COMPOSICIONES DE MICRONUTRIENTES

La presente invención se refiere a concentrados/formulaciones de micronutrientes agroquímicos y dispersantes para dichos concentrados/formulaciones, en particular dispersantes para su uso en dichos concentrados/formulaciones para suspender micronutrientes sólidos en formulaciones de tipo concentrado en suspensión que comprenden uno o más micronutrientes. La presente invención también incluye métodos de tratamiento de cultivos con tales formulaciones.

Las formulaciones agroquímicas habitualmente se suministran al usuario final como un concentrado que después se diluye para su uso. Los activos y micronutrientes agroquímicos se pueden añadir en la mezcla de tanque en el punto de dilución. Sin embargo, el propio concentrado puede comprender todos los componentes necesarios de modo que solo se requiere una simple dilución antes del tratamiento de los cultivos.

Los micronutrientes sólidos, en particular, pueden ser insolubles o solo parcialmente solubles en agua, lo que dificulta el suministro del concentrado que comprende el micronutriente. Además, la tasa de inclusión típica de micronutrientes en los concentrados puede ser baja, de menos del 20 % en peso de la sal micronutriente. Los concentrados son, en consecuencia, muy voluminosos.

Adicionalmente, se ha encontrado que el uso de cantidades mayores de micronutrientes en un concentrado puede dar lugar a inestabilidad en la mezcla del tanque diluida tanto antes como después de añadir una sustancia activa agroquímica. La mezcla del tanque puede sufrir coalescencia/floculación no

deseada.

La presente invención busca proporcionar concentrados de micronutrientes estables que incluyen dispersantes, en los que dichos dispersantes pueden superar los problemas descritos anteriormente. Adicionalmente, la presente invención busca proporcionar dispersantes que tienen propiedades deseadas de una dispersión estable y la suspensión de los micronutrientes sólidos en la suspensión concentrada y en un concentrado diluido.

La presente invención también proporciona el uso de los dispersantes en composiciones agroquímicas formadas mediante la dilución del concentrado y en combinación con una sustancia activa agroquímica. La presente invención también busca proporcionar el uso de concentrados diluidas que comprenden dichos dispersantes para el tratamiento de cultivos.

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

i) al menos un micronutriente;

ii) un dispersante, siendo dicho dispersante un copolímero de estireno (met)acrílico.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método de preparación de un concentrado agroquímico de acuerdo con el primer aspecto, comprendiendo dicho método mezclar:

al menos un micronutriente;

un dispersante, siendo dicho dispersante un copolímero de estireno (met)acrílico.

De acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona una formulación agroquímica formada mediante dilución con agua del

concentrado de acuerdo con el primer aspecto, y la adición de al menos una sustancia activa agroquímica.

De acuerdo con un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de un copolímero de estireno (met)acrílico como dispersante en un concentrado agroquímico que comprende al menos un micronutriente.

De acuerdo con un quinto aspecto de la presente invención, se proporciona un método de tratamiento de vegetación para el control de plagas, comprendiendo el método la aplicación de una formulación agroquímica del tercer aspecto, ya sea a dicha vegetación o al entorno inmediato de dicha vegetación.

De acuerdo con un sexto aspecto de la presente invención, se proporciona un método para formar una formulación agroquímica que comprende las etapas de:

preparar una formulación activa que comprende al menos una sustancia activa agroquímica diluida en agua; y

añadir un concentrado de micronutrientes de acuerdo con el primer aspecto o el sexto aspecto.

Se ha encontrado que los dispersantes que son copolímeros de estireno (met)acrílicos cuando se usan en concentrados agroquímicos son capaces de proporcionar la estabilidad y la capacidad de suspensión de los micronutrientes y, en particular, cuando la concentración de los micronutrientes es alta.

Tal como se usa en el presente documento, las expresiones "por ejemplo", "tal como" o "incluyendo" tienen el objetivo de introducir ejemplos que aclaran aún más la materia objeto general. A menos que se especifique lo contrario, estos ejemplos solo se proporcionan como una ayuda para la comprensión de las aplicaciones ilustradas en la presente divulgación y no pretenden ser limitantes

de ninguna manera.

Se entenderá que, al describir el número de átomos de carbono en un grupo sustituyente (por ejemplo, "alquilo C_1 a C_6 "), el número se refiere al número total de átomos de carbono presentes en el grupo sustituyente, incluyendo cualquiera presente en cualquier grupo ramificado. Además, al describir el número de átomos de carbono en, por ejemplo, ácidos grasos, se refiere al número total de átomos de carbono, incluyendo el que está en el ácido carboxílico, y cualquier presente en cualquier grupo de ramificación.

El dispersante de la presente invención puede denominarse en el presente documento dispersante polimérico.

El dispersante polimérico puede ser un copolímero de estireno de ácido (met)acrílico. Las unidades de repetición en el copolímero se consideran convenientemente residuos de componentes monoméricos. El dispersante polimérico puede, preferentemente, dispersarse en agua.

El monómero o monómeros de ácido (met)acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico o una mezcla de dos o más de estos. El monómero o monómeros de ácido (met)acrílico pueden ser o incluir monómeros (met)acrílicos que son derivados de ácido (met)acrílico que incluyen un ácido fuerte, especialmente grupos de ácido sulfato o ácido sulfónico (o sus sales).

Entre los ejemplos de tales monómeros se incluyen sulfonato de metilpropilacrilamido (AMPS) e isetionato de ácido (met)acrílico. Cuando están presentes tales monómeros modificados con ácidos fuertes forman, generalmente, de 1 a 30 % en moles, más habitualmente de 2 a 20 % en moles y, de manera deseable, de 5 a 15 % en moles de los monómeros de ácido acrílico en el copolímero.

El monómero o monómeros de estireno puede ser, y, deseablemente es, estireno como tal o un estireno sustituido, en particular un hidrocarbilo, deseablemente alquilo, estireno sustituido, en el que el sustituyente o sustituyentes están en el grupo vinilo o en el anillo aromático del estireno, por ejemplo, estireno α-metilestireno y viniltolueno. Como con el monómero de ácido (met)acrílico, el monómero de estireno puede ser o incluir monómeros de estireno que incluyen sustituyentes fuertemente ácidos, en particular ácido sulfónico. Cuando están presentes tales monómeros modificados con ácidos fuertes forman, generalmente, de 1 a 30 % en moles, más habitualmente de 2 a 20 % en moles y, de manera deseable, de 5 a 15 % en moles de los monómeros de estireno en el copolímero.

En el copolímero de estireno (met)acrílico que se puede dispersar en agua usado en la invención, la relación molar de los restos del monómero o monómeros de ácido (met)acrílico y el monómero o monómeros de estireno es, en general, de 20:1 a 1:5, más normalmente de 10:1 a 1:2 y, en particular, de 3:1 a 1:1. Generalmente correspondientemente, las proporciones de los restos de los monómeros en peso son normalmente de 93 % en peso a 10 % en peso, más habitualmente de 87 % en peso a 25 % en peso, particularmente de 67 % en peso a 40 % en peso del monómero o monómeros de ácido (met)acrílico y de 7 % en peso a 90 % en peso, más habitualmente de 13 % en peso a 75 % en peso, particularmente de 33 % en peso a 60 % en peso del monómero o monómeros de estireno.

Se pueden incluir otros monómeros, tales como monómeros ácidos, por ejemplo ácido itacónico o ácido o anhídrido maleico; monómeros fuertemente ácidos tales como ácido metalilsulfónico (o una sal); o monómeros acrílicos no

ácidos, por ejemplo, ésteres acrílicos que pueden ser ésteres de alquilo, particularmente ésteres de alquilo de C_1 a C_6, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de butilo o acrilato de butilo, o hidroxialquilésteres, particularmente hidroxialquilésteres de C_1 a C_6, tales como metacrilato de hidroxietilo o metacrilato de hidroxipropilo; o monómeros de vinilo tales como acetato de vinilo. Normalmente, la proporción de estos otros monómero(s) no será superior a aproximadamente 25 % en moles, por lo general no superior a aproximadamente 15 % en moles, más habitualmente no superior a aproximadamente 5 % en moles, del total de monómeros utilizados. La proporción en peso de otros monómeros normalmente no será superior a aproximadamente 30 % en peso, por lo general no superior a aproximadamente 20 % en peso, más normalmente no superior a aproximadamente 10 % en peso.

El dispersante polimérico puede ser un único copolímero de estireno de ácido acrílico o una mezcla que incluye dos o más de tales copolímeros. En particular, cuando se incluyen restos de ácido fuerte en el dispersante polimérico, el dispersante puede ser una mezcla de copolímero que incluye restos de ácidos fuertes y copolímero que no incluye tales restos. En tales mezclas, generalmente es deseable que la relación de tales copolímeros sea de 1:10 a 10:1, más habitualmente de 5:1 a 1:5, en peso. En particular, la proporción de copolímero que incluye residuos de ácidos fuertes es, de forma deseable, de al menos 25 %, más habitualmente de al menos 40 %, en peso del dispersante polimérico.

Cuando se incluyen restos de ácidos fuertes en el dispersante polimérico, la proporción total de restos monoméricos que incluyen grupos de ácido fuerte es, de forma deseable, de 0,25 % en moles a 25 % en moles, más habitualmente de 0,5 % en moles a 20 % en moles y, deseablemente, de 1 % en moles a 10 % en

moles.

La inclusión de monómeros que tienen grupos sustituyentes fuertemente ácidos en el dispersante polimérico puede proporcionar una mejor dispersión de la forma granular sólida de las formulaciones agroquímicas cuando se dispersan en agua dura, particularmente en agua que tiene una dureza por encima de 500 ppm, por ejemplo de hasta 1.000 ppm, hasta 2.000 ppm o incluso hasta 5.000 ppm.

El dispersante polimérico tiene, deseablemente, un peso molecular de 750 a 20.000, más deseablemente de 1.000 a 10.000 y en particular de 1.500 a 5.000.

El dispersante polimérico se puede utilizar como el ácido libre o como una sal. En la práctica, la forma presente en una formulación se determinará por la acidez de la formulación. Deseablemente, la formulación será casi neutra y, por lo tanto, la mayor parte de los grupos ácidos estarán presentes como sales. Los cationes en cualquiera de tales sales pueden ser metales alcalinos, en particular sodio y/o potasio, amonio o amina, incluyendo alcanolamina, tal como etanolamina, en particular trietanolamina.

Los dispersantes poliméricos usados en esta invención están, deseablemente, libres de disolvente que pueda interferir con el micronutriente o hacer que los gránulos se peguen. Asimismo, es útil si el dispersante polimérico se puede utilizar de forma satisfactoria en diversos procesos de granulación diferentes. Más deseablemente, el dispersante polimérico es estable al calor y no gelificante.

Para ayudar a la dispersión del componente o componentes micronutrientes en la formulación de pulverización después de la dilución con agua, es conveniente que el dispersante polimérico sea compatible con la superficie de

cualquier micronutriente insoluble en agua presente en la formulación y, con mayor frecuencia, interaccione fuertemente con la misma. Los micronutrientes insolubles en agua se pueden utilizar como polvos, absorberse/adsorberse sobre material de soporte sólido o en forma microencapsulada. Cuando se utilizan micronutrientes microencapsulados, el dispersante polimérico también es, deseablemente, compatible con materiales de la pared de la cubierta habituales utilizados en tales microcápsulas, por ejemplo, poliurea, poliuretano, poliéster, policarbonato, polisulfonamida y poliamida.

El agente dispersante usado en la formulación de la invención puede ser totalmente de copolímeros de estreno (met)acrílico o puede incluir otros materiales dispersantes, tales como los dispersantes convencionales mencionados anteriormente, tales como condensados de naftaleno sulfonato formaldehído, lignosulfonatos, copolímeros de anhídrido maleico y ácido fenolsulfónico condensado y sus sales. Cuando se utiliza en tales combinaciones, la proporción en peso del copolímero o copolímeros de estireno (met)acrílico y tales dispersantes convencionales será, normalmente, de 16 a 2:1, respectivamente, y, con mayor frecuencia, de 12 a 4:1, particularmente de 10 a 6:1.

Se pueden incluir otros dispersantes convencionales y adyuvantes de dispersión tales como polivinilpirrolidona (PVP), alcohol polivinílico (PVOH), ésteres de fosfato tales como los ésteres de fosfato basados en triesterilfenol disponibles como Soprofor FL, carbometoxicelulosa (CMC), almidón, alginato, goma arábiga, sorbitol, y sacarosa (como se ha mencionado anteriormente).

Cuando se utilizan dichos materiales convencionales, normalmente se utilizan como componentes minoritarios del agente dispersante, por ejemplo a de

1 % en peso a 20 en % en peso del dispersante total.

El dispersante de la presente invención normalmente se utilizará en una cantidad proporcional a la cantidad del micronutriente en el concentrado. Normalmente, la concentración del dispersante en un concentrado de este tipo será de 0,2 % en peso a 50 en peso. Preferentemente, de 0,4 % en peso a 30 % en peso. Más preferentemente, de 0,5 % en peso a 20 % en peso. Más preferentemente, de 0,5 % en peso a 10 % en peso. Lo más preferentemente, de 1,0 % en peso a 8 % en peso.

Los dispersantes poliméricos se pueden preparar por polimerización iniciada por radicales libres, por ejemplo, usando un peróxido o un iniciador redox, en particular mediante polimerización en solución, de los monómeros constituyentes, opcionalmente también con un agente de transferencia de cadena tal como un mercaptano de alquilo que actúa controlando el peso molecular del polímero. Los métodos adecuados se describen, por ejemplo, en el documento EP 0697422.

El concentrado puede comprender adicionalmente un agente o agentes humectantes. Los agentes humectantes pueden incluirse en el concentrado para acelerar la dispersión del micronutriente y para mejorar la humectación de las hojas de la planta mediante el pulverizador una vez que se diluye el concentrado para su uso.

Los agentes humectantes adecuados se pueden seleccionar de tensioactivos no iónicos. En particular, los agentes humectantes se pueden seleccionar de etoxilatos de alcohol, por ejemplo, de C_9 a C_{15}, particularmente alcoholes primarios, que pueden ser lineales o ramificados, en particular monorramificados, etoxilatos con de 5 a 30 moles de óxido de etileno; y alcoxilatos de dichos alcoholes, particularmente etoxilatos/propoxilatos mixtos que

pueden ser alcoxilatos mixtos bloqueados o aleatorios que normalmente contienen de 3 a 10 restos de óxido de etileno y de 1 a 5 restos de óxido de propileno, en particular cuando la cadena de polialcoxilato está terminada con una o varias unidades de óxido de propileno; copolímeros de polioxietileno/polioxopropileno, en particular copolímeros de bloque, tales como la serie de copolímeros Synperonic PE y Atlas G 5000 disponibles en Uniqema, y alquilpolisacáridos; tensioactivos aniónicos, por ejemplo isetionatos, tales como isetionato de cocoílsodio, ácidos naftalenosulfónicos o sulfosuccinatos. También se pueden usar mezclas de tales agentes humectantes.

Los alcoxilatos no iónicos adecuados que tienen una utilidad concreta como agentes humectantes en el contexto de la presente invención se pueden seleccionar de etoxilato de alcohol laurílico (4 EO), etoxilato de alcohol laurílico (5 EO), etoxilato de alcohol laurílico (6 EO), etoxilato de oleílo (3 EO), etoxilato de oleílo (5 EO) o etoxilato de oleílo (10 EO).

Los alcoxilatos no iónicos pueden, en particular, seleccionarse de entre los que son miscibles con el dispersante.

Normalmente, la cantidad del agente humectante en el concentrado será de 0,2 % en peso a 50 % en peso. Preferentemente, de 0,4 % en peso a 30 % en peso. Más preferentemente, de 0,5 % en peso a 20 % en peso. Más preferentemente, de 0,5 % en peso a 10 % en peso. Lo más preferentemente, de 1,0 % en peso a 8 % en peso.

El concentrado comprende al menos un micronutriente. En tales concentrados, el micronutriente está normalmente en forma seca.

Nutrientes hace referencia a elementos químicos y compuestos que se desea o son necesarios para estimular o mejorar el crecimiento de la planta.

Generalmente, los nutrientes se pueden describir como macronutrientes o micronutrientes. Los nutrientes adecuados para su uso en los concentrados según la invención son micronutrientes, preferentemente aquellos que son sólidos a temperatura ambiente o son parcialmente solubles en agua.

Los micronutrientes se refieren normalmente a metales traza u oligoelementos, y, con frecuencia, se aplican a dosis bajas. Los micronutrientes adecuados incluyen oligoelementos seleccionados de cinc, boro, cloro, cobre, hierro, molibdeno y manganeso. Se prevé que el dispersante de la presente invención tendrá una amplia aplicabilidad a todos los tipos de micronutrientes.

Los micronutrientes pueden estar en una forma soluble o estar incluidos como sólidos insolubles y pueden estar en forma de sales o quelatos. Preferentemente, el micronutriente está en forma de un carbonato o de óxido.

Preferentemente, el micronutriente se puede seleccionar de cinc, calcio, molibdeno o manganeso, o magnesio. Lo más preferentemente de manganeso.

El micronutriente puede estar presente, preferentemente, en forma de sal. Los micronutrientes particularmente preferidos para su uso con la presente invención se pueden seleccionar de entre óxido de cinc, carbonato de manganeso, óxido de manganeso o carbonato de calcio.

La cantidad de micronutrientes en el concentrado puede ser de al menos 40 % en peso, más habitualmente de al menos 50 % en peso, particularmente de al menos 55 % en peso. Esto se basa en la cantidad de micronutrientes sólidos en el concentrado total.

El tamaño de partícula de las partículas de micronutrientes, o que los incluyen, en el concentrado debe ser lo suficientemente pequeño como para que no haya riesgo de bloquear los chorros de pulverización.

Normalmente, como una mezcla en las formulaciones durante la formación, el tamaño promedio de partícula de los micronutrientes sólidos es de 50 µm a 100 µm, pero las formulaciones normalmente se muelen en húmedo después de la mezcla para reducir el tamaño promedio de partícula de 1 µm a 10 µm, más preferentemente de 1 µm a 5 µm.

El uso de dispersantes es, en parte, para evitar la aglomeración de las partículas de micronutrientes, o que los incluyen, durante el almacenamiento y el uso.

El concentrado de la presente invención también puede comprender al menos un macronutriente. Los macronutrientes normalmente se refieren a aquellos que comprenden nitrógeno, fósforo, y potasio, e incluyen fertilizantes tales como sulfato de amonio, y agentes de acondicionamiento de agua. Los macronutrientes adecuados incluyen fertilizantes y otros compuestos que contienen nitrógeno, fósforo azufre, y agentes de acondicionamiento del agua.

Los fertilizantes adecuados incluyen fertilizantes inorgánicos que proporcionan nutrientes tales como nitrógeno, fósforo, potasio o azufre. Entre los ejemplos de dichos fertilizantes se incluyen:

para el nitrógeno como nutriente: nitratos y o sales de amonio tales como nitrato de amonio, incluyendo en combinación con urea, por ejemplo, como materiales de tipo urano, nitrato de amonio calcio, nitrato de sulfato de amonio, fosfatos de amonio, en particular fosfato de monoamonio, fosfato de diamonio y polifosfato de amonio, sulfato de amonio, y los menos utilizados nitrato de calcio, nitrato de sodio, nitrato de potasio y cloruro de amonio;

para el fósforo como nutriente: formas ácidas de fósforo, tales como

ácidos fosfórico, pirofosfórico o polifosfórico, pero, más generalmente, las formas de sales tales como fosfatos de amonio, en particular fosfato de monoamonio, fosfato de diamonio y polifosfato de amonio, fosfatos de potasio, en particular dihidrogenofosfato de potasio y polifosfato de potasio;

para el azufre como nutriente: sulfato de amonio y sulfato de potasio, por ejemplo, el sulfato mixto con magnesio.

Se entenderá que la expresión "concentrado agroquímico" se refiere a una composición concentrada diseñada para su dilución con agua (o un líquido a base de agua) para formar las formulaciones de pulverización correspondientes antes de la aplicación. La concentración real de la sustancia agroquímica en el concentrado dependerá de la naturaleza del micronutriente y de la concentración deseada del micronutriente diluido en el tanque de pulverización.

El concentrado, preferentemente, no puede comprender ninguna sustancia activa agroquímica. En tal realización, la sustancia activa se añadiría más tarde en la formulación de pulverización.

El concentrado puede comprender también agua en una cantidad de 10 a 70 % en peso. Preferentemente, en la cantidad de 20 a 60 % en peso. Lo más preferentemente, de 25 % en peso a 50 % en peso.

El concentrado puede formularse como un concentrado emulsionable (CE), concentrado en emulsión (CEm), concentrado en suspensión (CS), líquido soluble (LS), como un concentrado en suspensión basada en aceite (CA) y/o suspoemulsiones (SE).

En una formulación de CE y en una formulación LS, el micronutriente puede estar presente en forma disuelta, mientras que en las formulaciones CA, CS,

CEm o SE, el compuesto activo puede estar presente como un sólido o líquido emulsionado.

Se prevé que el adyuvante de la presente invención encuentre uso, particularmente, en una formulación CE, CEm, CS, CA o SE, y, lo más preferentemente, CS.

Los compuestos agroquímicamente activos, incluyendo insecticidas y fungicidas, requieren una formulación que permite que los compuestos activos sean absorbidos por la planta/los organismos diana.

La expresión "formulación agroquímica", tal como se utiliza en el presente documento, se refiere a composiciones que incluyen una sustancia activa agroquímica y se pretende incluir todas las formas de composiciones, incluyendo los concentrados diluidos y las formulaciones de pulverización. Si no se indica específicamente, la formulación agroquímica de la presente invención puede estar en la forma de un concentrado diluido o una formulación pulverizable.

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

Por consiguiente, la sustancia activa agroquímica se puede incorporar en la formulación después de la dilución de la formulación concentrada del licor de pulverización (tanque-mezcla).

De acuerdo con las necesidades del cliente, dichos concentrados pueden diluirse para su uso, lo que da como resultado una composición diluida y la sustancia activa agroquímica añadida. La concentración de la sustancia activa agroquímica resultante en el concentrado diluido (la formulación) puede ser de aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 1 % en peso. En dicha composición diluida (por ejemplo, una formulación de pulverización, en la que una tasa de aplicación por pulverización puede ser de 10 a 500 $l.ha^{-1}$), la concentración de la sustancia activa agroquímica puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,001 % en peso a aproximadamente 1 % en peso de la formulación total como pulverización.

El dispersante de la presente invención normalmente se utilizará en una cantidad proporcional a la cantidad del micronutriente en el concentrado y, por lo tanto, esta relación puede seguir siendo la misma una vez que se forma la formulación de pulverización diluida.

Tras la dilución del concentrado para formar, por ejemplo, una formulación de pulverización, el dispersante estará presente normalmente en la formulación diluida a una concentración de 0,01 % en peso a 2 % en peso, más habitualmente de 0,03 % en peso a 0,5 % en peso de la formulación de pulverización. Más preferentemente, de 0,12 % en peso a 0,4 % en peso de la formulación de pulverización.

La relación entre el dispersante y el micronutriente en la formulación agroquímicos es, preferentemente, de aproximadamente 0,1:1 a

aproximadamente 1:1, respectivamente. Más preferentemente, de aproximadamente 0,3:1 a aproximadamente 0,8:1.

La relación entre el dispersante y la sustancia activa agroquímica en la formulación agroquímica es, preferentemente, de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 1:1, respectivamente. Más preferentemente, de aproximadamente 0,3:1 a aproximadamente 0,8:1.

Cuando se utilizan concentrados, los concentrados normalmente se diluirán para formar las formulaciones de pulverización. La dilución puede ser con de 1 a 10 000, en particular de 10 a 1.000, veces el peso total del concentrado de agua para formar la formulación de pulverización.

Cuando la sustancia activa agroquímica está presente en la formulación acuosa de uso final como partículas sólidas, lo más habitual es que estará presente como partículas, principalmente de la sustancia activa agroquímica. Sin embargo, si se desea, la sustancia activa agroquímica puede estar soportada sobre un vehículo sólido, por ejemplo, sílice o tierra de diatomeas, que puede ser un soporte sólido, una carga o un material diluyente como se ha mencionado anteriormente.

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

La formulación agroquímica puede incluir disolventes (distintos del agua)

tales como monopropilenglicol, aceites que pueden ser aceites vegetales o minerales, tales como aceites de pulverización (aceites incluidos en las formulaciones para pulverización como adyuvantes no tensioactivos), asociados con la primera y los co-adyuvantes. Tales disolventes pueden incluirse como un disolvente para el adyuvante y/o como un humectante, por ejemplo, especialmente propilenglicol. Cuando se utilizan, dichos disolventes normalmente se incluirán en una cantidad de 5 % en peso a 500 % en peso, deseablemente 10 % en peso a 100 % en peso del adyuvante. Tales combinaciones también pueden incluir sales tales como cloruro de amonio y/o benzoato de sodio, y/o urea, en especial como adyuvantes de la inhibición en gel.

