,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	482,000.00
		TOTAL :	\$ 482,000.00

SON: CUATROCIENTOS OCHENTA Y DOS MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

COLO 15933 841 002 4



No. 07-071231- -00000-0000

Fecha: 2007-07-12 16:54:43 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 152



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE PCT

PATENTE DE INVENCION

☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente ☒
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☒
- ◆ Descripción de la invención ☒
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☒

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

Claudia M. Nueva C.
Firma Responsable

Fecha _____

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia