



Organización y
Digitalización CSA I.M.

09-112329

PATENTE DE
INVENCION



**FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL**

SOLICITUD DE:

1



Patente de Invención



Patente de Modelo de Utilidad



Capítulo I.



Capítulo II.

2

**SOLICITANTE
(71)**

Nombre: UNIQEMA AMERICA LLC.

Dirección: 1209 Orange Street, Wilmington,
New Castle, Delaware 19801, Estados Unidos
de América.

Nacionalidad o domicilio: New Castle,
Delaware, Estados Unidos de América.

Lugar de Constitución: Delaware, Estados
Unidos de América.

Teléfono:

Fax:

E-mail

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐

NIT ☐

C.E. ☐

Otro ☐

Número

3

**REPRESENTANTE
O APODERADO
(74)**

Nombre: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ
D'ALEMAN

Dirección: Carrera 11 No. 86-53, piso 6

Teléfono: 6 181088

Fax: 6350824

E-mail: clarkemodet@clarkemodet.com.co

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒

NIT ☐

C.E. ☐

Otro ☐

Número 41.654.882
TP 20824 CSJ

4

**INVENTOR (ES)
(72)**

Nombre: LINDNER, Gregory, James

Dirección: 18 Hayloft Cirle, Wilmington, Delaware 19808, Estados Unidos.

Nacionalidad o domicilio: Estadounidense

5 **PCT (86)**

Solicitud Internacional No. PCT/US2008/004721 Fecha 11 de abril de 2008

Publicación Internacional No. WO 2008/127661 A1 Fecha 23 de octubre de 2008

6 **TÍTULO (54)**

COMPOSICIONES AGROQUIMICAS.

(Folio 71)

7 **Clasificación Internacional (51)**

A01N 25/00

8 **Prioridad**

(33) País de Origen

Estados Unidos de América

(32) Fecha

12 de abril de 2007

(31) Número de Solicitud

60/907.648

SI



NO

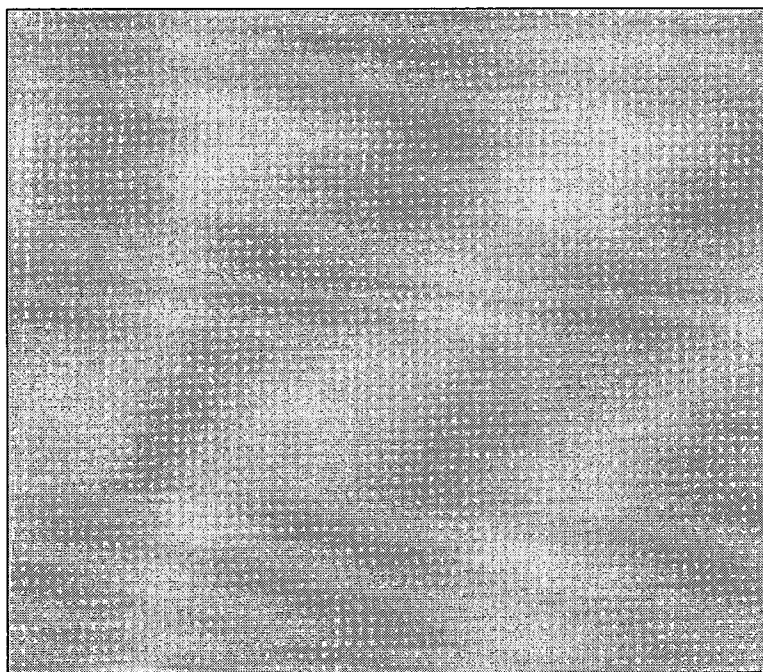


9 **Comprobante de pago No.** 09 - 55.095

Fecha 27 de julio de 2009

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ 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 internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso copia de 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 deposito del material biológico
- ☐ Arte final 12 X 12 .
- ☐ 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.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional
- ☒ Otros *Notificación de un cambio de nombre del titular y también del inventor el domicilio.
 * Opinión escrita.

11 FIGURA CARACTERÍSTICA



12 Solicito la concesión de la patente

NOMBRE : DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

FIRMA: _____

C.C. 41.654.882

T.P. 20824

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 55,095
FECHA : JULIO 27 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-112329-00000-0000

Fecha: 2009-10-09 14:42:36 Dep. 2020 NUECREACIONI
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Follos: 61

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPU PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET Y CO. COLOMB	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	112379363	27/07/2009	95,810,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	540,000.00
	TOTAL :	\$ 540,000.00

SON: QUINIENTOS CUARENTA MIL PESOS



RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

RESUMEN

Composiciones agroquímicas

Formulaciones líquidas homogéneas y estables de concentrados agroquímicos que forman diluciones estables con agua y que comprenden un aceite biológicamente eficaz, agua, un compuesto agroquímico disuelto en el agua para formar un electrolito acuoso concentrado, un surfactante estabilizante, a base de surfactante no iónico o no iónico y aniónico o anfótero, que comprende un surfactante tolerante al electrolito y compatible con el aceite y un surfactante tolerante al electrolito y soluble en agua y, opcionalmente, un componente poliólico, y cuyas formulaciones son útiles como adyuvantes en las mezclas en tanque. Las formulaciones combinan un aceite biológicamente eficaz, por ejemplo un aceite agrícola, con un compuesto agroquímico electrolito, en particular un herbicida no selectivo soluble en agua, tal como glyphosate, o nutrientes electrolitos en particular fertilizantes inorgánicos solubles en agua que proporcionan nutrientes tales como nitrógeno, fósforo, potasio o azufre.

COMPOSICIONES AGROQUIMICAS

Esta invención se refiere a composiciones agroquímicas y, más particularmente, a concentrados homogéneos que forman diluciones estables con agua y que incluyen aceites y electrolitos agroquímicos, tales como electrolitos fertilizantes o electrolitos pesticidas.

Las composiciones agroquímicas pueden aportar nutrientes, reguladores del crecimiento y/o pesticidas, por ejemplo, herbicidas, insecticidas, fungicidas o acaricidas. Para reducir su coste total, en su uso práctico, se añaden adyuvantes de la pulverización a mezclas pulverizables agroquímicas a base de agua. Comercialmente, se utilizan varios adyuvantes de la pulverización para proporcionar efectos tales como control de la espuma, mayor eficacia del compuesto agroquímico y/o modificación de la mezcla pulverizable. Muchos adyuvantes de la pulverización, particularmente en los Estados Unidos, se suministran como líquidos, especialmente concentrados, por ejemplo composiciones de aceite/surfactante auto-emulsionantes, conocidas como concentrados de aceite para cultivos (COCs), o bien como formulaciones surfactantes fácilmente solubles o dispersables en agua, conocidas como surfactantes no iónicos líquidos concentrados (NIS).

Los componentes pulverizables pueden incluir electrolitos, por ejemplo nutrientes para plantas (fertilizantes), electrolitos de productos agroquímicos activos y otros aditivos inorgánicos para mezclas pulverizables. Los nutrientes para plantas se suministran habitualmente como sólidos a granel o como soluciones acuosas densas concentradas, normalmente en o cerca del punto de saturación, conocidas normalmente como Fertilizantes Líquidos (LF). Su alta concentración de electrolito disuelto hace que la combinación de LFs con otros componentes adyuvantes en las soluciones pulverizables de alta concentración sea un reto debido a que la inclusión de LFs puede traducirse en una inestabilidad o incompatibilidad física de la mezcla resultante de pesticida solo o en combinación con productos COC, NIS y LF. Existen muchos procesos complejos que producen dicha incompatibilidad, incluyendo coalescencia, formación de crema, sedimentación, floculación y heterofloculación.

Los COCs contienen habitualmente de 60 a 90% (en volumen) de aceite

agrícola o aceite para cultivos y normalmente incluyen un emulsionante soluble en aceite, generalmente una mezcla de surfactantes aniónicos y/o no iónicos, que permite la auto-emulsificación del aceite tras la dilución en mezclas pulverizables a base de agua, normalmente a una concentración total de surfactante de 1 a 40%, más generalmente de 10 a 17% del COC. Los COCs constituyen una vía eficaz en cuanto al coste para incluir dichos aceites en formulaciones a base de agua, por ejemplo emulsiones, debido a que los mismos se encuentran altamente concentrados, reduciendo así los costes de transporte y los inconvenientes de las formulaciones de concentrados a base de agua, en particular emulsiones, generalmente complejas de desarrollar y producir, reduciéndose también la necesidad de incluir espesantes, conservantes y aditivos anticongelantes (dichas emulsiones pueden soportar el crecimiento microbiano, forman crema, sedimentan o decantan y se deterioran en el transcurso del tiempo, en particular después de la congelación y descongelación).

Recientes desarrollos en cuanto al coste eficaz del COC incluyen el incremento de la concentración total de emulsionante surfactante compatible con el aceite, de 12-17% aproximadamente hace 10 años hasta el 40% aproximadamente en la actualidad, reduciendo la proporción de aplicación en la zona; y/o la selección de tipos de surfactantes específicos, para conseguir un comportamiento mejorado de los COCs con productos pesticidas específicos.

La solicitud PCT publicada WO 95/03881 describe un COC homogéneo estable que contiene aceite, un hidrocarbilo sacárido surfactante y otro surfactante no iónico que emulsiona fácilmente tras la dilución en agua, por ejemplo, en mezclas en tanque, proporcionando un mejor control de las malas hierbas con sales de glyphosate.

La US 5945377 describe composiciones herbicidas acuosas pulverizables para después del brote que incluyen monosacárido, en particular fructosa, para potenciar la actividad herbicida sin reducir la tolerancia de una planta de cultivo al herbicida.

La US 6589913 describe formulaciones de glyphosate que incluyen disolvente lipófilo, nutriente lipófilo para plantas y una base soluble en aceite que

forma un complejo soluble en disolvente lipófilo, favoreciendo el glyphosate el acoplamiento del nutriente lipófilo para plantas y del disolvente lipófilo. Se describen concentraciones relativamente bajas de electrolito acuoso y las sales amínicas solubles en aceite, es decir surfactantes catiónicos, son los únicos surfactantes descritos como aquellos que consiguen la formulación de tales composiciones.

La US 5356861 (también US Re-issue 36149) se refiere a mezclas acuosas homogéneas de sulfato amónico y alquilpolisacárido como el único surfactante en adyuvantes de mezclas en tanque con glyphosate como herbicida particularmente contra malas hierbas de hoja ancha, pero no contempla la inclusión de aceites en la mezcla pulverizable.

La US 6117820 está dirigida a concentrados agroquímicos acuosos que comprenden electrolito agroquímico, por ejemplo sales de glyphosate, fomesafen, glufosinate, paraquat o bentazone; adyuvante alcoxilado; alquilglicósido y co-surfactante, que forma un sistema acuoso estructurado con el alquilglicósido. De nuevo, este documento no contempla la inclusión de aceites en la mezcla pulverizable.

La US 6255253 describe microemulsiones agroquímicas en donde el 80% tiene un tamaño de gotita de 10 a 100 nm, conteniendo: alquil(oligo)glicósido; y una fase oleosa que contiene: disolvente orgánico insoluble en agua; y compuesto agroquímico insoluble en agua.

La WO 04/100661 A describe COCs que incluyen aceite agrícola, sacárido adyuvante y surfactante combinados con agua para proporcionar una composición robusta de una sola fase que permite el suministro de producto adyuvante agrícola líquido altamente concentrado con una concentración total de surfactante similar a la que se utiliza hoy día (alrededor de 10-40% p/p). La inclusión de sacárido mejora el coste eficaz de la formulación adyuvante y permite la aportación de un adyuvante eficaz en términos muy amplios que combina las características preferidas del COC, NIS y tipos más recientes de sacáridos adyuvantes. Como se ha indicado en el estado de la técnica antes mencionado, muchos COCs mejorados, aunque por sí mismos

estables, han tendido a no ser estables cuando se combinan directamente con electrolito altamente concentrado, y dichas formulaciones combinadas en forma de concentrados no han sido descritas ni sugeridas en ninguna parte del estado de la técnica anteriormente citado. Esto ha conducido generalmente a efectuar adiciones separadas de los COCs y componentes electrolitos a formulaciones acuosas pulverizables en las así llamadas mezclas en tanque, por ejemplo, como se ha descrito en WO 04/100661 A. Los electrolitos convenientes incluyen fertilizantes inorgánicos y electrolitos activos, en particular pesticidas. El uso de COCs como aditivos para mezclas en tanque aporta la actividad adyuvante deseada en la pulverización, pero implica la adición de al menos dos componentes separados en la mezcla en tanque. Se ha reconocido que un solo concentrado proporcionaría importantes ventajas al usuario, especialmente al simplificar la constitución de la mezcla pulverizable y reducir al mínimo la incompatibilidad de los productos.

La presente invención está basada en un desarrollo de los concentrados de tipo COC que pueden incluir, de forma estable, concentraciones importantes de electrolito, que son propensos a la manipulación a granel y que todavía se dispersan fácilmente para formar emulsiones tras la dilución con agua y/o con solución de electrolito adicional en una mezcla pulverizable. Propiedades particularmente deseables perseguidas en estos concentrados, incluyen la estabilidad bajo condiciones en frío (0° C), a temperatura ambiente (normalmente alrededor de 20 a 25° C) y a elevada temperatura (por ejemplo, alrededor de 50° C), una baja viscosidad en estado fluido y una fácil emulsificación tras la dilución en agua. Otros atributos deseables incluyen la rápida dispersión tras la dilución en aguas más frías (en o cerca de 4° C) y electrolito predisoluto, una baja tensión superficial de la mezcla pulverizable, una rápida humectación de los sustratos agrícolas y un control de la espuma tanto en el concentrado como tras la dilución a una mezcla pulverizable.

En consecuencia, la presente invención proporciona una formulación de concentrado agroquímico que es un líquido homogéneo estable capaz de formar una dilución estable con agua y que comprende:

- a) al menos un aceite biológicamente eficaz;
- b) agua;
- c) al menos un compuesto agroquímico que se disuelve en el agua para formar un electrolito acuoso concentrado;
- d) una composición surfactante estabilizante, basada en uno o más surfactantes no iónicos o no iónicos y aniónicos o anfóteros, que comprende al menos un surfactante tolerante al electrolito y compatible con el aceite y al menos un surfactante tolerante al electrolito y soluble en agua; y
- e) opcionalmente al menos un componente poliólico.

La invención está dirigida en particular a la provisión de concentrados que incluyen nutriente (fertilizante) para plantas y/o pesticida o, y en especial, materiales herbicidas. Por tanto, la invención incluye:

- i) una formulación de concentrado agroquímico que es un líquido homogéneo estable capaz de formar una dilución estable con agua y que comprende:
 - a) al menos un aceite biológicamente eficaz,
 - b) agua,
 - c) al menos un material nutriente para plantas que se disuelve en el agua para formar un electrolito acuoso concentrado,
 - d) una composición surfactante estabilizante, basada en uno o más surfactantes no iónicos o no iónicos y aniónicos o anfóteros, que comprende al menos un surfactante tolerante al electrolito y compatible con el aceite y al menos un surfactante tolerante al electrolito y soluble en agua; y
 - e) opcionalmente al menos un componente poliólico;

y

- ii) una formulación de concentrado agroquímico que es un líquido homogéneo estable capaz de formar una dilución estable con agua y que comprende:
 - a) al menos un aceite biológicamente eficaz,
 - b) agua,
 - c) al menos un pesticida o herbicida que se disuelve en el agua para formar un electrolito acuoso concentrado,

- d) una composición surfactante estabilizante, basada en uno o más surfactantes no iónicos o no iónicos y aniónicos o anfóteros, que comprende al menos un surfactante tolerante al electrolito y compatible con el aceite y al menos un surfactante tolerante al electrolito y soluble en agua; y
- e) opcionalmente al menos un componente poliólico.

Es conveniente en particular usar proporciones de los componentes de la formulación dentro de intervalos específicos y, por tanto, la presente invención incluye una formulación de concentrado agroquímico que es un líquido homogéneo estable y que es capaz de formar una dilución estable con agua y que comprende:

- a) de 1 a 50% en peso de al menos un aceite biológicamente eficaz;
- b) de 20 a 60% en peso de agua;
- c) de 5 a 50% en peso de al menos un compuesto agroquímico que se disuelve en el agua para formar un electrolito acuoso concentrado;
- d) de 1 a 25% en peso de una composición surfactante estabilizante, basada en uno o más surfactantes no iónicos o no iónicos y aniónicos o anfóteros, que comprende al menos un surfactante tolerante al electrolito y compatible con el aceite y al menos un surfactante tolerante al electrolito y soluble en agua; y
- e) opcionalmente de 1 a 40% en peso de al menos un componente poliólico.

En general, los concentrados de la invención serán diluidos con agua para producir mezclas pulverizables que contienen compuestos agroquímicos. Dichas mezclas pulverizables contendrán uno o más ingredientes pesticidamente activos y/o ingredientes herbicidamente activos y/o nutrientes. Por tanto, la invención incluye un concentrado de la invención que ha sido diluido con agua, en particular de 10 a 10.000, especialmente de 10 a 1.000, partes de agua por parte de concentrado. La invención también incluye un método de preparación de una formulación pulverizable agroquímica que comprende diluir un concentrado de la invención con agua, en particular de 10 a 10.000, especialmente de 10 a 1.000, partes de agua por parte de concentrado. Si se desea, al concentrado se puede añadir, antes de la dilución con agua, más solución de electrolito, por ejemplo como solución concentrada de electrolito, en particular de 1 a 1.000 partes de solución de electrolito

por parte de concentrado. La proporción de dilución total final es habitualmente de 10 a 10.000 partes de agua y solución de electrolito adicional por parte de concentrado.

Las formulaciones (diluidas) se utilizarán en general para tratar cultivos (o tierra en donde han de crecer los cultivos), incluyendo la fertilización de cultivos y la destrucción de malas hierbas o plagas presentes en los cultivos. En consecuencia, la invención incluye el uso de dichas formulaciones (diluidas) para tratar cultivos, incluyendo la fertilización de cultivos y la destrucción de malas hierbas en cultivos o plagas en cultivos, y además proporciona un método de tratamiento de cultivos o del suelo adyacente en donde se cultivan plantas o tratamiento del suelo en donde han de crecer los cultivos, con una formulación pulverizable que es o incluye una formulación de concentrado agroquímico diluido que es un líquido homogéneo estable capaz de formar una dilución estable con agua y que comprende:

- a) al menos un aceite biológicamente eficaz;
- b) agua;
- c) al menos un compuesto agroquímico que se disuelve en el agua para formar un electrolito acuoso concentrado;
- d) una composición surfactante estabilizante, basada en uno o más surfactantes no iónicos o no iónicos y aniónicos o anfóteros, que comprende al menos un surfactante tolerante al electrolito y compatible con el aceite y al menos un surfactante tolerante al electrolito y soluble en agua; y
- e) opcionalmente al menos un componente poliólico.

La invención está dirigida en particular a composiciones de concentrados que son homogéneos y forman diluciones estables con agua. Por el término "homogéneo" se quiere dar a entender que el concentrado permanece visiblemente homogéneo (ópticamente transparente) y estable durante al menos 24 horas, convenientemente durante periodos considerablemente más prolongados, por ejemplo hasta 3 meses, y a veces más prolongados. En este contexto, se considera que el concentrado está libre de componentes en fase dispersa añadidos de forma deliberada, tales como sólidos en partículas o siliconas, por ejemplo, presentes como antiespumantes (que pueden

experimentar inestabilidad de fases inducida por dilución), de manera que los componentes en fase dispersa incluidos de forma deliberada harían probablemente que el concentrado fuese turbio, lechoso u opaco.

En la descripción del concentrado como formador de una dilución estable con agua, se quiere dar a entender que el concentrado forma una solución, microemulsión o emulsión mediante una simple mezcla con el agua de dilución. Cuando el producto tras la dilución es una emulsión (o microemulsión) dichos componentes pueden ser descritos como auto-emulsionantes.

El término "aceite biológicamente eficaz" significa que el aceite por sí mismo presenta efectos biológicos deseados o que el aceite es un vehículo o disolvente para un material con efectos biológicos deseados.

El término "surfactante estabilizante" se refiere a una combinación de al menos un surfactante tolerante al electrolito y compatible con el aceite y al menos un surfactante tolerante al electrolito y soluble en agua, que en combinación estabilizan la combinación del aceite y de la solución de electrolito para proporcionar un concentrado fluido y homogéneo.

El componente de aceite tiene habitualmente un punto de ebullición por encima de alrededor de 200° C a presión atmosférica y un punto de fusión que habitualmente no es mayor de alrededor de 60° C. Puede consistir en o incluir aceite mineral, por ejemplo, petróleo crudo; aceite de silicona; aceite vegetal opcionalmente hidrogenado, tales como aceites de coco, maíz, algodón, linaza, mostaza, Melia indica, niger, oiticica, oliva, palma, pepitas de palma, cacahuete, perilla, amapola, colza, en particular canola, cártamo, sésamo, soja o girasol, opcionalmente hidrogenados; o un aceite de tipo éster. Los aceites de tipo éster adecuados incluyen aceites de semillas metilados o etilados; ésteres de alcoholes C₁ a C₈ con ácidos grasos C₈ a C₂₂, en particular C₁₂ a C₁₈, por ejemplo, ésteres de metilo, etilpropilo y/o 2-etilhexilo de ácidos caprílico; cáprico, láurico, mirístico, palmítico, palmitoleico, esteárico, isoesteárico, oleico, linoleico y/o linolénico, especialmente cuando dichos ésteres tienen un total de no más de 20 átomos de carbono, y más preferentemente ésteres de ácidos grasos C₁₂ a C₁₅, por ejemplo ésteres de metilo, etilo y/o propilo de

ácido láurico; y ésteres de ácidos alifáticos o aromáticos C_1 a C_8 con alcoholes lineales o ramificados C_1 a C_{22} , por ejemplo acetato de isodecilo o isotridecilo y/o benzoato de isopropilo o 2-etilhexilo.

Generalmente, el aceite constituirá de 0,5 a 50, más normalmente de 5 a 40, en particular de 10 a 35% en peso de la composición total del concentrado.

El surfactante estabilizante es una combinación de un componente de surfactante tolerante al electrolito y compatible con el aceite y un componente de surfactante tolerante al electrolito y soluble en agua que estabiliza la combinación del aceite y de la solución de electrolito para proporcionar un concentrado homogéneo. Convenientemente, la combinación surfactante estabilizante es por si misma tolerante al electrolito y a esto puede contribuir (véase más adelante) el uso de uno o más surfactantes no iónicos hidroxílicos solubles en aceite como o en el componente o componentes surfactantes compatibles.

En particular es conveniente que:

- a) el componente de surfactante tolerante al electrolito y compatible con aceite sea uno que estabilizará una emulsión de la solución de electrolito en el aceite biológicamente eficaz (sin requerir más surfactante) para formar una emulsión de agua-en-aceite; y
- b) el componente de surfactante soluble en agua es por sí mismo soluble en la solución de electrolito y convenientemente estabilizará una emulsión de aceite biológicamente eficaz en la solución de electrolito (sin requerir más surfactante), en particular de manera que la fase acuosa forma una emulsión de aceite-en-agua cuando se mezcla con la fase oleosa que incluye el surfactante tolerante al electrolito y compatible con el aceite (véase más abajo respecto a los métodos de mezcla).

Otras proporciones de los componentes surfactantes se encuentran convenientemente dentro de los siguientes intervalos:

- c) la proporción del surfactante compatible con el aceite [(a) anterior] es de 0,1 a 5, convenientemente de 0,2 a 2, más deseablemente de 0,3 a una parte en peso (pep) de surfactante por pep del aceite biológicamente eficaz; y

- d) la proporción del surfactante soluble en agua [(b) anterior] es de 0,1 a 10, convenientemente de 0,5 a 5, más deseablemente de 1 a 3 pep por pep del surfactante compatible con el aceite [(a) anterior].

El componente surfactante compatible con el aceite consiste en uno o más surfactantes que son solubles o dispersables de forma estable en el aceite a una concentración que proporciona una actividad surfactante eficaz para estabilizar una emulsión de una solución acuosa del electrolito en el aceite. Normalmente, el componente surfactante compatible con el aceite es o incluye un surfactante no iónico, en particular un surfactante hidroxílico, es decir, retiene uno o más grupos hidroxilo libres, ya que esto mejora la tolerancia al electrolito, y es o bien un líquido que es directamente miscible en el aceite, o bien es un sólido o semisólido que es soluble en el aceite. Surfactantes solubles en el aceite adecuados para utilizarse como o en el componente surfactante compatible con el aceite incluyen surfactantes no iónicos tales como ésteres parciales de polioles, en particular ésteres de sorbitán (parciales), ésteres parciales de glicerol y poliglicerol y monoésteres de propilenglicol y ácidos grasos; alcanolamidas surfactantes; alquilaminas grasas alcoxiladas; y surfactantes aniónicos en la forma ácida, tales como alquilsulfonatos, alquilbencenosulfonatos, ácidos grasos, y alquifosfatos y eterfosfatos en la forma ácida o parcialmente neutralizada (generalmente a un pH acuoso menor de 5). Entre estos:

los surfactantes de ésteres de sorbitán son habitualmente ésteres de sorbitán y ácidos grasos C_8 a C_{22} que comprenden normalmente mezclas de los diversos ésteres de ácidos grasos y sorbitán. Los ésteres parciales, en especial (particularmente) los monoésteres, que retienen grupos hidroxilo libres, mejorando así la compatibilidad con el electrolito acuoso, resultan particularmente útiles, por ejemplo, monolaurato, sesquioleato, monoisoestearato, monoestearato y monolaurato de sorbitán.

los surfactantes de ésteres parciales de glicerol (glicéridos parciales) son mono- y/o di-ésteres de glicerol con habitualmente ácidos grasos C_8 a C_{22} . Son particularmente útiles los mono-ésteres de glicéridos que retienen grupos

hidroxilo libres mejorando así la compatibilidad con electrolitos acuosos. Los glicéridos parciales son disponibles generalmente como mezclas de ésteres que corresponden, en promedio, al contenido nominal en ésteres. Ejemplos incluyen monooleato, monomiristato, monoisoestearato, monoestearato, monolaurato de glicerol y mono- y di-glicéridos mixtos de grasas o aceites, incluyendo aceites de coco, maíz, manteca, colza, en particular canola, palma, pepitas de palma, soja, girasol y sebo.

los ésteres parciales de poliglicerol son mono-, di-, tri- y oligoésteres de poliglicerol, conteniendo generalmente un promedio de 2 a 10 unidades de glicerina, con habitualmente ácidos grasos C_8 a C_{22} , comúnmente ácidos grasos fraccionados y/o destilados con poliglicerol. Los ésteres parciales de poliglicerol retienen los grupos hidroxilo libres mejorando así la compatibilidad con el electrolito acuoso. Ejemplos incluyen caprato, caprilato, laurato, miristato, palmitato, oleato, linoleato, estearato e isoestearato de poliglicerol.

los monoésteres de propilenglicol y ácidos grasos son habitualmente con ácidos grasos C_8 a C_{22} , generalmente ácidos grasos C_8 a C_{22} , comúnmente ácidos grasos fraccionados y/o destilados, y retienen un grupo hidroxilo libre para mejorar así la compatibilidad con el electrolito acuoso. Ejemplos incluyen monocaprilato, monocaprato, monolaurato, monomiristato, monopalmitato, monooleato y monoestearato de propilenglicol.

los surfactantes de alcanolamidas son alcanolamidas, en especial dialcanolamidas de ácidos grasos particularmente C_8 a C_{18} , generalmente fraccionados y/o destilados. Ejemplos incluyen mono- y di-etanolamidas de ácidos grasos cáprico/caprílico, láurico, oleico, linoleico, coco y soja.

surfactantes aniónicos en la forma ácido tales como:

alquilbencenosulfonatos - normalmente monoalquil(C_8 a C_{18})bencenosulfonatos.

Ejemplos incluyen dodecil(lineal o ramificado)benceno, alquil(C_{11} a C_{13})benceno, ácidos alfa-olefinsulfónicos y ácidos olefin(C_{14} - C_{16})sulfónicos.

alquil- y alquiléter-fosfatos en la forma ácido o parcialmente neutralizados, generalmente como mono- y diéster-fosfatos mixtos - la forma ácido de alcohol

C₁₂ a C₁₈ fosfatado y 2 a 12 moles de alcoxilatos, en particular etoxilatos. Ejemplos incluyen alquil(C₉ a C₁₁), alquil(C₁₂ a C₁₅), alquil(C₁₂ a C₁₅)éter, cetil, cetiléter, lauril, lauriléter, isodeciléter, isotrideciléter, (C₁₂ a C₁₆)éter, nonilfeniléter y oleiléter-fosfatos. A valores pH que oscilan normalmente entre 5 y 14, los monoésteres de alquileterfosfatos pueden llegar a ionizarse y a ser solubles en agua y, bajo estas condiciones, se pueden emplear como surfactantes o co-surfactantes solubles en agua (véase más adelante).

ácidos grasos - habitualmente ácidos monocarboxílicos C₈ a C₂₂ cuando están presentes a valores pH neutros a ácidos (cuando se ionizan a un pH relativamente alcalino de 8 a 12, también se pueden emplear ácidos grasos C₈ a C₁₂ como surfactantes o co-surfactantes solubles en agua), aunque se deben tomar las debidas precauciones debido a que los ácidos grasos pueden precipitar (como sales insolubles en agua) mediante iones de metales alcalinotérreos, en particular Ca²⁺, tal como en agua dura. Ejemplos incluyen ácidos caprílico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico, palmitoleico, esteárico, isoesteárico, oleico, linoleico, linolénico, docosanoico, behénico, eicosanoico y araquidónico. También son útiles los ácidos grasos separados y/o fraccionados o destilados de grasas y aceites de origen natural y ejemplos de estos incluyen ácidos grasos derivados de coco, palma, pepitas de palma, colza, en particular canola, soja y maíz, sebo y manteca.

El surfactante compatible con el aceite se puede emplear en combinación con co-surfactantes tales como alcoholes grasos, por ejemplo C₈ a C₂₂.

El surfactante tolerante al electrolito y soluble en agua es un surfactante que es soluble en la solución de electrolito a una temperatura de 20 a 25° C y que convenientemente estabilizará una emulsión del aceite biológicamente eficaz en la solución de electrolito en combinación con el componente surfactante compatible con el aceite antes mencionado - a veces incluso por sí mismo, normalmente dentro de un pH diana o un sub-intervalo del orden general de 2 a 12, normalmente de 3 a 11 y más generalmente de 4 a 10. Normalmente, las combinaciones de surfactantes empleadas en la invención mostrarán dicha estabilidad en el intervalo de pH 5 a 9.

Convenientemente, el surfactante soluble en agua es soluble (y de superficie activa) en una solución acuosa saturada o casi saturada del electrolito agroquímico en el intervalo de temperatura de 5 a 30° C, más deseablemente de 0 a 50° C. Los surfactantes adecuados pueden ser surfactantes no iónicos o iónicos, en particular aniónicos o anfóteros. Aunque los surfactantes catiónicos solubles en agua podrían proporcionar algunos de los efectos técnicos deseados, los mismos presentan propiedades toxicológicas e indeseables con respecto al medio ambiente y pueden contribuir a problemas de compatibilidad en las mezclas en tanque, particularmente en las mezclas en tanque complejas y, de este modo, no son deseables, y convenientemente están ausentes.

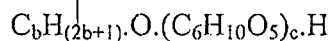
Entre los surfactantes no iónicos son eficaces aquellos que incluyen grupos hidroxilo libres, normalmente a base de sacáridos, tal como azúcar, en particular glucosa, por ejemplo hidrocarbílpolisacáridos y derivados de poliglicerol y sorbitol solubles en agua, por ejemplo, ésteres de sorbitol o poliglicerol y ácidos grasos que tienen al menos un grupo OH libre por cada dos átomos de carbono de la cadena hidrófoba funcional. Entre los surfactantes aniónicos, son especialmente eficaces los alquiléterfosfatos de alto contenido en monoéster de longitud de cadena corta a media, así como dicarboxietilesteárilulfosuccinamato tetrasódico y alquildifenilóxido disulfonatos en donde existe una densidad de carga molar potencial mayor de 1 en función del pH del producto formulado. Entre los surfactantes anfóteros, son deseables los alquiliminodipropionatos y anfopropionatos.

Ejemplos típicos de surfactantes solubles en agua son:

Hidrocarbílpolisacáridos (conocidos tradicionalmente como hidrocarbíl "polisacáridos" incluso cuando la mitad "polisacárido" contiene pocas o incluso solo una unidad sacárido - los mismos son designados de manera más sistemática como hidrocarbíl "oligosacáridos") son habitualmente mezclas de compuestos con unidades de mono-, di- y unidades superiores oligo-/polisacárido; y convenientemente son alquilpolisacáridos, en especial alquilpoliglicósidos. La entidad solicitante utiliza particularmente compuestos de fórmula (y mezclas): R^1OG_n en donde R^1 es hidrocarbilo; G es un residuo

sacárido; y a es (en valor promedio) al menos 1. Convenientemente, R^1 , opcionalmente sustituido, es alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo, aralquilo o alquienilo, con preferencia alquilo, y contiene adecuadamente de 4 a 22, más normalmente hasta 18, en especial de 6 a 18 y particularmente de 8 a 12, átomos de carbono. R^1 puede consistir en grupos alquilo mixtos que contienen, en promedio, de 8 a 14 átomos de carbono. El residuo sacárido G se puede derivar de uno o más de fructosa, glucosa, manosa, galactosa, telosa, gulosa, alosa, astrosa, iodosa, arabinosa, xilosa, lixosa y ribosa o de mezclas de los anteriores. El grupo G se deriva particularmente de unidades glucosa y los compuestos son entonces glucósidos. Si se deriva de sucrosa, los grupos comprenderán residuos fructosa y glucosa. El valor de a es el grado de polimerización y habitualmente será de al menos 1,1, convenientemente al menos 1,2 y en particular al menos 1,3, pero habitualmente no será mayor de 8, en particular no mayor de 4, por ejemplo no mayor de 2. Cuando el glicósido es un alquilglucósido, el valor de a es convenientemente de 1 a 2.

Alquilpoliglucósidos particularmente útiles son aquellos de fórmula:



en donde B es de 8 a 14, en particular de 8 a 12 y especialmente de 9 a 10, y c es (en valor promedio) de 1 a 2, normalmente al menos 1,3 y no mayor de 1,9. Un material particularmente útil es aquel en donde b es de 8 a 11 con un valor promedio de 9 a 10 y c es de 1,35 a 1,85.

Los hidrocarbilsacáridos surfactantes son materiales comercialmente disponibles bajo los nombres registrados Atplus 452 y Atplus 438 (de Uniqema) o Triton BG 10 (de Dow Chemicals) o Agrimul PG 2067 y Agrimul PG 2069 (Cognis), y pueden ser empleados de manera satisfactoria.

Cuando está presente, la proporción de alquilpolisacáridos en las formulaciones de concentrados de la invención son habitualmente de 1 a 10, de manera conveniente de 2 a 35, en particular de 5 a 25% en peso. Como más abajo se describe con mayor detalle, también se pueden incluir otros surfactantes en las composiciones de concentrados y la cantidad total de surfactante es

habitualmente de 5 a 40, convenientemente de 10 a 35, en particular de 10 a 25% en peso de surfactante total.

Surfactantes solubles en aceite adecuados para utilizarse con hidrocarbilo, en particular alquilo, poliglicósidos incluyen ésteres de sorbitán; ésteres de propilenglicol y ácidos grasos; ésteres de poliglicerol y ácidos grasos; alcanolamidas grasas; mono- y diésteres mixtos de alquileterfosfatos, alquilbencenosulfonatos; ácidos grasos; y mezclas de los anteriores.

Surfactantes aniónicos:

surfactantes de alquileterfosfato normalmente de fórmula:



en donde R^2 es un grupo alquilo C_8 a C_{18} ; OA^2 es un grupo oxialquilo, en particular oxietileno; d es (en valor promedio) de 2 a 15; e es (en valor promedio) de alrededor de 1; y M es H, un metal alcalino, tal como sodio o potasio, o un grupo alquilo C_1 a C_3 o hidroxialquilo C_2 a C_3 , amina mono-, di- o trisustituida o amonio. Puede ser necesario que cualquier eterfosfato con niveles relativamente bajos de alcoxilación, tenga que mantenerse en condiciones relativamente alcalinas con el fin de mantener su solubilidad en agua (véase los comentarios anteriores respecto a dichos materiales que son surfactantes solubles en aceite a valores pH relativamente ácidos).

Cuando está presente, la proporción de alquilo o alquileterfosfato en las formulaciones de concentrados de la invención, es normalmente de 1 a 40, convenientemente de 2 a 35, en particular de 5 a 25% en peso.

Los surfactantes solubles en aceite adecuados para utilizarse con alquilo o alquileterfosfatos parcial o totalmente neutralizados, incluyen ésteres de sorbitán, ésteres de poliglicerol y ácidos grasos, ésteres de propilenglicol y ácidos grasos, alcanolamidas grasas, alquilaminas grasas alcoxiladas, alquilbencenosulfonatos, ácidos grasos y mezclas de los anteriores.

Surfactantes de alquildicarboxietilsulfosuccinamato de fórmula (que será aportada), en particular dicarboxietilestearyl sulfosuccinamato tetrasódico, por ejemplo disponible como Monawet SNO-35. Surfactantes solubles en aceite adecuados

para utilizarse con alquildicarboxietilsulfosuccinamatos incluyen ésteres de sorbitán, ésteres de poliglicerol y ácidos grasos, ésteres de propilenglicol y ácidos grasos, ácidos grasos y mezclas de los anteriores.

Surfactantes de acilsarcosinatos de fórmula (a aportar), en particular cocoilsarcosinato, por ejemplo disponible como Crodasinic de Croda. Surfactantes solubles en aceite adecuados para utilizarse como alquildicarboxietilsulfosuccinamatos incluyen ésteres de sorbitán, ésteres de poliglicerol y ácidos grasos, ésteres de propilenglicol y ácidos grasos, ácidos grasos y mezclas de los anteriores.

Alquildifenilétersulfonatos, en particular óxido de difenilo (C_{10} a C_{18}), en especial C_{12} aproximadamente (difeniléter)sulfonatos, en especial bis-sulfonatos, es decir con un grupo sulfonato en cada anillo fenilo, particularmente dodecildifenilóxido bis-sulfonato, por ejemplo disponible como Dowfax 2A1. Surfactantes solubles en aceite adecuados para utilizarse con alquildifenilétersulfonatos incluyen ésteres de sorbitán, ésteres de poliglicerol y ácidos grasos, ésteres de propilenglicol y ácidos grasos, ácidos grasos y mezclas de los anteriores.

Surfactantes anfóteros - son (en el presente contexto) surfactantes iónicos que contienen una cadena hidrocarbilo C_4 a C_{22} lineal o ramificada, saturada o insaturada, enlazada covalentemente a (i) por lo menos un átomo de nitrógeno primario, secundario o terciario que tiene un par de electrones libres (sin enlazar) capaces de ser protonados para proporcionar una carga positiva neta en dicho nitrógeno, y (ii) al menos un grupo funcional aniónico. Los surfactantes anfóteros son neutros en su punto isoeléctrico y tienen una carga positiva neta a valores pH más bajos y/o una carga negativa neta a valores pH más altos. Entre dichos surfactantes se encuentran los aductos de alquil(C_8 a C_{18})aminas primarias y ácidos insaturados y que habitualmente se describen como alquilamino mono- o alquilimino- di-ácidos tales como alquil(C_8 a C_{10})-, 2-etilhexilo-, lauril-, alquil(sebo)-, alquil(soja)- o alquil(coco)-aminomono- o iminodi-propionatos. Los aductos de ácidos grasos C_5 a C_{22} y aminoetiletanolamina (AEEA) (hidroxietilalquilimidazolinás) y ácidos

insaturados, como tales surfactantes, se describen generalmente como alquil, particularmente hidroxialquil-anfoácidos tales como hidroxietilalquil(C₄ a C₈)-, hidroxietilalquil(C₇ a C₉)-, hidroxietil laur-, e hidroxietilcoco-anfomono- y anfodi-propionatos.

Cuando esté presente, la proporción de surfactante anfótero en las formulaciones de concentrados de la invención son habitualmente de 1 a 40, convenientemente de 2 a 35, en particular de 5 a 25% en peso.

Surfactantes solubles en aceite adecuados para emplearse en combinación con surfactantes anfóteros incluyen mono- y di-ésteres mixtos de alquileterfosfatos, ésteres de sorbitán, glicéridos parciales de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos y poliglicerol, ésteres de propilenglicol y ácidos grasos, alcanolamidas grasas, alquilaminas grasas alcoxiladas, alquilbencenosulfonatos, ácidos grasos y mezclas de los anteriores.

En la práctica, los surfactantes de alquileterfosfato se encuentran disponibles comercialmente en general como mezclas de mono- y di-ésteres de alquileterfosfatos. Esto abre la posibilidad de controlar el pH de manera que el mono-fosfato es ionizado, pero el di-fosfato permanece sin ionizar en la forma ácido. Dicha combinación puede ser eficaz para proporcionar los surfactantes solubles tanto en aceite como en agua, como los utilizados en esta invención.

El surfactante compatible con el electrolito y soluble en agua se puede emplear en combinación con surfactantes hidrotropantes tales como mono- y dialquil(C₁ a C₄)bencenosulfonatos de sodio, potasio y amonio, mono- y di-(2-butoxiethoxietil)fosfatos o alquil graso (C₄ a C₁₀)carboxilatos.

Se pueden incluir uno o más surfactantes adicionales, en particular surfactantes no iónicos o surfactantes aniónicos, para obtener propiedades deseadas en la composición final o en la formulación pulverizable tras la dilución, por ejemplo humectación, resistencia al espumado, etc (como es lógico siempre que los mismos no causen inestabilidad en el concentrado).

La cantidad total de surfactante en el concentrado es habitualmente de 2,5 a 25% en peso de surfactante total basado en la formulación total. Puede resultar más

útil desde el punto de vista práctico considerar la concentración total de surfactante en relación a la proporción de aceite en la formulación, de manera que en el extremo inferior general de la concentración total de aceite de alrededor de 1%, la proporción de surfactante será normalmente de alrededor de 2,5 partes en peso (pep) de surfactante a 1 pep de aceite, y en el extremo superior general de la concentración de aceite de 40 a 50%, la proporción de surfactante será normalmente de alrededor de 1 pep de surfactante a 2 pep de aceite.

Se incluye agua en la composición del concentrado para disolver el producto agroquímico electrolito (fertilizante y/o pesticida) y el componente de poliol o sacárido (cuando esté presente), y puede ayudar a la solubilización del surfactante estabilizante, en particular al componente soluble en agua. La cantidad de agua empleada es suficiente para disolver estos componentes, pero de manera conveniente es lo suficientemente baja para que la composición permanezca homogénea durante al menos 24 horas después de haber sido preparada.

Teniendo en cuenta estas normas generales, se ha comprobado que es conveniente emplear en la práctica la menor cantidad posible de agua (incluyendo el agua que es suministrada a la formulación como disolvente o vehículo para otros componentes), limitada en general a la cantidad requerida para disolver (y retener en solución) el compuesto agroquímico electrolito de un lado a otro del intervalo deseado de temperaturas. En general, la cantidad total de agua presente es normalmente no mayor de 60%, en particular no mayor de 45% y convenientemente de 15 a 35% en peso de la formulación total. Las cantidades menores de alrededor de 15% reducen la capacidad de contener una cantidad eficaz del compuesto agroquímico electrolito soluble en agua. Las proporciones de agua más elevadas (relativamente) serán en general adecuadas para incorporar materiales fertilizantes sólidos tales como sulfato amónico, urea, nitrato amónico o fosfato amónico.

Los componentes y sus proporciones se eligen preferentemente de manera que cuando cualquiera de los componentes son de fácil disponibilidad (solo) como soluciones acuosas, tal como jarabe de maíz de alto contenido en fructosa (HFCS) (véase la exposición sobre polioles más abajo), la composición proporcionada

mediante la mezcla de los componentes de la composición es estable, independientemente del agua que se introduzca con ello. El concentrado será normalmente una solución del aceite en el agua, actuando la combinación surfactante para solubilizar el aceite, o como una emulsión coloidal de aceite-en-agua o una microemulsión en donde el aceite está disperso como gotitas muy finas, de manera que la composición es clara o transparente.

El compuesto agroquímico electrolito es generalmente cualquiera o ambos de un fertilizante, en particular un fertilizante inorgánico soluble en agua, o un pesticida iónico soluble en agua (pesticida electrolito), normalmente un herbicida, y muy comúnmente un herbicida de aplicación foliar (después del brote) cuando esté presente. Generalmente, la concentración de electrolito en la composición del concentrado es de 1 a 50%, más normalmente de 5 a 40%, en particular de 10 a 30% en peso de la composición total.

Entre los fertilizantes solubles en agua que, para soluciones de electrolito en agua, se encuentran los fertilizantes inorgánicos comunes solubles en agua que aportan nutrientes tales como nitrógeno, fósforo, potasio o azufre. Ejemplos de dichos fertilizantes incluyen:

para nitrógeno como nutriente:

nitratos y/o sales amónicas tales como nitrato amónico, nitrato de calcio-amonio (en forma sólida: $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]_5 \cdot \text{NH}_4(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), sulfato nitrato amónico, fosfatos amónicos, en particular monofosfato amónico ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), difosfato amónico ($[\text{NH}_4]_2\text{HPO}_4$) y polifosfato amónico, sulfato amónico y el nitrato cálcico menos comúnmente utilizado, nitrato sódico, nitrato potásico y cloruro amónico;

para potasio como nutriente:

cloruro potásico, sulfato potásico, por ejemplo como el sulfato mixto con magnesio ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$), fosfatos potásicos, en particular dihidrogenofosfato potásico (KH_2PO_4) y polifosfato potásico (representado normalmente por la fórmula $(\text{KPO}_2)_x$) y nitrato potásico menos comúnmente utilizado;

para fósforo como nutriente:

se pueden emplear formas ácidas de fósforo tales como ácidos fosfórico, pirofosfórico o polifosfórico, pero no son particularmente preferidas debido a su acidez y corrosividad, y normalmente se preferirán las formas de sales tales como fosfatos amónicos, en particular monofosfato amónico, difosfato amónico y polifosfato amónico, fosfatos potásicos, en particular dihidrogenofosfato potásico y polifosfato potásico;

para azufre como nutriente:

sulfato amónico y sulfato potásico, por ejemplo, el sulfato mixto con magnesio.

También se pueden incluir en las composiciones otros compuestos solubles en agua que contienen nutrientes (identificados normalmente como "micronutrientes"), por ejemplo, para proporcionar cantidades menores o de traza de nutrientes en la formulación.

Cuando esté presente, el fertilizante se incluye habitualmente como una solución acuosa concentrada, por ejemplo, que contiene una concentración de 10 a 90, en particular 10 a 40% en peso, y la proporción de fertilizante anhidro en la formulación total del concentrado es normalmente de 5 a 40, más generalmente de 10 a 35, en particular de 15 a 30% en peso basado en el concentrado.

Los pesticidas iónicos solubles en agua incluyen particularmente herbicidas no selectivos solubles en agua tales como glyphosate, gluphosinate y los tipos paraquat y diquat. Los herbicidas de tipo glyphosilate de amplio espectro, bien conocidos y ampliamente utilizados, son compuestos de N-fosfono-metil-N-carboxialquilo, en particular N-fosfonometilglicinas, normalmente como una sal soluble en agua agroquímicamente aceptable, generalmente sales de metales alcalinos, por ejemplo sodio o potasio, o de aminas, por ejemplo isopropilamina, o trimesium. Los herbicidas de tipo gluphosinate son fosfinilaminoácidos tal como Glufosinate [ácido 2-amino-4-(hidroximetilfosfinil)butanoico], en particular como la sal amónica. Para los herbicidas de los tipos glyphosilate y gluphosinate el componente activo principal está presente en solución acuosa como un anión (o en general como un zwitterion cargado negativamente). Los herbicidas de los tipos paraquat y diquat son compuestos de bipyridinio, en particular Paraquat [1,1'-dimetil-

4,4'-bipiridinio] y Diquat [1,1'-dimetil-2,2'-bipiridinio]. Este tipo de compuesto está presente en solución acuosa como una especie de catión amonio.

Cuando esté presente, el pesticida electrolito se incluye normalmente en las composiciones de concentrados en una cantidad de 1 a 50%, más normalmente de 5 a 40%, en particular de 5 a 35% en peso basado en el concentrado.

En general, la concentración del compuesto agroquímico electrolito soluble en agua será generalmente de al menos 5% para materiales que son menos solubles en agua, tal como fosfato triamónico, y de hasta 50% en peso para materiales más solubles en agua, por ejemplo, urea y/o nitrato amónico. Generalmente, la concentración estará próxima a la saturación dado que ello proporciona la concentración más alta de este material en la formulación del concentrado. La concentración de saturación (normalmente entre 0 y 50° C) en combinación con la cantidad de agua incluida en la formulación, determina la cantidad de compuesto agroquímico electrolito soluble en agua. En general, resulta particularmente útil preparar los concentrados usando soluciones acuosas (premezcladas) de los compuestos agroquímicos electrolitos solubles en agua tan cerca como resulte prácticamente posible a su concentración de saturación a 20° C aproximadamente.

El concentrado incluye además convenientemente un componente de poliol para mejorar la viscosidad en estado fluido, la compatibilidad, la fácil dispersión en mezclas pulverizables y la estabilidad del concentrado. El componente poliólico es un material no surfactante que tiene múltiples grupos OH libres y normalmente se proporcionará en la formulación como un componente líquido incluido convenientemente mediante mezcla del mismo con la solución de electrolito para formar una premezcla estable.

El poliol puede ser un material polihidroxi simple, tal como un glicol, por ejemplo etilenglicol o propilenglicol, glicerol, poliglicerol o polioles tales como sorbitol, pentaeritritol, trimetiloletano o trimetilolpropano. Cuando el poliol es un líquido, por ejemplo etilenglicol o propilenglicol, glicerol o poliglicerol, se puede emplear como un material neto, y cuando el poliol es sólido se utilizará normalmente como una solución en agua o en un disolvente orgánico adecuado tal como un glicol,

por ejemplo, etilenglicol o propilenglicol o glicerina. Cuando los polioles se emplean como soluciones acuosas u orgánicas, las soluciones tendrán habitualmente una concentración de poliol de 50 a 95% en peso.

Cuando se utilice, el poliol estará presente normalmente en una cantidad de 1 a 25, más generalmente de 2 a 15 y en particular de 3 a 10% en peso de la formulación del concentrado.

Además de polioles simples, se pueden emplear sacáridos y, debido a que los sacáridos son en general sólidos, los mismos se emplearán normalmente como soluciones. El sacárido puede ser un monosacárido, oligosacárido o un polisacárido o una mezcla de los mismos y los sacáridos pueden ser lineales, ramificados o cíclicos. También son útiles los sacáridos funcionales los cuales incluyen azúcares con funcionalidad tanto ácida como amínica, tales como N-metilglucamina, ácido glucónico y ácido glutárico. Cuando el sacárido es una solución, el disolvente puede ser agua o un disolvente orgánico hidrófilo tal como propilenglicol o glicerol o mezclas de los mismos, pero convenientemente es agua. Dichas soluciones líquidas de sacáridos se conocen normalmente como "jarabes". Los oligosacáridos presentes en solución se conocen normalmente como maltodextrinas, mientras que los polisacáridos se conocen generalmente como dextrinas. Entre las soluciones líquidas de sacáridos, los materiales de particular uso en esta invención incluyen compuestos y mezclas de compuestos descritas como jarabe de maíz, HFCS (jarabe de maíz de alto contenido en fructosa), edulcorante de maíz, azúcar invertido, jarabe de azúcar invertido, azúcar, jarabe de azúcar, glucosa, fructosa, sucrosa, lactosa, maltosa, sólidos de jarabe de maíz y maltodextrinas. Dichas soluciones líquidas de sacáridos son en general homogéneas y estables durante al menos 24 horas. Habitualmente, las soluciones de sacáridos empleadas en esta invención contienen de 20 a 40% en peso de agua.

Los oligosacáridos deseables son de fórmula general: $\text{HO} \cdot (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n \cdot \text{H}$ en donde n es (en valor promedio) de 1 a 50. En particular, el sacárido puede ser uno en donde el valor medio de n es de 1 a 5. Un material particularmente útil de este tipo es aquel en donde n es 1 aproximadamente y en donde el sacárido es un ceto-azúcar

monosacárido, en particular fructosa. La fructosa es disponible comercialmente como HFCS y se puede emplear satisfactoriamente el material designado, por ejemplo, como IsoClear 55 por Cargill.

El sacárido se incluye normalmente en las composiciones de concentrados en una cantidad de 1 a 30, más generalmente de 5 a 20, en particular de 5 a 15% en peso basado en el concentrado. La expresada como el sacárido líquido, la cantidad empleada es normalmente de hasta 20% en peso aproximadamente de la formulación de concentrado.

Otro componente opcional que se puede incluir para mejorar la compatibilidad, estabilidad y/o biocoportamiento de las formulaciones de concentrados consiste en uno o más polímeros de polielectrolitos. Polímeros adecuados son aquellos solubles en las soluciones de electrolito normalmente saturadas o casi saturadas, y pueden incluir poliacrilatos, polímeros y copolímeros de maleatos, por ejemplo, copolímeros de estireno/anhídrido maleico, copolímeros maleico-acrílicos y poliestirenos sulfonados, solubles en agua. Cuando se utiliza el polímero de polielectrolito, el mismo está presente generalmente en una cantidad de 1 a 20, más normalmente de 1 a 10 y en particular de 1 a 5% en peso de la formulación de concentrado.

La formulación de concentrado puede incluir también uno o más surfactantes diferentes, en particular surfactantes no iónicos y/o aniónicos, y/o aditivos tales como materiales antiespumantes o supresores del espumado. Como se ha indicado anteriormente, la inclusión de materiales antiespumantes a base de siliconas puede provocar una pequeña turbidez o lechosidad en la formulación de concentrado debido a que la silicona no se disuelve por completo de forma homogénea en la formulación. Tras la dilución, la silicona saldrá de la solución y migrará a la interfase líquido/aire con el fin de efectuar el control deseado de la formación de espuma.

Las proporciones relativas de los componentes de la formulación son convenientemente como sigue:

Componente	Intervalos (partes en peso)		
	Amplio	Deseado	Preferido
a aceite biológicamente eficaz	0,5 a 50	5 a 40	10 a 35
b electrolito agroquímico	1 a 50	5 a 40	5 a 35
c surfactante estabilizante	1 a 40	2 a 35	5 a 25
d poliol (cuando esté presente)	1 a 25	2 a 15	3 a 10
e sacárido (cuando esté presente)	1 a 30	5 a 20	5 a 15
f polímero polielectrolito (cuando esté presente)	1 a 20	1 a 10	1 a 5
g total agua	15 a 60	15 a 45	15 a 35

El concentrado es habitualmente un líquido fácilmente vertible de color amarillento claro a ámbar (a temperatura ambiente) de una viscosidad en estado fluido relativamente baja adecuada para su bombeo y manipulación a granel. Las composiciones particularmente convenientes son estables de un lado a otro de un intervalo de temperatura de alrededor de -10°C a 50°C , durante un periodo de 30 días, y muestran una estabilidad en dilución aceptable, es decir, ninguna separación de fases y una mínima formación de crema o sedimentación cuando se diluyen entre 1 y 2,5% en volumen, incluso en aguas con una dureza de 50, 342 y 1.000 ppm.

Las formulaciones de concentrados de la invención, en muchos casos, se pueden preparar con éxito mezclando directamente los componentes entre sí en un orden no específico. Normalmente, resultará adecuada una simple mezcla para formar el concentrado homogéneo, aunque el uso de premezclas específicas y órdenes particulares de adición muestran habitualmente los mejores resultados.

Se obtiene la mejor consistencia del producto cuando se aplica una forma de procesado de inversión de la emulsión. El procedimiento de la invención puede efectuarse convenientemente mediante: (1) cambiando la solubilidad diferencial de la composición surfactante elegida mediante el incremento o descenso del grado de ionización para los surfactantes iónicos inicialmente sin neutralizar o sin cargar o (2) cambiando progresivamente la relación de surfactante tolerante al electrolito y soluble en agua a surfactante tolerante al electrolito y compatible con el aceite.

Para surfactantes iónicos, la inversión de fases se puede efectuar

solubilizando, por ejemplo, el mono- o diéster de alquileterfosfato mixto en el aceite biológicamente eficaz a una concentración deseada, con frecuencia entre 25% y 75% del peso total de la premezcla acabada de aceite y surfactante. Esta premezcla puede ser posteriormente dispersada con esfuerzo cortante en el electrolito concentrado diana, que ya contiene cualesquiera polioles, sacáridos o polímeros opcionales. Alternativamente, para los surfactantes ácidos de mono- y diéster de alquileterfosfato, se puede añadir gradualmente un agente alcalinizante, por ejemplo, hidróxido amónico o potásico, mono-, di- o trietanolamina, para alcanzar una cantidad total suficiente que consiga el pH diana (mayor de 5, con frecuencia entre 5,5 y 8,5) durante el cual la dispersión aumenta de homogeneidad y sube de viscosidad hasta que pasa a través de su punto de inversión para convertirse en una microemulsión estable.

En el caso de sistemas totalmente no iónicos o especies iónicas cargadas totalmente, por ejemplo, surfactantes aniónicos neutralizados y surfactantes anfóteros neutralizados (habitualmente ya en solución acuosa a una concentración entre 25 y 70% en peso de surfactante activo), la solución surfactante se puede añadir gradualmente para alcanzar una cantidad total suficiente para impulsar la mezcla a través de su punto de inversión y llegar a ser así una microemulsión estable.

Las formulaciones de concentrados de la invención se utilizarán en general diluyéndolas primero con agua para generar una mezcla agrícola pulverizable que contiene un compuesto agroquímico y que se utiliza entonces para tratar cultivos (o tierra en donde han de crecer los cultivos) incluyendo la fertilización de cultivos y la destrucción de malas hierbas o plagas en cultivos, mediante pulverización. Dichas mezclas pulverizables contendrán uno o más ingredientes positivamente activos y/o nutrientes.

La invención incluye además una formulación diluida que comprende una composición que incluye los componentes (a), (b) y (c) de acuerdo con la invención con una cantidad de agua de alrededor de 10 a 10.000 veces el peso de la composición. Las composiciones de los concentrados de la invención se emulsionan fácilmente tras la dilución en agua para formar la formulación. A niveles de dilución

relativamente bajos, el producto diluido será una emulsión de aceite-en-agua que tiene una concentración de aceite relativamente alta. Esta emulsión intermedia puede ser diluida entonces adicionalmente con agua o una solución o suspensión acuosa de otros componentes deseados en la formulación final.

Según otro aspecto, la invención proporciona un método de aplicación de una formulación de la invención a un sustrato. Modalidades de este método incluyen un método de tratamiento de vegetación, en particular un cultivo o malas hierbas presentes en el suelo en donde se siembra el cultivo posteriormente, por aplicación a las plantas y/o tierra de una formulación diluida de concentrado de la invención que contiene un compuesto agroquímico.

El compuesto agroquímico puede consistir en uno o más reguladores del crecimiento, herbicidas y/o pesticidas, por ejemplo insecticidas, fungicidas o acaricidas y, por tanto, la invención incluye:

- a) un método de destrucción o inhibición de la vegetación por aplicación de un concentrado diluido de la invención que comprende uno o más reguladores del crecimiento y/o herbicidas; y
- b) un método de destrucción o inhibición de plagas en plantas por aplicación del concentrado diluido de la invención que comprende uno o más pesticidas, por ejemplo insecticidas, fungicidas o acaricidas.

En esta modalidad, el efecto del compuesto agroquímico, ya consista en uno o más reguladores del crecimiento, herbicidas y/o pesticidas, por ejemplo insecticidas, fungicidas o acaricidas, puede ser potenciado por el componente de aceite y/o el sacárido y/o la composición surfactante presente en la composición.

El compuesto agroquímico puede consistir en uno o más fertilizantes y/o nutrientes y/o micronutrientes para las plantas y, en consecuencia, la invención incluye:

- c) un método de tratamiento de vegetación o de la tierra en donde posteriormente se siembra el cultivo por aplicación de un concentrado diluido de la invención que comprende al menos un fertilizante y/o nutriente y/o micronutriente para las plantas.

Convenientemente, el compuesto agroquímico es una combinación de uno o más reguladores del crecimiento y/o herbicidas y/o pesticidas con un fertilizante y/o nutriente y/o micronutriente para las plantas y, por tanto, la invención incluye:

- d) un método de tratamiento de la vegetación o de la tierra en donde posteriormente se siembra un cultivo por aplicación de un concentrado diluido de la invención que comprende al menos un regulador del crecimiento y/o herbicida y/o pesticida y al menos un fertilizante y/o nutriente y/o micronutriente para las plantas.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención. Todas las partes y porcentajes son en peso salvo que se indique otra cosa.

Materiales

Surfactantes

Surfactantes solubles en aceite

- OSS1 9-etoxilato de nonilfenol, Renex 698 de Uniqema
OSS2 monolaurato de sorbitán, Span 20 de Uniqema
OSS3 4-etoxilato de alcohol C12/15, surfactante no iónico, Synperonic A4 de Uniqema

Co-surfactantes de ácidos grasos

- FA1 ácido oleico
FA2 ácidos grasos de tall-oil, Pamak MFAF de Hercules

Surfactantes solubles en agua

- WSS1 alquil(C_{9/11})poliglicósido, surfactante no iónico (50% material activo), Atplus 438 de Uniqema
WSS2 alquil(C_{8/10})poliglicósido, surfactante no iónico (70% material activo), Atplus 452 de Uniqema
WSS3 lauriminodipropionato sódico, surfactante anfótero, Monateric 1188M de Uniqema
WSS4 (mono)fosfato de alquil(C_{8/10})polioxietilenéter, surfactante aniónico, Monafax 1214 de Uniqema

Aceites

- Aceite 1 aceite mineral parafinico, Sun 7N de Sunoco
- Aceite 2 aceite de éster de oleato de metilo, Priolube 1400/1530 de Uniqema
- Aceite 3 aceite de d-limoneno terpeno, de Florida Chemicals
- Aceite 4 aceite mineral isoparafinico, Isopar M de ExxonMobil
- Aceite 5 aceite de nafta aromática, Aromatic 150 de ExxonMobil
- Aceite 6 una mezcla de 50% en peso Aceite 1, 25% en peso Aceite 5 y 25% en peso Aceite 3
- Aceite 7 aceite de soja metilado, de Soy Power

Electrolitos

- Elcc 1 sulfato amónico (anhidro)

Polióles

- Pol 1 jarabe de maíz de alto contenido en fructosa, 77% sólidos, 55% fructosa (base en seco), IsoClear 55 de Cargill
- Pol 2 hexilenglicol

Métodos de ensayo

Ensayo de la estabilidad

Se sometieron muestras de adyuvantes formulados a un ensayo de almacenamiento para evaluar su estabilidad durante largos periodos a temperaturas no ambientales. Las condiciones de almacenamiento se indican en forma abreviada como Tiempo/Temp. - tiempos en días (D) o semanas (S) y las temperaturas se indican como amb = ambiente o en ° C. Las muestras son evaluadas como estables en el caso de que permanezcan claras durante el periodo de almacenamiento, no sep = ninguna separación visible de la muestra almacenada confirmando ello una excelente estabilidad. Las muestras que no fueron totalmente estables en el almacenamiento prolongado vienen indicadas como nebulosa/turbia (sl = ligeramente; v sl = muy ligeramente) o por la cantidad de separación en volumen (como una cifra en %), bs = separación en el fondo y ts = separación en la parte superior.

Métodos de preparación de las formulaciones

- 1 Sin necesidad de neutralización

Para los sistemas en donde no se requiere la neutralización del pH - principalmente sistemas no iónicos - el surfactante no iónico soluble en aceite se disuelve en el aceite diana en la proporción deseada y esta solución se añade posteriormente a la solución acuosa de electrolito bajo agitación moderada a elevada con el fin de formar una dispersión. Cuando se incluye un poliol o polímero de polielectrolito, normalmente se disolverá en la solución de electrolito. Se añade a la dispersión la cantidad adecuada de surfactante tolerante al electrolito y soluble en agua, bajo agitación moderada a elevada, para mantener un esfuerzo cortante mientras se reduce al mínimo la oclusión de aire y espumado. Según una variante de este método, el surfactante tolerante al electrolito y soluble en agua se añade a la solución acuosa de electrolito antes de la adición de la mezcla de surfactante/aceite, y se mantiene la agitación hasta que la mezcla de surfactante/aceite (soluble en el aceite) se ha añadido por completo y el sistema comienza a ser transparente (o solo ligeramente nebuloso o turbio dependiendo de la presencia de fases dispersas añadidas de forma deliberada, por ejemplo, aceites de silicona como agentes controladores de la espuma. Una ventaja de la primera medida con respecto a la última es que existe menos tendencia a la generación en exceso de espuma cuando se añade en último lugar el surfactante soluble en electrolito.

2. Necesidad de neutralización

Para los sistemas en donde es necesario ajustar el pH, por ejemplo en sistemas que incluyen surfactante aniónico, el surfactante o surfactantes solubles/dispersables en el aceite se combinan con el aceite diana en la proporción deseada y se dispersan/disuelven bajo un esfuerzo cortante moderado. Se añade la mezcla de surfactante/aceite a la solución acuosa de electrolito bajo agitación con esfuerzo cortante moderado a elevado con el fin de formar una dispersión. Cuando se incluyen poliol o polímeros de electrolitos, estos se disolverán normalmente en la solución acuosa de electrolito. El agente para ajustar el pH, por ejemplo álcali tal como hidróxido amónico o potásico acuoso o alquil/alcanolamina, se añade posteriormente a la dispersión bajo

agitación moderada a elevada hasta que se alcanza el pH diana, durante cuyo tiempo se ajusta la agitación para mantener el esfuerzo cortante al mismo tiempo que se reduce al mínimo la oclusión de aire y la formación de espuma.

El pH diana varía (habitualmente entre 5 y 9) en base a la estabilidad química de otros aditivos de la formulación a pH alto o bajo, así como la viscosidad diana y el punto de turbidez del sistema homogéneo resultante. En este método, el surfactante soluble en agua se añade habitualmente a la solución de electrolito. En este método, el surfactante soluble en agua se añade habitualmente a la solución de electrolito al inicio de la operación de mezcla y una vez que el surfactante soluble en aceite se ha disuelto/dispersado en el aceite. Según una variante de este método, el agente para ajustar el pH se añade a la solución acuosa de electrolito antes de la adición de la mezcla de surfactante/aceite y se aplica agitación de forma continua hasta que se añade la carga total de surfactante/aceite y el sistema consigue una importante transparencia. Normalmente, el agente neutralizante o bien el surfactante sin neutralizar se añaden gradualmente durante la operación de mezcla y hasta que se ha añadido la carga completa de cualquiera de los componentes. En general, la operación de mezcla se mantendrá durante toda la adición para evitar la formación de geles surfactantes de alta viscosidad y pobremente dispersables en regiones en donde ha tenido lugar la neutralización del surfactante.

En cualquier caso, las formulaciones estables finales son líquidos sustancialmente transparentes que permanecen transparentes o que blanquean ("resplandecen") tras la dilución en agua (de diversa dureza).

Ejemplo 1

Se prepararon formulaciones de concentrados de aceite agrícola/surfactante (COC) en la forma descrita anteriormente (sin neutralización) disolviendo el surfactante y co-surfactante compatibles con el aceite en el aceite agrícola en una proporción de 40% en peso. En cada caso, el COC fue un líquido amarillento claro que resultó estable y auto-emulsionante tras la dilución con agua. Por separado, se disolvió sulfato amónico en agua para proporcionar una solución acuosa al 40% en

peso y esta solución de electrolito se mezcló con el COC y el surfactante de alquilpolisacárido soluble en agua y se añadió jarabe de maíz de alto contenido en fructosa, bajo agitación, para proporcionar la formulación adyuvante combinada final. Los materiales usados y las cantidades (porcentajes en peso de la formulación total) se indican en la siguiente tabla 1.

Tabla 1

Ej. No	Surfactante soluble en aceite		Co-surfactante		Aceite		Surfactante soluble en agua		Electrolito		Poliol		Agua* (% en peso)
	tipo	% en peso	tipo	% en peso	tipo	% en peso	tipo	% en peso	tipo	% en peso	tipo	% en peso	
Ex 1.1	OSS1	20	FA1	20	Aceite1	60	WSS1	9,1	Elec1	28,2	Pol1	9,2	42,3
Ex 1.2	OSS1	18,4	FA2	21,6	Aceite7	60	WSS1	9,0	Elec1	28,2	Pol1	9,2	42,3

* la cantidad de agua en esta columna es aquella empleada para disolver el electrolito y no incluye cualquier agua presente en otros componentes (en particular el jarabe de maíz de alto contenido en fructosa y el surfactante de alquilpolisacarido).

La formulación adyuvante de COC conteniendo electrolito del ejemplo 1.1 era una solución de color marrón oscuro ligeramente turbia y la del ejemplo 1.2 una solución de color marrón oscuro con un tinte verdoso. Ambas formulaciones fueron estables a temperatura ambiente y fácilmente emulsionadas tras la dilución con agua.

Ejemplo 2

Se preparó una solución acuosa de fertilizante electrolito a partir de los siguientes componentes:

	Partes en peso	% en peso
Sulfato amónico	960	33,7
Agua	1440	50,5
HFCS	450	15,8

Se prepararon concentrados de aceite agrícola empleando el surfactante compatible con Aceite 1 (OSS1) y co-surfactante (FA1) como sigue:

	% en peso
Aceite 1	60
OSS1	20
FA1	20

Las formulaciones adyuvantes finales se prepararon en la forma descrita en general anteriormente (para surfactantes no iónicos), empleando un surfactante de alquilpolisacárido (WSS1) como el surfactante soluble en agua y empleando las proporciones en peso de los componentes de la formulación como se indican en la siguiente tabla 2a.

Tabla 2a

Ej. No	Solución electrolito	COC	WSS	Total
2.1	450	100	75	625
2.2	400	150	100	650
2.3	350	200	125	675
2.4	105	105	50	260
2.5	400	150	113	663

La composición total en porcentaje de las composiciones adyuvantes finales y sus propiedades se ofrecen en las siguientes tablas 2b y 2c.

Tabla 2b

Ej. No	Elec1	Aceitel	Agua	Poll	WSS1	OSS1	FA1
2.1	24,25	9,6	36,38	11,37	12	3,2	3,2
2.2	20,73	13,85	31,1	9,72	15,38	4,62	4,62
2.3	17,46	17,78	26,2	8,19	18,52	5,93	5,93
2.4	13,6	24,23	20,41	6,38	19,23	8,08	8,08
2.5	20,32	13,57	30,49	9,53	17,04	4,52	4,52

Tabla 2c

Ej. No	Apariencia		
	Inicial	4W/Amb	4W/50° C
2.1	turbidez muy ligera	muy ligeramente brumosa, sin separación	30% bs
2.2	turbidez muy ligera	muy ligeramente brumosa, 5% bs	25% bs
2.3	marrón oscuro transparente	marrón oscuro transparente, sin separación	20% bs
2.4	marrón oscuro transparente	marrón oscuro transparente, 5% bs	20% bs
2.5	marrón oscuro transparente	marrón oscuro transparente, sin separación	Transparente, sin separación

Ejemplo 3

Se prepararon otras formulaciones para ensayar la variación en las proporciones de surfactante compatible con aceite y co-surfactante empleando la solución acuosa de fertilizante electrolito usada en el ejemplo 2. Los Concentrados de Aceite Agrícola se prepararon empleando 60% en peso de Aceite 1 y 40% en peso de surfactante combinado compatible con aceite (OSS1) y co-surfactante (FA1) como se indica en la siguiente tabla 3a:

Tabla 3a

Ej. No	Aceite1 % en peso	OSS1 % en peso	FA1 % en peso
3.1	60	10	30
3.2	60	15	25
3.3	60	19	21
3.4	60	17	23

Las formulaciones adyuvantes finales se prepararon en la forma descrita en general anteriormente (para surfactantes no iónicos), empleando un surfactante de alquilpolisacárido (WSS1) como el surfactante soluble en agua y empleando las proporciones de componentes de la formulación (partes en peso) como se indica en la siguiente tabla 3b:

Tabla 3b

Ej. No	Solución electrolito (pep)	COC (pep)	WSS2 (pep)
3.1	95	15	14
3.2	95	15	14
3.3	95	15	14
3.4	95	15	14

La composición en porcentaje total de las composiciones adyuvantes finales y su comportamiento bajo las condiciones del ensayo de almacenamiento se ofrecen en las siguientes tablas 3c y 3d:

Tabla 3c

Ej. No	Elec1	Accite1	Agua*	Pol1	WSS1	OSS1	FA1
3.1	25,8	7,26	38,71	12,1	11,29	1,21	3,63
3.2	25,8	7,26	38,71	12,1	11,29	1,81	3,02
3.3	25,8	7,26	38,71	12,1	11,29	2,3	2,54
3.4	25,8	7,26	38,71	12,1	11,29	2,06	2,78

* agua = agua añadida

Tabla 3d

Ej. No	Apariencia		
	Inicial	1W/amb	4D/ 50°C
3.1	Clara	Clara	Clara
3.2	Clara	Clara	Clara
3.3	Clara	Clara	Clara
3.4	Clara	Clara	Clara

Ejemplo 4

Se preparó una solución acuosa de fertilizante electrolito a partir de los siguientes componentes:

	Partes en peso	% en peso
Pol1	300	15,8
Elec1	640	33,7
Agua	960	50,5

Se formularon porciones de esta solución en la forma descrita anteriormente en tres combinaciones adyuvantes de electrolito/aceite agrícola referidas como "A", "B" y "C" y que tienen las composiciones (% en peso) indicadas en la siguiente tabla 4a:

Tabla 4a

Ej. No	Accite1 (% en peso)	OSS2 (% en peso)	WSS1 (% en peso)	Pol1 (% en peso)	Elec1 (% en peso)	Agua (% en peso)
4A	21	3	6	11,05	23,58	35,37
4B	12	12	6	11,05	23,58	35,37
4C	12	3	15	11,05	23,58	35,37

Se mezclaron porciones de estas tres combinaciones en las proporciones indicadas en la siguiente tabla 4b para proporcionar formulaciones estables. La tabla 4b también incluye la composición calculada en porcentaje de las formulaciones

adyuvantes:

Tabla 4b

Ej. No	A (pep)	B (pep)	C (pep)	Pol1 (%)	Elec1 (%)	Agua (%)	Aceitel (%)	OSS2 (%)	WSS1 (%)
4.1	12	2,5	5,5	11,05	23,58	35,37	17,4	4,13	8,48
4.2	10	3	7	11,05	23,58	35,37	16,5	4,35	9,15
4.3	8	3	8,5	11,05	23,58	35,37	15,6	4,58	9,83
4.4	6	4	10	11,05	23,58	35,37	14,7	4,8	10,5
4.5	4	4	12	11,05	23,58	35,37	13,8	4,8	11,4
4.6	2	6	12	11,05	23,58	35,37	12,9	5,7	11,4
4.7	2	4	14	11,05	23,58	35,37	12,9	4,8	12,3
4.8	0	6	14	11,05	23,58	35,37	12	5,7	12,3
4.9	0	4	16	11,05	23,58	35,37	12	4,8	13,2

Todas estas formulaciones fueron estables durante 24 horas a temperatura ambiente.

Ejemplo 5

Se prepararon como sigue concentrados alcalinos en microemulsión en disolvente. En la forma descrita anteriormente de forma general, se prepararon siete combinaciones adyuvantes de electrolito/aceite agrícola referidas como "A1", "A2", "A3", "B1", "B2", "C1", "C2" y "C3", y que tienen las siguientes composiciones en porcentaje:

Material	Aceite6	WSS4	WSS3	OSS3	Pol2	KOH	agua	Total
A1	50	28	0	0	7	29,3	35,8	150
A2	50	14	14	0	7	29,3	35,8	150
A3	50	14	0	14	7	29,3	35,8	150
B1	50	31,5	0	0	3,5	29,3	35,8	150
B2	50	15,75	0	15,75	3,5	29,3	35,8	150
C1	50	35	0	0	0	29,3	35,8	150
C2	50	17,5	17,5	0	0	29,3	35,8	150
C3	50	17,5	0	17,5	0	29,3	35,8	150

Se mezclaron porciones de estas siete combinaciones en las proporciones ofrecidas en la siguiente tabla 5a para proporcionar formulaciones estables.

Tabla 5a

Ej. No	A1 (pep)	A2 (pep)	A3 (pep)	B1 (pep)	B2 (pep)	C1 (pep)	C2 (pep)	C3 (pep)
5.1	60	20	20	-	-	-	-	-
5.2	50	50	0	-	-	-	-	-
5.3	-	-	-	100	0	-	-	-
5.4	-	-	-	50	50	-	-	-
5.5	-	-	-	-	-	33,3	33,3	33,3
5.6	-	-	-	-	-	0	50	50

La composición calculada de porcentaje de las formulaciones adyuvantes estables se ofrece en la siguiente tabla 5b.

Tabla 5b

Ej. No	Aceite6 (% en peso)	WSS3 (% en peso)	WSS4 (% en peso)	OSS3 (% en peso)	Pol2 (% en peso)	KOH (% en peso)	Agua (% en peso)
5.1	30	14,9	1,9	1,9	4,7	19,5	23,8
5.2	30	9,3	4,7	4,7	4,7	19,5	23,8
5.3	30	9,3	0	9,3	4,7	19,5	23,8
5.4	30	15,7	0	5,3	2,3	19,5	23,8
5.5	30	15,1	3,9	3,5	0,8	19,5	23,8
5.6	30	11,7	5,9	5,9	0	19,5	23,8

Todas estas formulaciones fueron estables durante 24 horas a temperatura ambiente.

REIVINDICACIONES

1.- Una formulación de concentrado agroquímico que es un líquido homogéneo estable capaz de formar una dilución estable con agua, caracterizada porque comprende:

- a) al menos un aceite biológicamente eficaz;
- b) agua;
- c) al menos un compuesto agroquímico que se disuelve en el agua para formar un electrolito acuoso concentrado;
- d) una composición surfactante estabilizante, basada en uno o más surfactantes no iónicos o no iónicos y aniónicos o anfóteros, que comprende al menos un surfactante tolerante al electrolito y compatible con el aceite y al menos un surfactante tolerante al electrolito y soluble en agua; y
- e) opcionalmente al menos un componente poliólico.

2.- Una formulación de concentrado agroquímico según la reivindicación 1, caracterizada porque el compuesto agroquímico que se disuelve en el agua para formar un electrolito acuoso concentrado es o incluye:

- i) al menos un material nutriente para las plantas; y/o
- ii) al menos un pesticida o herbicida.

3.- Una formulación de concentrado agroquímico según la reivindicación 1, caracterizada porque, en la composición surfactante estabilizante, el surfactante compatible con el aceite comprende un surfactante no iónico o un surfactante aniónico en la forma ácido.

4.- Una formulación de concentrado agroquímico según la reivindicación 4, caracterizada porque el surfactante compatible con el aceite incluye al menos uno de: un éster de sorbitán, un éster parcial de glicerol, un éster parcial de poliglicerol, un monoéster de propilenglicol y ácido graso, un surfactante de alquilamina alcoxilada, un surfactante de alcanolamida, un alquilbencenosulfonato, un alquil o alquileterfosfato en la forma ácido o parcialmente neutralizado, una acilsarcosina o un ácido graso.

5.- Una formulación de concentrado agroquímico según la reivindicación 1,

caracterizada porque, en la composición surfactante estabilizante, el surfactante soluble en agua comprende un surfactante no iónico, aniónico o anfótero.

6.- Una formulación de concentrado agroquímico según la reivindicación 5, caracterizada porque el surfactante soluble en agua incluye al menos uno de: un éster de sacárido y ácido graso, un hidrocarbopolisacárido, un aminaalcoxilato graso, un alquileterfosfato, un alquileterfosfato neutralizado, un acilsarcosinato, un alquildifeniletersulfonato, un dicarboxilalquilsulfosuccinamato o un alquiliminopropionato o un anfopropionato anfótero.

7.- Una formulación de concentrado agroquímico según la reivindicación 1, caracterizada porque las proporciones de los respectivos componentes son:

- a) de 1 a 50% en peso de al menos un aceite biológicamente eficaz;
- b) de 20 a 60% en peso de agua;
- c) de 5 a 50% en peso de al menos un compuesto agroquímico que se disuelve en el agua para formar un electrolito acuoso concentrado;
- d) de 1 a 25% en peso de una composición surfactante estabilizante, basada en uno o más surfactantes no iónicos o no iónicos y aniónicos o anfóteros, que comprende al menos un surfactante tolerante al electrolito y compatible con el aceite y al menos un surfactante tolerante al electrolito y soluble en agua; y
- e) opcionalmente de 1 a 40% en peso de al menos un componente poliólico.

8.- Una formulación agroquímica pulverizable, caracterizada porque comprende una formulación de concentrado según la reivindicación 1 diluida con uno a 10.000 partes de agua por parte de concentrado.

9.- Un método de preparación de una formulación agroquímica pulverizable, caracterizado porque comprende diluir un concentrado según la reivindicación 1 con 10 a 10.000 partes de agua por parte de concentrado.

10.- Un método de tratamiento de cultivos o del suelo adyacente a las plantas de cultivo o del suelo en donde han de crecer los cultivos, con una formulación pulverizable que es o incluye una formulación de concentrado agroquímico según la reivindicación 1 diluida con 1 a 10.000 partes de agua por parte de concentrado.

PCT

REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

For receiving Office use only	
PCT/US 08 / 04721	
International Application No.	
International Filing Date 11 APR 2008 (11.04.08)	
RO/US	
Name of receiving Office and "PCT International Application"	
Applicant's or agent's file reference (if desired) (12 characters maximum) 11801-193-28	

Box No. I TITLE OF INVENTION	
AGROCHEMICAL COMPOSITIONS	
Box No. II APPLICANT ☐ This person is also inventor	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)	
UNIQEMA AMERICAS, INC. 4650 South Racine Avenue Chicago, IL 60609 US	
Telephone No.	
Facsimile No.	
Applicant's registration No. with the Office	
State (that is, country) of nationality: US	State (that is, country) of residence: US
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☒ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)	
☒ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.	
Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE	
The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as: ☒ agent ☐ common representative	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)	
SHARER, Paul L. JONES DAY 222 East 41st Street New York, NY 10017-6702 US	
Telephone No. 212-326-3939	
Facsimile No. 212-755-7306	
Agent's registration No. with the Office	
☐ Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.	

Sheet No. ...2...

Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S) <i>If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the request.</i>	
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i> LINDER, Gregory James 18 Hayloft Circle Wilmington, DE 19808 US	This person is: ☐ applicant only ☒ applicant and inventor ☐ inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i> Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality: US	State (that is, country) of residence: US
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i> 	This person is: ☐ applicant only ☐ applicant and inventor ☐ inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i> Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality:	State (that is, country) of residence:
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i> 	This person is: ☐ applicant only ☐ applicant and inventor ☐ inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i> Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality:	State (that is, country) of residence:
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i> 	This person is: ☐ applicant only ☐ applicant and inventor ☐ inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i> Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality:	State (that is, country) of residence:
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i> 	This person is: ☐ applicant only ☐ applicant and inventor ☐ inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i> Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality:	State (that is, country) of residence:
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
☐ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on another continuation sheet.	

Supplemental Box

If the Supplemental Box is not used, this sheet should not be included in the request.

1. If, in any of the Boxes, except Boxes Nos. VIII(i) to (v) for which a special continuation box is provided, the space is insufficient to furnish all the information: in such case, write "Continuation of Box No." (indicate the number of the Box) and furnish the information in the same manner as required according to the captions of the Box in which the space was insufficient, in particular:
 - (i) If more than one person is to be indicated as applicant and/or inventor and no "continuation sheet" is available: in such case, write "Continuation of Box No. III" and indicate for each additional person the same type of information as required in Box No. III. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below;
 - (ii) if, in Box No. II or in any of the sub-boxes of Box No. III, the indication "the States indicated in the Supplemental Box" is checked: in such case, write "Continuation of Box No. II" or "Continuation of Box No. III" or "Continuation of Boxes No. II and No. III" (as the case may be), indicate the name of the applicant(s) involved and, next to (each) such name, the State(s) (and/or, where applicable, ARIPO, Eurasian, European or OAPI patent) for the purposes of which the named person is applicant;
 - (iii) if, in Box No. II or in any of the sub-boxes of Box No. III, the inventor or the inventor/applicant is not inventor for the purposes of all designated States or for the purposes of the United States of America: in such case, write "Continuation of Box No. II" or "Continuation of Box No. III" or "Continuation of Boxes No. II and No. III" (as the case may be), indicate the name of the inventor(s) and, next to (each) such name, the State(s) (and/or, where applicable, ARIPO, Eurasian, European or OAPI patent) for the purposes of which the named person is inventor;
 - (iv) if, in addition to the agent(s) indicated in Box No. IV, there are further agents: in such case, write "Continuation of Box No. IV" and indicate for each further agent the same type of information as required in Box No. IV;
 - (v) if, in Box No. VI, there are more than three earlier applications whose priority is claimed: in such case, write "Continuation of Box No. VI" and indicate for each additional earlier application the same type of information as required in Box No. VI.
2. If the applicant intends to make an indication of the wish that the international application be treated, in certain designated States, as an application for a patent of addition, certificate of addition, inventor's certificate of addition or utility certificate of addition: in such a case, write the name or two-letter code of each designated State concerned and the indication "patent of addition," "certificate of addition," "inventor's certificate of addition" or "utility certificate of addition," the number of the parent application or parent patent or other parent grant and the date of grant of the parent patent or other parent grant or the date of filing of the parent application (Rules 4.11(a)(iii) and 49bis.1(a) or (b)).
3. If the applicant intends to make an indication of the wish that the international application be treated, in the United States of America, as a continuation or continuation-in-part of an earlier application: in such a case, write "United States of America" or "US" and the indication "continuation" or "continuation-in-part" and the number and the filing date of the parent application (Rules 4.11(a)(iv) and 49bis.1(d)).

CONTINUATION OF BOX NO. IV

STERN, Gidon D. (Reg. No. 27469); POISSANT, Brian M. (Reg. No. 28462); CORUZZI, Laura A. (Reg. No. 30742); FRIEBEL, Thomas E. (Reg. No. 29258); ANTLER, Adriane M. (Reg. No. 32605); ROWAN, Thomas G. (Reg. No. 34419); GISOLFI, Ann L. (Reg. No. 31956); CERRITO, Francis D. (Reg. No. 38100); INSOGNA, Anthony M. (Reg. No. 35203); GEORGE, Nikolaos C. (Reg. No. 39201); SHENTOV, Ognjan V. (Reg. No. 38051); TSANG, T. Christopher (Reg. No. 40258); BENN Jacqueline (Reg. No. 43492); LOVEJOY, Brett A. (Reg. No. 42813); PATHAK, Rahul (Reg. No. 42983); RIEGER, Dale L. (Reg. No. 43045); BRUNER, Michael J. (Reg. No. 47458); HARPER, Blaney (Reg. No. 33897); PAULSON, Mark G. (Reg. No. 30793); SHARER, Paul L. (Reg. No. 36004); PETERSON, James W. (Reg. No. 26057); PENCOSKE, Edward L. (Reg. No. 29688); MAO, Daniel H. (Reg. No. 51995)

Sheet No. ... 4 ...

Box No. V DESIGNATIONS

The filing of this request constitutes under Rule 4.9(a), the designation of all Contracting States bound by the PCT on the international filing date, for the grant of every kind of protection available and, where applicable, for the grant of both regional and national patents. However,

- ☐ DE Germany is not designated for any kind of national protection
☐ JP Japan is not designated for any kind of national protection
☐ KR Republic of Korea is not designated for any kind of national protection
☐ RU Russian Federation is not designated for any kind of national protection

(The check-boxes above may only be used to exclude (irrevocably) the designations concerned if, at the time of filing or subsequently under Rule 26bis.1, the international application contains in Box No. VI a priority claim to an earlier national application filed in the particular State concerned, in order to avoid the ceasing of the effect, under the national law, of this earlier national application.)

Box No. VI PRIORITY CLAIM

The priority of the following earlier application(s) is hereby claimed:

Filing date of earlier application (day/month/year)	Number of earlier application	Where earlier application is:		
		national application: country or Member of WTO	regional application: regional Office	international application: receiving Office
item (1) 12 April 2007 (12.04.2007)	60/907,648	US		
item (2)				
item (3)				

☐ Further priority claims are indicated in the Supplemental Box.

Transmit certified copy: the receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) (only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of this international application is the receiving Office) identified above as:

- ☒ all items ☐ item (1) ☐ item (2) ☐ item (3) ☐ other, see Supplemental Box

Restore the right of priority: the receiving Office is requested to restore the right of priority for the earlier application(s) identified above or in the Supplemental Box as item(s) (). (See also the Notes to Box No. VI; further information must be provided to support a request to restore the right of priority.)

Incorporation by reference: where an element of the international application referred to in Article 11(1)(iii)(d) or (e) or a part of the description, claims or drawings referred to in Rule 20.5(a) is not otherwise contained in this international application but is completely contained in an earlier application whose priority is claimed on the date on which one or more elements referred to in Article 11(1)(iii) were first received by the receiving Office, that element or part is, subject to confirmation under Rule 20.6, incorporated by reference in this international application for the purposes of Rule 20.6.

Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

Choice of International Searching Authority (ISA) (if two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two-letter code may be used):

ISA / US

Request to use results of earlier search; reference to that search (if an earlier search has been carried out by or requested from the International Searching Authority):

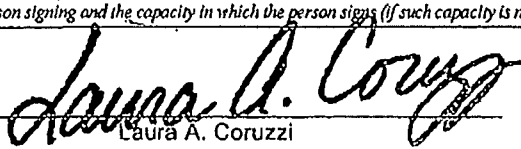
Date (day/month/year) Number Country (or regional Office)

Box No. VIII DECLARATIONS

The following declarations are contained in Boxes Nos. VIII (i) to (v) (mark the applicable check-boxes below and indicate in the right column the number of each type of declaration):

		Number of declarations
☐ Box No. VIII (i)	Declaration as to the identity of the inventor	:
☐ Box No. VIII (ii)	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to apply for and be granted a patent	:
☐ Box No. VIII (iii)	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application	:
☐ Box No. VIII (iv)	Declaration of inventorship (only for the purposes of the designation of the United States of America)	:
☐ Box No. VIII (v)	Declaration as to non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty	:

Sheet No. ...5...

Box No. IX CHECK LIST; LANGUAGE OF FILING		
This international application contains: (a) on paper, the following number of sheets: request (including declaration and supplemental sheets) : 5 description (excluding sequence listing and/or tables related thereto) : 27 claims : 2 abstract : 1 drawings : 0 Sub-total number of sheets : 35 sequence listing : tables related thereto : <i>(for both, actual number of sheets if filed on paper, whether or not also filed in electronic form; see (c) below)</i> Total number of sheets : 35 (b) ☐ only in electronic form (Section 801(a)(ii)) (i) ☐ sequence listing (ii) ☐ tables related thereto (c) ☐ also in electronic form (Section 801(a)(ii)) (i) ☐ sequence listing (ii) ☐ tables related thereto Type and number of carriers (diskette, CD-ROM, CD-R or other) on which are contained the ☐ sequence listing: ☐ tables related thereto: <i>(additional copies to be indicated under items 9(ii) and/or 10(ii), in right column)</i>	This international application is accompanied by the following item(s) (mark the applicable check-boxes below and indicate in right column the number of each item): 1. ☒ fee calculation sheet : 2. ☐ original separate power of attorney : 3. ☐ original general power of attorney : 4. ☐ copy of general power of attorney; reference number, if any: : 5. ☐ statement explaining lack of signature : 6. ☐ priority document(s) identified in Box No. VI as item(s): : 7. ☐ translation of international application into (language): : 8. ☐ separate indications concerning deposited microorganism or other biological material : 9. ☐ sequence listing in electronic form (indicate type and number of carriers) (i) ☐ copy submitted for the purposes of international search under Rule 13ter only (and not as part of the international application) : (ii) ☐ (only where check-box (b)(i) or (c)(i) is marked in left column) additional copies including, where applicable, the copy for the purposes of international search under Rule 13ter : (iii) ☐ together with relevant statement as to the identity of the copy or copies with the sequence listing mentioned in left column : 10. ☐ tables in electronic form related to sequence listing (indicate type and number of carriers) (i) ☐ copy submitted for the purposes of international search under Section 802(b-quater) only (and not as part of the international application) : (ii) ☐ (only where check-box (b)(ii) or (c)(ii) is marked in left column) additional copies including, where applicable, the copy for the purposes of international search under Section 802(b-quater) : (iii) ☐ together with relevant statement as to the identity of the copy or copies with the tables mentioned in left column : 11. ☒ other (specify): Transmittal Letter :	Number of items
Figure of the drawings which should accompany the abstract: _____ Language of filing of the international application: English		
Box No. X SIGNATURE OF APPLICANT, AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE <i>Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).</i>  Laura A. Coruzzi Agent for Applicant 11-04-2008		

For receiving Office use only	
1. Date of actual receipt of the purported international application: AP12 Rec'd PCT/PTO 11 APR 2008	2. Drawings: ☐ received: ☐ not received:
3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application:	6. ☐ Transmittal of search copy delayed until search fee is paid
4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2):	
5. International Searching Authority (if two or more are competent): ISA / US	For International Bureau use only Date of receipt of the record copy by the International Bureau:

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
23 October 2008 (23.10.2008)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2008/127661 A1

(51) International Patent Classification:

A01N 25/00 (2006.01) A01N 37/00 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/US2008/004721

(22) International Filing Date: 11 April 2008 (11.04.2008)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:

60/907,648 12 April 2007 (12.04.2007) US

(71) Applicant (for all designated States except US):
UNIQEMA AMERICAS, INC. [US/US]; 4650 South
Racine Avenue, Chicago, IL 60609 (US).

(72) Inventor; and

(75) Inventor/Applicant (for US only): LINDER, Gregory,
James [US/US]; 18 Hayloft Circle, Wilmington, DE 19808
(US).

(74) Agents: SHARER, Paul, L. et al.; Jones Day, 222 East
41st Street, New York, NY 10017-6702 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE,
EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID,
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN,
MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV,
SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL,
NO, 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

(54) Title: AGROCHEMICAL COMPOSITIONS

(57) Abstract: Homogeneous stable liquid agrochemical concentrate formulations which form stable dilutions with water comprises biologically efficacious oil, water, agrochemical dissolved in the water to form concentrated aqueous electrolyte, a stabilizing surfactant, based on non-ionic or non-ionic and anionic or amphoteric surfactant, comprising oil compatible, electrolyte tolerant surfactant and water soluble, electrolyte tolerant surfactant and optionally a polyol component, are useful as tank mix adjuvants. The formulations combine biologically efficacious oil, e.g. crop oil, with an electrolyte agrochemical, particularly water soluble non-selective herbicide such as glyphosate, or electrolyte nutrients particularly water soluble inorganic fertilizers providing nutrients such as nitrogen, phosphorus, potassium or sulphur.

WO 2008/127661 A1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 08/04721

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(8) - A01N 25/00; A01N 37/00 (2008.04)

USPC - 504/116.1; 514/509

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)

USPC: 504/116.1; 514/509

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

USPC: 504/116.1; 514/509; 504/101,206,222,250,333; 514/785
(text search)

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

PubWEST(PGPB,USPT,USOC,EPAB,JPAB); Google

Search terms: agrochemical, pesticide, herbicide, fertilizer, oil, water, surfactant, non-ionic, anionic, amphoteric, electrolyte

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006/0063676 A1 (BRIGANCE, M.R. et al.) 23 March 2006 (23.03.2006) para [0015], [0017]-[0027], [0030]; Table 1.	1-10

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

* 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 application or patent 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

2 July 2008 (02.07.2008)

Date of mailing of the international search report

14 JUL 2008

Name and mailing address of the ISA/US

Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents
P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450

Facsimile No. 571-273-3201

Authorized officer:

Lee W. Young

PCT Helpdesk: 571-272-4300
PCT OSP: 571-272-7774

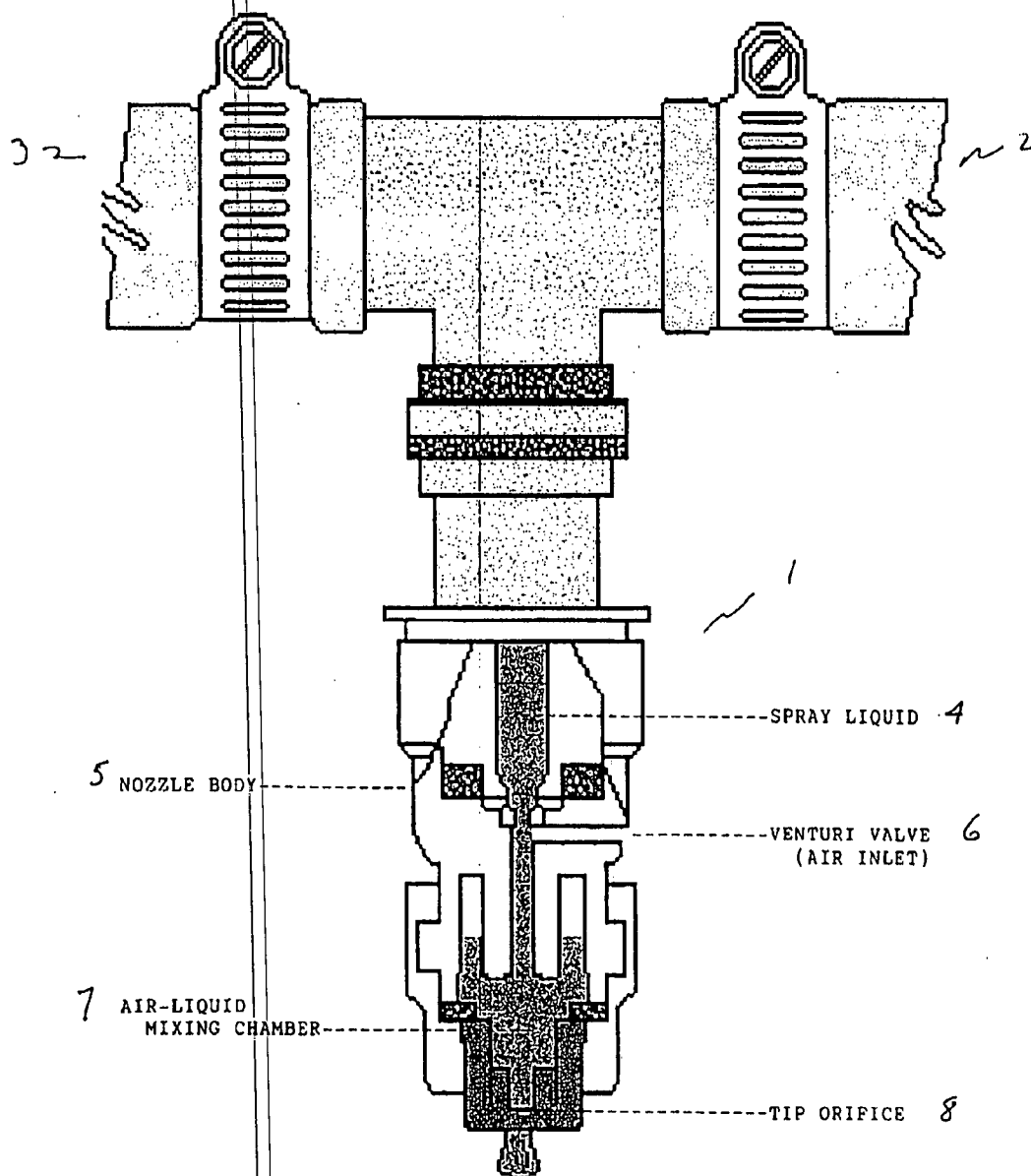
(19) **United States**(12) **Patent Application Publication** (10) **Pub. No.: US 2006/0063676 A1**
Brigance et al. (43) **Pub. Date: Mar. 23, 2006**(54) **METHOD FOR ENHANCING DEPOSITION
OF AN AGROCHEMICAL**

(22) Filed: Sep. 17, 2004

Publication Classification(76) Inventors: **Mickey R. Brigance**, Germantown, TN
(US); **Greg M. McManic**, Memphis,
TN (US); **Patrick M. McMullan**,
Memphis, TN (US)(51) **Int. Cl.**
A01N 25/00 (2006.01)
(52) **U.S. Cl.** **504/116.1**Correspondence Address:
SMITH, GAMBRELL & RUSSELL, LLP
1230 PEACHTREE STREET, N.E.
SUITE 3100, PROMENADE II
ATLANTA, GA 30309-3592 (US)(57) **ABSTRACT**

(21) Appl. No.: 10/943,790

A method for enhancing the deposition of an agrochemical
onto an agricultural substrate by applying a sufficient
amount of an aqueous microemulsion of an agrochemical
and a surface active agent by an air induction spray.



METHOD FOR ENHANCING DEPOSITION OF AN AGROCHEMICAL

INTRODUCTION AND BACKGROUND

[0001] The present invention relates to enhancing the deposition of an agrochemical onto an agricultural substrate.

[0002] For the purpose of enhancing or modifying the chemical and/or physical characteristics of agrochemicals in general, selected substances are added to the agrochemical to form spraying formulations. Generally referred to as adjuvants, these substances have no substantial pesticidal or herbicidal activity of their own. Since spray application can be critical to the performance of the agricultural chemical, adjuvants are added to reduce problems that frequently occur in the application thereof to agricultural substrates such as crops and soil. Issues relating to chemical stability, incompatibility, solubility, suspension, foaming, drift, evaporation, volatilization, phytotoxicity, surface tension, droplet size and coverage are common subjects of concern. Depending on their type, adjuvants can enhance wetting, spreading, sticking, emulsifying, dispersing and biological activity. Adjuvants include wetting agents, crop oil concentrates, spreaders, stickers, buffering agents, foaming and anti-foaming agents, dispersing agents and drift control agents. Over 200 EPA-registered pesticides have specific recommendations on their labels for adjuvant use. These are recommended to enhance biological activity of the pesticide and to reduce, minimize or eliminate spray application problems. To achieve consistent, effective results from adjuvants, one must first select the desired type of adjuvant and then the appropriate product within that specific type for use with a particular pesticide or herbicide and then use that product at recommended rates.

[0003] It is known that petroleum hydrocarbon spray oils increase the efficacy of herbicides, fungicides and other pesticides by enhancing the deposition characteristics and wetting and spreading of the spray solution. These materials typically result in a more even and uniform spray deposit on the crops or soil or by increasing the biological effect of the applied agrochemical. Other oils such as esterified vegetable oils and once-refined vegetable oils are known to exhibit similar properties. Such spray oils can increase penetration and slow evaporation. Paraffin based spray oil is a petroleum oil used as dormant spray, summer oil, carrier for pesticides or an adjuvant to increase the efficacy of agricultural chemicals.

[0004] The prior art is aware of agricultural spray oil compositions containing a major amount of petroleum oil and a minor amount of a vegetable oil as a carrier, which enhances the effectiveness of selective herbicides.

[0005] A herbicidal composition said to be synergistic is disclosed in U.S. Pat. No. 4,755,207 and comprises a non-phytotoxic crop oil, a surfactant, and hydrophobic mycoherbicide spore. The oils are once refined vegetable oils or highly refined paraffinic material. The surfactant can be anionic, cationic or nonionic. A surfactant containing a solvent having a high aromatic content above 95%, which corresponds to a very low UR value are also known.

[0006] Some applications require the separate addition of buffering agents to adjust the pH of alkaline waters used to make up the spray solutions. The buffering agents regulate

solution pH to avoid hydrolysis of pesticides that tend to decompose in alkaline spray solutions. Generally, the pH of the spray should be adjusted to be in a range of 4 to 6 or slightly acidic. Known buffering agents include alkylaryl polyethoxyethanol phosphates and organic phosphorous acids as the principal functioning agents. Typically, such a buffering agent is added to the water, which is then combined with the pesticide, and any other adjuvants required.

[0007] Aqueous lower alkanol solutions containing alkylaryl polyoxethyleneglycol-phosphate esters, which are as compatibility agents for mixtures of liquid fertilizer and pesticides are known. Such solutions contain about 20% methanol, about 16% water and about 64% of the phosphate ester.

[0008] A biocidal fine powder and an agricultural suspension containing the fine powder and an adjuvant are disclosed in U.S. Pat. No. 4,851,421. The adjuvant can be a polyoxyalkylene-type nonionic surface-active agent or polyoxyalkylene alkyl or alkylaryl ether phosphates or their salts. The composition does not include any oil components.

[0009] U.S. Pat. No. 6,255,253 defines a microemulsion size and has background information on adjuvants. This patent illustrates the type of microemulsions that can be used in accordance with this invention. The microemulsions described therein are emulsions of the oil-in-water type. They are optically isotropic, thermodynamically stable systems, which contain water-insoluble oils, emulsifiers and water. The clear or transparent appearance of the microemulsions is attributable to the small droplet size of the dispersed oils which is essentially below 300 nm, i.e., more than 50% and preferably more than 80% of the droplets are below 300 nm in size, fine-droplet microemulsions browned in transmitted light and a shimmering blue in reflected light being present in the range from 100 to 300 nm and substantially optically clear microemulsions being present in the particularly preferred range of 10 to 100 nm. The optical impression of the clear transparency is particularly good when the transmissivity of the emulsion for light with a wave length of 650 nm is at least 85%. The microemulsions are stable over a broad temperature range of 0 to 50° C. Proportions of components making up microemulsions can vary widely as will be understood by persons skilled in the art. Also, various well known methods can be used to prepare the microemulsions suitable for this invention.

[0010] U.S. Pat. No. 6,432,884 discloses compositions useful as adjuvants for agricultural chemical formulations composed of a lower alkanol ester of a fatty acid and an emulsifier component. The emulsifier can be a nonionic surfactant such as an ethoxylated castor oil, an alkoxyated castor oil, an ethylene-propylene block copolymer, an ethoxylated-propoxyated alkyl phenol, an ethoxylated sorbitan fatty acid ester, a sorbitan fatty acid ester and an anionic surfactant such as an ethoxylated partial phosphate ester, alkyl sulfate, an alkyl ether sulfate, a branched alkyl benzene sulfonate, a linear alkyl benzene sulfonate and an alpha olefin sulfonate. Such adjuvants exhibit good electrolyte tolerance and are stable to hard water when used in combination with fertilizers.

[0011] U.S. Pat. No. 4,997,642 discloses oil-in-water emulsions containing polyvinyl alcohol, surfactant and a salt with improved freeze-thaw and elevated temperature storage stability.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0012] The deposition of agrochemicals onto an agricultural substrate such as a crop, vegetation or soil can be made more effective if the agrochemical is present in a microemulsion and by applying the microemulsion by air induction nozzle.

[0013] More particularly, a method for applying an agrochemical in the form of a transparent oil-in-water microemulsion using an air induction nozzle is provided by the present invention. Typically the droplet size of the microemulsion is above 10 to 100 nm and contains at least one surface active agent as emulsifier. Optionally other auxiliaries and additives can be present. Generally the oil phase of the microemulsion contains a water-insoluble agrochemical and optionally other organic or inorganic water-insoluble or sparingly soluble additives.

BRIEF DESCRIPTION OF DRAWING

[0014] The present invention will be further understood with reference to the accompanying drawing which is a schematic cross sectional view of a typical air induction nozzle that can be used in accordance with the present invention.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

[0015] As described herein the microemulsions are oil-in-water microemulsions. They are transparent and stable systems which contain water-insoluble or partially soluble components oils, surface active agents and water. The clear or transparent appearance of the microemulsions is attributable to the small droplet size of the dispersed materials which is essentially 50% in the range from 100 to 300 nm and substantially optically clear microemulsions being present in the particularly preferred range of 10 to 100 nm. The microemulsions according to the invention are stable over a broad temperature range of 0 to 50° C. The pH of the microemulsion can range from 2 to 10.

[0016] The microemulsions suitable for prognosis of the invention are containing as oil phase the water-insoluble or partially soluble agrochemical. The agrochemical concentrates according to the invention contain the oil phase, i.e. agrochemical, and optionally other solvents, auxiliaries and additives soluble or dispersible in the oil phase which are commonly used in the art. These optimal ingredients make up preferably 10 to 50% by weight. The surface active agent makes up the balance of the total adjuvant present.

[0017] As the term is used herein, "agrochemicals" are substances which can be used for plant protection such as typical pesticides, but also include herbicides and fertilizers. Agrochemicals also include insecticides, acaricides, nematocides, pesticides and also repellents or rodenticides, sexual attractants, mammal and bird repellents and chemosterilants as are well known in the art. See, for example, in *Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel*, Vol. 1, Editors: R. Wegler, Springer-Verlag Berlin, 1970 and in *The Pesticide Manual, World Compendium: 8th Edition*, The British Crop Protection Council, 1987. The agrochemicals are typically insoluble or sparingly soluble in water. In the present context, this means a solubility in water at room temperature (21° C.) of less than 10% by weight and preferably less than 5% by weight. Many important agrochemicals have a solubility in water of less than 1% by weight. The agrochemicals may be solid or liquid at room

temperature and may contain mixtures of water-insoluble agrochemicals in any quantity ratios. They may also contain water-soluble compounds. Fertilizer can be present in the amount of 0.0001 to 99% by weight of the spray mixture containing the microemulsion.

[0018] The microemulsion compositions used according to the method of this invention are particularly useful when the water-insoluble oil is a pesticide. "Pesticide" includes insecticides, herbicides, plant growth regulators and fungicides. Insecticides include, for example, the well known malathion, fenrothion, dimethoate, fluralinate, permethrin, cypermethrin, fenvalerate, deltamethrin and fenpropathrin. Herbicides include, for example, glyphosate.

[0019] The herbicide compositions containing the adjuvant compositions of the present invention include, but are not limited to, glyphosate, triazines, (such as atrazine or simazine), anilines, (such as trifluralin and pendimethalin), anilides, (such as propanil), phenoxys, (such as 2,4-D), oximes, (such as sethoxydim). The insecticide compositions containing the adjuvant compositions of the present invention include, but are not limited to, organophosphates, (such as dimethoate and methyl parathion), carbamates, (such as carbaryl), and pyrethroids, (such as cyfluthrin and cypermethrin). The fungicide compositions containing the adjuvant compositions of the present invention include, but are not limited to, phthalamides, (such as captan), and conazoles, (such as propiconazole).

[0020] The surfactants suitable for use in the microemulsions of this invention include anionic, cationic, non-ionic and amphoteric surfactants and compatible mixtures thereof. Surfactants suitable for use in the formulation of the present invention are, for example, blended surfactants which are designed by the manufacturer specifically for use in emulsifiable concentrates of synthetic organic pesticides. These surfactants are believed to be blends of common anionic and non-ionic surfactants with the most functionally significant component being alkali or alkaline earth alkaryl sulfonate, such as calcium dodecylbenzene sulfonate. Examples include TOXIMUL D (Stephan Chemical); TRITON AG-180, AG-190 or AG-193 (Rohm & Haas); the ATLOX series (Imperial Chemical Industries); and the SPONTO series (Witco).

[0021] Another class of surfactants suitable for use in the microemulsions of the present invention are sodium naphthalene formaldehyde condensates. Examples of such surfactants are PETRO DISPERSANT 425 (Petro Chemicals Co., Inc.), BLANCOL N (GAF) and TAMOL N (Rohm & Haas).

[0022] Non-ionic surfactants suitable for use in the present invention include surfactants such as TRITON CF-21 (Rohm & Haas), a modified ethoxylated non-ionic surfactant. Amphoteric surfactants such as DERIPHAT BAW (Henkel), cocoamidobetaine and LONZAIN 10S and 12C (Lonza, Inc.), decylbetaine and cocobetaine can also be used in the microemulsions of this invention. Examples of suitable cationic surfactants include ETHOMEEN C-15 and T-15 (Industrial Chemical Division of Armac, Inc.), tertiary amine-ethylene oxide condensation products of primary fatty amines, tallow amines and cocoamines. The preferred surfactants are the anionic and the amphoteric surfactants. Generally, the content of surfactant is from 0.0001 to 10% by weight of a spray mixture containing the microemulsions.

[0023] In preparing the microemulsions suitable for use in the method of the invention, the vegetable oils can be used.

These include, but are not limited to vegetable seed oil or a mixture of vegetable seed oils, as they are known in the agricultural industry, crop seed oils which are produced from the particular crop from which their name is derived. Included in the vegetable oils suitable for the present invention are cotton seed oil, canola, rapeseed, peanut oil, sunflower oil, linseed oil, safflower oil, soybean oil, corn oil, olive oil, coconut oil, tall oil or other seed oils and blends of the above oils such as cotton seed oil plus soybean oil; cotton seed oil plus peanut oil; cotton seed oil plus olive oil; corn oil plus linseed oil; corn oil plus soybean oil; as well as blends of any two or more of the above disclosed vegetable oils. The vegetable oils can be present in an amount from about 1 to about 99%, preferably from about 50 to about 99% and most preferably from about 80 to about 99% of the adjuvant composition.

[0024] Additionally, the spray oil used in the microemulsions of this invention can also optimally contain agricultural spray oils which are petroleum hydrocarbon oils. These spray oils are the refined fraction of petroleum oil and the preferred petroleum oil is a paraffin oil which is a blend of C_{10} - C_{18} saturated aliphatic hydrocarbons. Spray oils can be characterized by specifications such as unsulfonated residue, API-gravity, distillation range and pour point. A high unsulfonated residue (UR) indicates a minimum of reactive material in the spray oil and the degree of refinement thereof. This UR value corresponds to about 100% minus the aromatic content. Kerosine, coal oil, naphtha and diesel fuel are all phytotoxic and exhibit low UR values due to their reactivity and therefore, they all have a high aromatic content. Paraffinic oils that have high UR values exhibit little or no phytotoxicity. A minimum of 92% UR is typically required for agricultural spray oils. A spray oil with a 31-34 API gravity indicates a high degree of paraffinic oil content. An API gravity value of 23 or less indicates an oil with aromatic and naphthenic constituents. As a result, such oils are more reactive and phototoxic. The distillation range determines physical properties of spray oils. Also, a high boiling range is an indication of an oil's phytotoxicity. Lower boiling ranges indicate that the oil has an increased evaporation rate and lower tenacity.

[0025] The microemulsion formulations of the present invention containing pesticidally active components are concentrates. Before normal use, these concentrates are diluted with water to a concentration providing from 0.01 to 0.1 weight percent of the active ingredient. Therefore, the ability of the composition to disperse easily in water is critical.