La formulación agroquímica puede incluir también otros componentes como se desee. Estos otros componentes pueden seleccionarse de entre los que incluyen:

- aglutinantes, especialmente aglutinantes que son fácilmente solubles en agua, para dar soluciones de baja viscosidad a altas concentraciones de los aglutinantes, tales como polivinilpirrolidona; alcohol polivinílico; carboximetilcelulosa; goma arábiga; azúcares, por ejemplo sacarosa o sorbitol; almidón; copolímeros de etileno-acetato de vinilo, sacarosa y alginatos,
- diluyentes, absorbentes o vehículos tales como negro de carbono; talco; tierra de diatomeas; caolín; estearato de aluminio, calcio o magnesio; tripolifosfato de sodio; tetraborato de sodio; sulfato de sodio; silicatos de sodio, aluminio y mixtos de sodio-aluminio; y benzoato de sodio,
- agentes disgregantes, tales como tensioactivos, materiales

que se hinchan en agua, por ejemplo carboximetilcelulosa, colodión, polivinilpirrolidona y agentes que se hinchan en celulosa microcristalina; sales tales como acetato de sodio o de potasio, carbonato, bicarbonato o sesquicarbonato de sodio, sulfato de amonio e hidrogenofosfato de dipotasio;

- agentes humectantes, tales como agentes humectantes de etoxilato de alcohol y etoxilatos/propoxilato de alcohol;
- dispersantes, tales como condensados de formaldehído de naftaleno sulfonatados y copolímeros acrílicos, tales como el copolímero en peine que tiene cadenas laterales de polietilenglicol protegidas en los extremos en una estructura poliacrílica;
- emulsionantes tales como etoxilatos de alcohol, copolímeros de bloque de ABA o etoxilatos de aceite de ricino;
- agentes antiespumantes, por ejemplo agentes antiespumantes de polisiloxano, normalmente en cantidades de 0,005 % en peso a 10 % en peso de la formulación;
- modificadores de la viscosidad, tales como gomas miscibles o solubles en agua disponibles en el mercado, por ejemplo, gomas de xantano, y/o celulósicos, por ejemplo, carboximetilcelulosa, carboxietilcelulosa o carboxipropilcelulosa; y/o
- conservantes y/o agentes antimicrobianos, tales como ácidos orgánicos, o sus ésteres o sales, tales como ascórbico, por ejemplo, palmitato de ascorbilo, sórbico, por ejemplo, sorbato de potasio, benzoico, por ejemplo, ácido benzoico, y 1,4-hidroxibenzoato de metilo y de propilo, propiónico por ejemplo, propionato de sodio, fenol, por

ejemplo, 2-fenilfenato de sodio; 1,2-bencisotiazolin-3-ona; o formaldehído como tal o como paraformaldehído; o materiales inorgánicos tales como ácido sulfuroso y sus sales, por lo general en cantidades de 0,01 % en peso a 1 % en peso de la formulación.

Los adyuvantes, tales como adyuvantes tensioactivos, se pueden incluir en el concentrado y las formulaciones de esta invención. Un adyuvante se define generalmente como una sustancia química o una mezcla de sustancias químicas (habitualmente tensioactivos) capaces de mejorar la actividad biológica o la eficacia de una sustancia activa agroquímica. Los adyuvantes no controlan o matan plagas por sí mismos. En lugar de ello, estos aditivos modifican alguna propiedad (por ejemplo, diseminación, retención, penetración, tamaño de la gota, etc.) de la formulación agroquímica que mejora la capacidad de la sustancia activa para penetrar, dirigir o proteger el organismo diana. Los tipos típicos de compuestos utilizados como adyuvantes pueden incluir tensioactivos, emulsionantes, aceites y sales. Los adyuvantes no inhiben significativamente la translocación de la sustancia activa en la planta tratada. Además, el adyuvante no debe producir efectos fitotóxicos no deseados en la planta.

La formulación agroquímica puede incluir adyuvantes, en particular adyuvantes tensioactivos, especialmente tensioactivos no iónicos, tales como alcoxilatos de alcohol, por ejemplo etoxilatos, en particular alcoholes de C_8 a C_{18} que pueden ser mezclas lineales, ramificadas o lineales/ramificadas; alcoxilatos de alquilamina, por ejemplo etoxilatos, en particular de alquilaminas de C_8 a C_{18}; sorbitol y ácido graso de sorbitán, en particular ácido graso de C_8 a C_{18}, ésteres y sus derivados etoxilados; y alquilo, particularmente alquilo de C_6 a C_{14}, polisacáridos. Los ejemplos incluyen alquilpolisacáridos (más correctamente

llamados oligosacáridos de alquilo); etoxilatos de amina grasa, por ejemplo alquil amina de coco 2 OE; y derivados de alqu(en)il anhídrido succínico, en particular los descritos en las solicitudes PCT WO 94/00508 y WO 96/16930.

El adyuvante puede incluirse en la formulación o adsorberse en o adsorberse sobre un soporte sólido, por ejemplo, sílice o tierra de diatomeas, que puede ser un soporte sólido, una carga material diluyente, como se ha mencionado anteriormente.

La sustancia activa agroquímica incluido en la formulación puede ser, preferentemente, una sustancia activa agroquímica en fase sólida. Debe entenderse que los compuestos activos agroquímicos sólidos en la presente composición significan todas las sustancias habituales para el tratamiento de plantas, cuyo punto de fusión está por encima de 20 ºC (presión convencional). Las sustancias activas agroquímicas sólidas también incluirán ingredientes activos insolubles, es decir, ingredientes activos cuya solubilidad en agua es tal que existe un contenido de sólidos significativo en la formulación después de la adición.

Las sustancias activas agroquímicas hacen referencia a biocidas que, en el contexto de la presente invención, son agentes de protección de plantas, más particular sustancias químicas capaces de matar a diferentes formas de organismos vivos utilizados en campos tales como la medicina, la agricultura, la silvicultura, y el control de mosquitos. También se contabilizan en el grupo de biocidas los llamados reguladores del crecimiento vegetal.

Los biocidas para su uso en formulaciones agroquímicas de la presente invención normalmente se dividen en dos subgrupos:

- Plaguicidas, incluyendo fungicidas, herbicidas, insecticidas,

alguicidas, moluscicidas, acaricidas y rodenticidas, y

- antimicrobianos, incluidos germicidas, antibióticos, antibacterianos, antivirales, antifúngicos, antiprotozoarios y antiparasitarios.

En particular, los biocidas seleccionados de insecticidas, fungicidas, herbicidas pueden ser particularmente preferidos.

El término "plaguicida" se entiende que se refiere a cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinadas a prevenir, destruir, repeler o mitigar cualquier plaga. Un pesticida puede ser una sustancia química o agente biológico (tal como un virus o una bacteria) que se utiliza contra las plagas, incluidos insectos, patógenos de las plantas, malas hierbas, moluscos, aves, mamíferos, peces, nematodos (gusanos redondos) y microbios que compiten con los seres humanos por la alimentación, destrucción de propiedad, propagación de la enfermedad o son una molestia. En los siguientes ejemplos, se dan los plaguicidas adecuados para las composiciones agroquímicas de acuerdo con la presente invención.

Un fungicida es un control químico de los hongos. Los fungicidas son compuestos químicos utilizados para prevenir la propagación de los hongos en jardines y cultivos. Los fungicidas se utilizan también para combatir las infecciones por hongos. Los fungicidas pueden ser de contacto o sistémicos. Un fungicida de contacto mata hongos cuando se pulveriza en su superficie. Un fungicida sistémico tiene que ser absorbido por el hongo antes de que el hongo muera.

Entre los ejemplos de fungicidas adecuados de acuerdo con la presente invención se incluyen las siguientes especies: bromuro de (3-etoxipropil)mercurio, cloruro de 2-metoxietilmercurio, 2-fenilfenol, sulfato de 8-hidroxiquinolina, 8-

fenilmercurio oxiquinolina, acibenzolar, fungicidas de ácido acilamino, acipetacs, aldimorf, fungicidas de nitrógeno alifático, alcohol alílico, fungicidas de amida, ampropilfos, anilazina, fungicidas de anilida, fungicidas de antibiótico, fungicidas aromáticos, aureofungina, azaconazol, azitiram, azoxistrobina, polisulfuro de bario, benalaxil-M, benodanilo, benomilo, benquinox, bentalurón, bentiavalicarb, cloruro de benzalconio, benzamacrilo, fungicidas de benzamida, benzamorf, fungicidas de benzanilida, fungicidas de bencimidazol, fungicidas precursores de bencimidazol, fungicidas de bencimidazolilcarbamato, ácido benzohidroxámico, fungicidas de benzotiazol, betoxazina, binapacrilo, bifenilo, bitertanol, bitionol, blasticidina-S, mezcla Bordeaux, boscalid, fungicidas de difenilo en puentes, bromuconazol, bupirimato, mezcla Burgundi, butiobato, butilamina, polisulfuro de calcio, captafol, captán, fungicidas de carbamato, carbamorf, fungicidas de carbanilato, carbendazim, carboxin, carpropamid, carvona, mezcla Ceshunt, cinometionat, clobentiazona, cloraniformetán, cloranilo, clorfenazol, clorodinitronaftaleno, cloroneb, cloropicrina, clorotalonilo, clorquinox, clozolinato, ciclopirox, climbazol, clotrimazol, fungicidas de conazol, fungicidas de conazol (imidazoles), fungicidas de conazol (triazoles), acetato de cobre (II), carbonato de cobre (II), fungicidas de cobre básicos, hidróxido de cobre, naftenato de cobre, oleato de cobre, oxicloruro de cobre, sulfato de cobre, sulfato de cobre, cromato de cobre cinc básico, cresol, cufraneb, cuprobam, óxido cuproso, ciazofamid, ciclafuramid, fungicidas de ditiocarbamato cíclicos, cicloheximida, ciflufenamid, cimoxanilo, cipendazol, ciproconazol, ciprodinilo, dazomet, DBCP, debacarb, decafentina, ácido dehidroacético, fungicidas de dicarboximida, diclofluanid, diclona, diclorofeno, diclorofenilo, fungicidas de dicarboximida, diclozolina, diclobutrazol, diclocimet, diclomezina, diclorano, dietofencarb, pirocarbonato de

dietilo, difenoconazol, diflumetorim, dimetirimol, dimetomorf, dimoxistrobina, diniconazol, fungicidas de dinitrofenol, dinobutón, dinocap, dinoctón, dinopentón, dinosulfón, dinoterbón, difenilamina, dipiritiona, disulfiram, ditalimfos, ditianón, fungicidas de ditiocarbamato, DNOC, dodemorf, dodicina, dodina, DONATODINA, drazoxolón, edifenfos, epoxiconazol, etaconazol, etem, etaboxam, etirimol, etoxiquina, mercapturo de 2,3-dihidroxipropiletilmercurio, acetato de etilmercurio, bromuro de etilmercurio, cloruro de etilmercurio, fosfato de etilmercurio, etridiazol, famoxadona, fenamidona, fenaminosulf, fenapanilo, fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenhexamid, fenitropan, fenoxanilo, fenpiclonilo, fenpropidin, fenpropimorf, fentina, ferbam, ferimzona, fluazinam, fludioxonilo, flumetover, fluopicolida, fluoroimida, fluotrimazol, fluoxastrobina, fluquinconazol, flusilazol, flusulfamida, flutolanilo, flutriafol, folpet, formaldehído, fosetilo, fuberidazol, furalaxilo, furametpir, fungicidas de furamida, fungicidas de furanilida, furcarbanilo, furconazol, furconazol-cis, furfural, furmeciclox, furofanato, gliodin, griseofulvina, guazatina, halacrinato, hexaclorobenceno, hexaclorobutadieno, hexaclorofeno, hexaconazol, hexiltiofos, hidrargafen, himexazol, imazalilo, imibenconazol, fungicidas de imidazol, iminoctadina, fungicidas inorgánicos, fungicidas de mercurio inorgánicos, yodometano, ipconazol, iprobenfos, iprodiona, iprovalicarb, isoprotiolana, isovalediona, kasugamicina, kresoxim-metilo, polisulfuro de calcio, mancobre, mancozeb, maneb, mebenilo, mecarbinzid, mepanipirim, mepronilo, cloruro mercúrico, óxido mercúrico, cloruro mercuroso, fungicidas de mercurio, metalaxilo, metalaxil-M, metam, metazoxolon, metconazol, metasulfocarb, metfuroxam, bromuro de metilo, isotiocianato de metilo, benzoato de metilmercurio, diciandiamida de metilmercurio, pentaclorofenóxido de metilmercurio, metiram, metominostrobina, metrafenona,

metsulfovax, milneb, fungicidas de morfolina, miclobutanilo, miclozolina, N-(etilmercurio)-p-toluenosulfonanilida, nabam, natamicina, nitrostireno, nitrotal-isopropilo, nuarimol, OC, octilinona, ofurace, fungicidas de organomercurio, fungicidas organofosforados, fungicidas de organotín, orisastrobina, oxadixilo, fungicidas de oxatiina, fungicidas de oxazol, oxina cobre, oxpoconazol, oxicarboxina, pefurazoato, penconazol, pencicurón, pentaclorofenol, pentiopirad, fenilmercuriurea, acetato de fenilmercurio, cloruro de fenilmercurio, derivado de fenilmercurio de pirocatocol, nitrato de fenilmercurio de fenilmercurio, salicilato, fungicidas de fenilsulfamida, fosdifen, ftaluro, fungicidas de ftalimida, picoxistrobina, piperalina, policarbamato, fungicidas de ditiocarbamato polimérico, polioxinas, polioxorim, fungicidas de polisulfuro, azida potásica, polisulfuro de potasio, tiocianato de potasio, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, propiconazol, propinab, proquinazid, protiocarb, protioconazol, piracarbolid, piraclostrobina, fungicidas de pirazol, pirazofos, fungicidas de piridina, piridinitrilo, pirifenox, pirimetanilo, fungicidas de pirimidina, piroquilón, piroxiclor, piroxifiir, fungicidas de pirrol, quinacetol, quinazamid, quinconazol, fungicidas de quinolina, fungicidas de quinona, fungicidas de quinoxalina, quinoxifen, quintozeno, rabenzazol, salicilanilida, siltiofam, simeconazol, azida sódica, ortofenilfenóxido sódico, pentaclorofenóxido sódico, polisulfuro de sodio, espiroxamina, estreptomicina, fungicidas de estrobilurina, fungicidas de sulfonanilida, azufre, sultropen, TCMTB, tebuconazol, tecloftalam, tecnazeno, tecoram, tetraconazol, tiabendazol, tiadifluor, fungicidas de tiazol, ticiofen, tifluzamida, fungicidas de tiocarbamato, tioclorfenfim, tiomersal, tiofanato, tiofanato-metilo, fungicidas de tiofeno, tioquinox, tiram, tiadinilo, tioximid, tivedo, tolclofos-metilo, tolnaftato, tolilfluanid, acetato de tolilmercurio, triadimefón, triadimenol, triamifos, triarimol,