EXAMPLES

[0026] The following examples are suitable adjuvant formulations that can be used to prepare microemulsions:

Raw Material	%
<u>A. Formula</u>	
Paraffinic Hydrocarbon Solvent	60.0
Alkyl Aryl Ethoxylate Phosphate	5.0
Amino Ethyl Ethanol Amine	0.35
Alkyl Aryl Ethoxylate POE 6	4.0
Ethoxylated sorbitan monooleate POE 20	16.45
Ethoxylated C6-12 alcohol POE 2	13.0
Defoamer	0.2

-continued

Raw Material	%
Water	1.0
Total	100.0
<u>B. Formula</u>	
Alkyl Aryl Ethoxylate POE 6	2.72
Alkyl Aryl Ethoxylate POE 9	3.06
Distilled Tall Oil Fatty Acid	10.45
Paraffinic Hydrocarbon Solvent	83.0
Water	0.68
Total	100.0
<u>C. Formula</u>	
C 18 methyl soyate	85.0
Alkyl Aryl Ethoxylate POE 6	10.0
Alkyl Aryl Ethoxylate POE 9	5.0
Total	100.0
<u>D. Formula</u>	
C 18 methyl soyate	80.0
Alkyl Aryl Ethoxylate POE 6	5.0
Polyether-polymethylsiloxane-copolymer	15.0
Total	100.0
<u>E. Formula</u>	
C 18 methyl Rapeate	19.2
Water	38.5
Citric Acid 50%	0.28
Glycerol Monooleate	8.4
C8-10 Alkyl Polyglycoside	33.62
Total	100.0
<u>F. Formula</u>	
32% Nitrogen	58.5
C8-10 Alkyl Polyglycoside	1.5
Water	3.0
Phosphate ester of TriDecyl alcohol	8.2
C 18 methyl soyate	10.7
Ethoxylated Castor. POE-16	14.8
Polyether-polymethylsiloxane-copolymer	2.5
Defoamer	0.1
Amino Ethyl Ethanol Amine	0.7
Total	100

Air Entrapment Definition:

[0027] The key characteristic of sprays produced from air induction nozzles is the entrapment of air (air bubbles) in the spray droplets. The air bubbles affect droplet size and droplet velocity and therefore droplet impaction and spray retention on the target surfaces. The air bubbles in the spray droplet tend to reduce the density of the droplet and improve droplet impaction and spray retention on target surfaces compared to droplets of similar size that do not contain air.

Nozzles Types

[0028] Suitable nozzles for purposes of the present invention include the Hardi InJet 11001 nozzles manufactured by Hardi International, Davenport, Iowa 528056. Air induction nozzles are known in the art as shown for example in U.S. Pat. No. 5,765,761, U.S. Pat. No. 4,004,733 and U.S. Pat. No. 5,975,425.

[0029] The only type of air induction nozzle used in standard agricultural practices can be classified as containing a venturi device, which is designed into the nozzle body.

These are small inlets in the side of the body of the nozzle that allows air to be injected into the stream of liquid passing over the inlet. The air entrapped in the liquid lowers the spray pressure within the nozzle body, and also air is entrapped within the spray solution, which lowers the density of the sprayed solution. The result of the entrapped air improves droplet impaction and spray retention on target surfaces. Air induction nozzles minimize fine droplets. Hence, undesired drift is reduced.

[0030] FIG. 1 shows a schematic cross sectional view of a typical nozzle (1) of the air induction type showing feed lines 2, 3 for feeding components of the spray. The spray liquid 4 then passes through nozzle body 5. Air inlet 6 introduces air to create a venturi jet effect. The air-liquid mixture is mixed in the mixing chamber 7 of the valve body. The spray exits at the tip orifice 8 to contact the intended plant, crop or soil with the desired agrochemical composition.

[0031] Further variations and modifications of the foregoing will be apparent to those skilled in the art and are intended to be encompassed by the claims appended hereto.

We claim:

1. A method for enhancing the deposition of an agrochemical onto an agricultural substrate comprising:

applying thereto a sufficient amount of an aqueous microemulsion of an agrochemical and a surface active agent by an air induction spray.

2. A method for increasing the amount of air entrapped in a spray of an agrochemical comprising:

spraying a microemulsion of an agrochemical and surfactant through an air induction nozzle.

3. A method for treating an agricultural substrate comprising:

contacting said substrate with an agrochemical composition containing an agrochemical microemulsion and water by spraying said microemulsion using an air induction nozzle.

4. The method of claim 1, wherein the microemulsion contains a herbicide, a crop oil or vegetable oil in addition to said surfactant.

5. The method according to claim 1, wherein the surfactant is present in the amount of 0.0001 to 10% by weight of a spray mixture containing said microemulsion.

6. The method according to claim 1, wherein a fertilizer is present in the amount of 0.0001 to 99% by weight of a spray mixture containing said microemulsion.

7. The method according to claim 1, wherein the pH of the microemulsion is from 2 to 10.

8. The method according to claim 1, wherein the microemulsion and water are present in a weight ratio of 1:10 to 1:2000.

9. A method for treating an agricultural substrate in the form of vegetation or soil comprising:

providing an agrochemical composition in the form of a microemulsion containing an agrochemical, water, a surfactant and at least one of a vegetable oil, modified vegetable oil, modified natural oil and a paraffin oil

applying said agrochemical composition to said substrate by spraying a sufficient amount of said composition onto said substrate by air induction spray means.

10. The method according to claim 9, wherein said microemulsion further contains a defoamer.

* * * * *

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

(PCT Rule 43bis.1)

To: PAUL L. SHARER
JONES DAY
222 EAST 41ST STREET
NEW YORK, NY 10017-6702

Date of mailing
(day/month/year) **14 JUL 2008**

Applicant's or agent's file reference
11801-193-28

FOR FURTHER ACTION

See paragraph 2 below

International application No.
PCT/US 08/04721

International filing date (day/month/year)
11 April 2008 (11.04.2008)

Priority date (day/month/year)
12 April 2007 (12.04.2007)

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
IPC(8) - A01N 25/00; A01N 37/00 (2008.04)
USPC - 504/116.1; 514/509

Applicant **UNIQEMA AMERICAS, INC.**

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☐ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☒ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. FURTHER ACTION

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

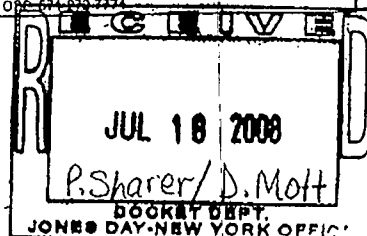
Name and mailing address of the ISA/US
Mail Stop PCT, Attn: ISA/US
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450
Facsimile No. 571-273-3201

Date of completion of this opinion
2 July 2008 (02.07.2008)

Authorized officer:
Lee W. Young

PCT Helpdesk: 671-272-4300
PCT OPS: 671-273-7774

Form PCT/ISA/237 (cover sheet) (April 2007)



WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.

PCT/US 08/04721

Box No. I Basis of this opinion

1. With regard to the language, this opinion has been established on the basis of:
☒ the international application in the language in which it was filed.
☐ a translation of the international application into _____ which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b)).
2. ☐ This opinion has been established taking into account the rectification of an obvious mistake authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43bis.1(a)).
3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, this opinion has been established on the basis of:
 - a. type of material
☐ a sequence listing
☐ table(s) related to the sequence listing
 - b. format of material
☐ on paper
☐ in electronic form
 - c. time of filing/furnishing
☐ contained in the international application as filed
☐ filed together with the international application in electronic form
☐ furnished subsequently to this Authority for the purposes of search
4. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table(s) relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.
5. Additional comments:

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.

PCT/US 08/04721

Box No. V	Reasoned statement under Rule 43bis, 1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement																										
1. Statement	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 30%; vertical-align: top;">Novelty (N)</td> <td style="width: 10%; vertical-align: top;">Claims</td> <td style="width: 40%; border-bottom: 1px solid black;">1-10</td> <td style="width: 20%; text-align: center;">YES</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="vertical-align: top;">Claims</td> <td style="border-bottom: 1px solid black;">None</td> <td style="text-align: center;">NO</td> </tr> <tr> <td style="vertical-align: top;">Inventive step (IS)</td> <td style="vertical-align: top;">Claims</td> <td style="border-bottom: 1px solid black;">None</td> <td style="text-align: center;">YES</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="vertical-align: top;">Claims</td> <td style="border-bottom: 1px solid black;">1-10</td> <td style="text-align: center;">NO</td> </tr> <tr> <td style="vertical-align: top;">Industrial applicability (IA)</td> <td style="vertical-align: top;">Claims</td> <td style="border-bottom: 1px solid black;">1-10</td> <td style="text-align: center;">YES</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="vertical-align: top;">Claims</td> <td style="border-bottom: 1px solid black;">None</td> <td style="text-align: center;">NO</td> </tr> </table>	Novelty (N)	Claims	1-10	YES		Claims	None	NO	Inventive step (IS)	Claims	None	YES		Claims	1-10	NO	Industrial applicability (IA)	Claims	1-10	YES		Claims	None	NO		
Novelty (N)	Claims	1-10	YES																								
	Claims	None	NO																								
Inventive step (IS)	Claims	None	YES																								
	Claims	1-10	NO																								
Industrial applicability (IA)	Claims	1-10	YES																								
	Claims	None	NO																								
2. Citations and explanations:	Claims 1-10 lack an inventive step under PCT Article 33(3) as being obvious over US 2006/0063678 A1 to Brigrance et al. (hereinafter Brigrance). As to claims 1 and 7, Brigrance teaches an agrochemical concentrate formulation which is a homogeneous stable liquid which is capable of forming a stable dilution with water (para [0015], [0025]) and which comprises: a) from 1 to 50% by weight of at least one biologically efficacious oil (para [0023]-[0024]); b) water (para [0015]); c) from 5-50% by weight of at least one agrochemical that is dissolved in the water (para [0017]-[0019]); and d) from 1-25% by weight of a stabilizing surfactant composition, based on non-ionic and anionic or amphoteric surfactants, comprising at least two surfactants (i.e., a "mixture" of surfactants) (para [0020]-[0022], [0026], Table 1). Brigrance does not teach that the agrochemical forms an aqueous electrolyte when dissolved in water. However, it would have been obvious that the agrochemical forms an aqueous electrolyte in water, because Brigrance teaches a wide variety of fertilizers, pesticides, and herbicides (para [0017]-[0019]), which one of skill in the art would have known are routinely formulated as ionic salts which inherently form aqueous electrolytes in water. Brigrance further does not teach that at least one surfactant is oil-compatible or that the second surfactant is water soluble. However, it would have been obvious that at least one surfactant is oil-compatible and at least one is water-soluble because Brigrance teaches a wide variety of non-ionic and anionic or amphoteric surfactants (para [0020]-[0022]), and further teaches that the surfactants are compatible with the disclosed oil and water emulsions (para [0020]). Brigrance further does not teach that the surfactants are electrolyte-tolerant. However, it would have been obvious that the surfactants would be electrolyte-tolerant, because Brigrance teaches that the surfactants are compatible with the agrochemicals (para [0020]), which, as discussed above, are routinely formulated as ionic salts. Brigrance further does not teach that the water comprises 20-60% by weight of the composition. However, it would have been obvious to one of skill in the art that the water would comprise 20-60% by weight, because Brigrance teaches wide ranges of concentrations of the other components (see above), and use of the recited ranges of the other components would result in compositions with 20-60% water. As to claim 2, Brigrance teaches that the agrochemical is at least one plant nutrient material (i.e., fertilizer) (para [0017]), pesticide (para [0018]), and/or herbicide (para [0019]). As to claim 3, Brigrance teaches that, in the stabilizing surfactant composition, at least one surfactant comprises a non-ionic surfactant (para [0020]-[0022]). As to claim 4, Brigrance teaches that at least one surfactant includes a sorbitan ester (ethoxylated sorbitan monooleate) (para [0026], Table 1). As to claim 5, Brigrance teaches in the stabilizing surfactant composition, at least one surfactant comprises a non-ionic, anionic, or amphoteric surfactant (para [0020]-[0022]). As to claim 6, Brigrance teaches that the surfactant includes an alkyl ether phosphate (para [0026], Table 1). As to claim 8, Brigrance teaches an agrochemical spray formulation which comprises the disclosed concentrate formulation diluted with from 1 to 10,000 parts water per part concentrate (para [0025], [0027]). As to claim 9, Brigrance teaches a method of making an agrochemical spray formulation which comprises diluting the disclosed concentrate with from 10 to 1000 parts water per part concentrate (para [0025], [0027]). As to claim 10, Brigrance teaches a method of treating a crop or soil with a spray formulation which includes the disclosed agrochemical formulation diluted with from 1 to 10,000 parts water per part concentrate (para [0025], [0027], [0030]). Claims 1-10 have industrial applicability as defined by PCT Article 33(4) because the subject matter can be made or used in industry.																										

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.

PCT/US 08/04721

Box No. VIII Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:
Claim 4 depends from itself. For the purposes of search, an assumption was made that claim 4 depends from claim 1.

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

SHARER, Paul, L.
Jones Day
222 East 41st Street
New York, NY 10017-6702
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Date of mailing (day/month/year) 12 August 2009 (12.08.2009)		
Applicant's or agent's file reference 11801-193-28		IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/US2008/004721		International filing date (day/month/year) 11 April 2008 (11.04.2008)

1. The following indications appeared on record concerning:			
☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative			
Name and Address UNIQEMA AMERICAS, INC. 4650 South Racine Avenue Chicago, IL 60609 United States of America	State of Nationality US	State of Residence US	
	Telephone No.		
	Facsimile No.		
	E-mail address		
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:			
☐ the person ☒ the name ☒ the address ☐ the nationality ☐ the residence			
Name and Address UNIQEMA AMERICA LLC 1209 Orange Street Wilmington New Castle, Delaware 19801 United States of America	State of Nationality US	State of Residence US	
	Telephone No.		
	Facsimile No.		
	E-mail address ☐ Notifications by e-mail authorized		
3. Further observations, if necessary:			
4. A copy of this notification has been sent to:			
☒ the receiving Office ☐ the International Searching Authority ☐ the Authority(ies) specified for supplementary search		☐ the International Preliminary Examining Authority ☒ the designated Offices concerned ☐ the elected Offices concerned ☐ other:	

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Thorax Bernard e-mail pt03.pct@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 03
---	--

Facsimile No. +41 22 338 87 20

Form PCT/IB/306 (January 2009)

I/D5NTJQOD0

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

SHARER, Paul, L.
Jones Day
222 East 41st Street
New York, NY 10017-6702
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Date of mailing (day/month/year) 14 April 2009 (14.04.2009)		
Applicant's or agent's file reference 11801-193-28	IMPORTANT NOTIFICATION	
International application No. PCT/US2008/004721	International filing date (day/month/year) 11 April 2008 (11.04.2008)	

1. The following indications appeared on record concerning:			
☒ the applicant	☒ the inventor	☐ the agent	☐ the common representative
Name and Address LINDER, Gregory, James 18 Hayloft Circle Wilmington, DE 19808 United States of America		State of Nationality US	State of Residence US
		Telephone No.	
		Facsimile No.	
		E-mail address	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:			
☐ the person	☒ the name	☐ the address	☐ the nationality ☐ the residence
Name and Address LINDNER, Gregory, James 18 Hayloft Circle Wilmington, DE 19808 United States of America		State of Nationality US	State of Residence US
		Telephone No.	
		Facsimile No.	
		E-mail address ☐ Notifications by e-mail authorized	
3. Further observations, if necessary:			
4. A copy of this notification has been sent to:			
☒ the receiving Office	☐ the International Preliminary Examining Authority		
☐ the International Searching Authority	☒ the designated Offices concerned		
☐ the Authority(ies) specified for supplementary search	☐ the elected Offices concerned		
	☐ other:		

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Benyahia Tewfik e-mail pt03.pct@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 03
Facsimile No. +41 22 338 87 20	

PCTNOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SHARER, Paul, L.
Jones Day
222 East 41st Street
New York, NY 10017-6702
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Date of mailing (day/month/year) 13 May 2008 (13.05.2008)			
Applicant's or agent's file reference 11801-193-28	IMPORTANT NOTIFICATION		
International application No. PCT/US2008/004721	International filing date (day/month/year) 11 April 2008 (11.04.2008)		
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 12 April 2007 (12.04.2007)		
Applicant	UNIQEMA AMERICAS, INC. et al		

- By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- (If applicable)* The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- (If applicable)* An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
12 April 2007 (12.04.2007)	60/907,648	US	24 April 2008 (24.04.2008)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Beate Giffo-Schmitt

Facsimile No. +41 22 338 82 70

e-mail PT03.PCT@WIPO.INT
Telephone No. +41 22 338 74 03

Form PCT/IB/304 (October 2005)

I/DNIXQRK00



No. 09-112329- -00000-0000

Fecha: 2009-10-09 14:42:36

Dep. 2020 NUECREACION

Tra. 11 PATENTEIYII

Evé: 378 FASENACIONALI

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 61

SUPERINTENDENCIA

**REQUISITOS MÍNIMOS PARA ADMISIÓN 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 ☐

Firma Responsable

Fecha

09-10-2009

Carrera 13 No. 27-00, Piso 5, 7y10'

Conmutador: 3 82 0840

Fax: 3505220

E-mail: info@sic.gov.cowww.sic.gov.co

Bogotá D.C. - Colombia