triazbutilo, fungicidas de triazina, fungicidas de triazol, triazóxido, óxido de tributiltestaño, triclamida, triciclazol, trifloxistrobina, triflumizol, triforina, triticonazol, fungicidas sin clasificar, ácido undecilénico, uniconazol, fungicidas de urea, validamicina, fungicidas de valinamida, vinclozolina, zarilamid, naftenato de cinc, zinab, ziram, zoxamida y mezclas de los mismos.

Un herbicida es un pesticida usado para matar plantas no deseadas. Los herbicidas selectivos matan dianas específicas, al tiempo que dejan el cultivo deseado relativamente sin dañar. Algunos de ellos actúan interfiriendo con el crecimiento de la maleza y, a menudo, se basan en hormonas vegetales. Los herbicidas utilizados para limpiar terreno baldío no son selectivos y matan todo el material vegetal con el que entran en contacto. Los herbicidas son ampliamente utilizados en agricultura y en el manejo del césped del paisaje. Se aplican en los programas de control de la vegetación total (CTV) para el mantenimiento de carreteras y vías férreas. Se utilizan cantidades pequeñas en silvicultura, sistemas de pastoreo y para la gestión de las superficies retiradas como hábitat de vida silvestre.

Los herbicidas adecuados se pueden seleccionar del grupo que comprende: ácido ariloxicarboxílico, por ejemplo, MCPA, ariloxifenoxipropionatos, por ejemplo, clodinafop, ciclohexanediona oximas, por ejemplo, setoxidim, dinitroanilinas, por ejemplo, trifluralina, éteres de difenilo, por ejemplo, oxifluorfeno, hidroxibenzonitrilos, por ejemplo, bromoxinilo, sulfonilureas, por ejemplo nicosulfurón, triazolopirimidinas, por ejemplo, penoxsulam, tricetionas, por ejemplo, mesotrionas, o ureas, por ejemplo diurón.

Los herbicidas particularmente preferidos se pueden seleccionar de ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), atrazina, dicamba como ácido benzoico,

glifosato, imazapic como imidazolinona, metolaclor como cloroacetamida, picloram, clopiralid, y triclopir como ácidos piridincarboxílicos o auxinas sintéticas.

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

Los insecticidas adecuados pueden incluir los seleccionados de:

- insecticidas clorados tales como, por ejemplo, canfeclor, DDT, hexaclorociclohexano, gamma-hexaclorociclohexano, metoxicloro, pentaclorofenol, TDE, aldrina, clordano, clordecona, dieldrina, endosulfán, endrina, heptacloro, mirex y sus mezclas;
- compuestos organofosforados tales como, por ejemplo, acefato, metil-azinfos, bensulida, cloretoxifos, clorpirifos, clorpirifos-metilo, diazinón, diclorvos (DDVP), dicrotofos, dimetoato, disulfotón, etoprop, fenamifos, fenitrotión, fentión, fostiazato, malatión, metamidofos, metidatión, metil-paratión-, mevinfós naled, ometoato, oxidemetón-metilo, paratión, forato, fosalona, fosmet, fostebupirim, pirimifós-metilo, profenofós, terbufos, tetraclorvinfos, tribufos, triclorfón y sus mezclas;
- carbamatos tales como, por ejemplo, aldicarb, carbofurano, carbarilo, metomilo, metilcarbamato de 2-(1-metilpropil)fenilo y sus mezclas;
- piretroides, tales como, por ejemplo, aletrina, bifentrina, deltametrina, permetrina, resmetrina, sumitrina, tetrametrina, tralometrina, transflutrina y sus mezclas;

- compuestos derivados de toxinas vegetales, tales como, por ejemplo, Derris (rotenona), piretro, Neem (azadiractina), nicotina, cafeína y sus mezclas.
- neonicotinoides, tal como imidacloprid;
- abamectina, por ejemplo emamactina;
- oxadiazinas, tales como indoxacarb;
- diamidas antranílicas, tales como rinaxipir.

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

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

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

Los desinfectantes bactericidas pueden incluir los seleccionados de cloros activos, oxígeno activo, yodo, alcoholes concentrados, sustancias fenólicas, tensioactivos catiónicos, oxidantes fuertes, metales pesados y sus sales, y ácidos fuertes y álcalis concentrados a un pH de 1 a 13.

Los antisépticos adecuados (es decir, agentes germicidas que pueden utilizarse sobre el cuerpo humano o el cuerpo animal, piel, mucosas, heridas y similares) pueden incluir preparaciones de cloro diluido, preparaciones de yodo, peróxidos, alcoholes, con o sin aditivos antisépticos, ácidos orgánicos débiles, compuestos fenólicos y compuestos de cationes activos.

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

Los ejemplos preferidos de sustancias activas agroquímicas pueden seleccionarse de:

- los fungicidas tebuconazol, protioconazol, N-(3',4'-dicloro-5-fluoro-1,1'-bifenil-2-il)-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida (conocida por el documento WO 03/070705), N-{2-[3-cloro-5-(trifluorometil)-2-piridinil]etil}-2-(trifluorometil)benzamida (conocida por el documento WO 04/16088), trifloxistrobina, fluopicolid, azoxistrobina;
- la insecticidas imidacloprid, tiametoxam, clotianidina, tiacloprid, espirotetramato, fipronilo, etiprol, carbarilo, cipermetrina;
- los herbicidas ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), atrazina, dicamba como ácido benzoico, glifosato, imazapic como imidazolinona, metolaclor como cloroacetamida, picloram, clopiralid, y triclopir como ácidos piridincarboxílicos o auxinas sintéticas.

Sustancias activas agroquímicas particularmente preferidas son las que son sustancias activas con niveles altos de electrolitos y que, de otro modo, generan inestabilidad en la mezcla del tanque cuando están presentes con la dispersión de micronutrientes. Un ejemplo particularmente preferido de una sustancia activa agroquímica es glifosato.

La concentración de la sustancia activa agroquímica en la formulación diluida no es crucial para los fines de la presente invención y se puede mediante otros factores, según se requiera. La concentración de la sustancia activa agroquímica está, preferentemente, en el intervalo de 50 g/l a 500 g/l. Más preferentemente, en el intervalo de 75 g/l a 250 g/l. Lo más preferentemente, en el intervalo de 90 g/l a 180 g/l.

La formulación de pulverización agroquímica puede formarse como se desee, pero normalmente se forma mediante la preparación, en primer lugar, de una formulación activa que comprende al menos una sustancia activa agroquímica diluida en agua, esta puede ser a partir de un concentrado activo o simplemente la sustancia activa se añade al agua, y la adición de un concentrado de micronutrientes de acuerdo con el primer aspecto o con el sexto aspecto.

La invención incluye además un método para tratar plantas que utilizan formulaciones que incluyen, al menos, un micronutriente y el dispersante del primer aspecto, y una sustancia activa agroquímica.

Por consiguiente, la invención incluye además métodos de uso, incluidos:

un método para proporcionar micronutrientes a la vegetación mediante la aplicación a la vegetación, o al entorno inmediato de la vegetación, por ejemplo, el suelo alrededor de la vegetación, de una formulación de pulverización que incluye al menos un micronutriente en fase dispersa y el dispersante del primer aspecto; y/o

un método para proporcionar micronutrientes y matar o inhibir la vegetación mediante la aplicación a la vegetación, o al entorno inmediato de la vegetación, por ejemplo, el suelo alrededor de la vegetación, de una formulación de pulverización que incluye al menos un micronutriente en fase dispersa y el dispersante del primer aspecto; y una sustancia activa agroquímica que es uno o más pesticidas, por ejemplo insecticidas, fungicidas o acaricidas.

Se ha descubierto que el uso de los dispersantes de la presente invención proporciona concentrados de micronutrientes que son estables. Adicionalmente, el micronutriente se puede formar mediante molienda/trituración y la presencia del

dispersante proporciona la formación reducida de bloques de gel durante el proceso.

También se ha descubierto que el dispersante permite la preparación de concentrados de micronutrientes estables que son capaces de comprender cantidades relativamente altas de micronutrientes sin dejar de ser estables, y, por lo tanto, tienen una vida útil mejorada.

Además, se ha descubierto que el uso del dispersante en el concentrado de micronutrientes proporciona estabilidad a las formulaciones de pulverización para uso final preparadas a partir del concentrado y que comprenden una, sustancia activa agroquímica, especialmente una sustancia activa agroquímica con niveles elevados de electrolitos. Esta estabilidad, en particular, se puede observar como una reducción en los niveles de floculación/coalescencia en la formulación de pulverización.

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

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

Se entenderá que todas las pruebas y propiedades físicas indicadas se han determinado a presión atmosférica y a temperatura ambiente (es decir, 25 ºC), a menos que se indique lo contrario en este documento o a menos que se indique lo contrario en los métodos y procedimientos de ensayo de referencia.

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

Valores del tamaño de partícula - los valores del D(v, 0,5) y el D(v, 0,9) se determinaron mediante análisis de dispersión de luz dinámica utilizando un

Malvern Mastersizer 2000 con un accesorio Hydro 2000SM que se acciona con agua fijada a 2.100 rpm. El índice de refracción del material se fijó en 1,53 con una absorbancia de 0,1. Se tomaron 12.000 instantáneas en 12 segundos para obtener los datos. Se utilizó un promedio de tres ciclos para determinar un tamaño de partícula final. A partir de los valores del tamaño de partícula obtenidos se determinaron fácilmente el D (v, 0,5) y el D (v, 0,9).

Suspensibilidad - la muestra se diluyó en 342 ppm de agua dura con 5 ml de concentrado y 95 ml de agua. 40 ml de 342 ppm de agua Ca^{2+}se introdujeron en un cilindro de medida con tapón de 100 ml. Se añadieron 5 ml de la formulación y se rellenó hasta la marca de 100 ml con 342 ppm de agua Ca^{2+} (imitando una dilución de 20 veces de la aplicación). La muestra se invirtió 30 veces y se dejó reposar durante 30 minutos. El 90 % superior de la suspensión se retiró mediante el uso de una bomba de vacío conectada a un depósito de recogida. A continuación, se secó el 90 % hasta peso constante a 50 ºC durante la noche en una placa de evaporación. La suspensibilidad se calculó usando el peso del material sólido obtenido.

Estabilidad - la estabilidad de todas las formulaciones se evaluó después del período de tiempo indicado a temperatura ambiente (TA) y a 54 ºC. Las muestras se analizaron en un Turbiscan para medir cualquier sedimentación/formación de crema que pueda haber ocurrido.

Los compuestos tal como se utilizan en los siguientes ejemplos se identifican como sigue:

- $MnCO_3$ - carbonato de manganeso tec. 87,7 %
- Antiprex A - dispersantes poliméricos/modificadores de la reología existentes (disponibles en BASF)

- DS 1 - dispersante copolímero de ácido acrílico estireno (sólido) de la invención
- DS2 - dispersante copolímero de ácido acrílico estireno (líquido) de la invención
- Atlox AL2575 - adyuvante glifosato de alquilpolisacárido C_8-C_{10} (de Croda International)
- Multitrope 1214 - tensioactivo biodegradable, basado en el éster fosfato de un ácido graso natural (de Croda International)
- Atlas G-5002L - emulsionante de copolímero de bloque de butilo (de Croda International)
- Atlox 4894 - mezcla de tensioactivos de alcoxilato de alcohol (de Croda International)
- Synperonic A7 - agente humectante no iónico de polioxietileno (7) alcohol C_{12}-C_{15} (de Croda International)
- Atlox AL-3772 - emulsión de silicona utilizada como antiespumante (de Croda International)
- goma xantana - espesante
- Optasense RMA52 - modificador aniónico de la reología de poliacrilato de sodio y parafina líquida y tridecil-6 (de Croda International)
- Mn dis - suspensión acuosa de carbonato de manganeso con dispersante de poliacrilato existente

Formulaciones de concentrado de ejemplo

Se prepararon varias formulaciones de ejemplo de la invención. En la tabla 1 se muestran las formulaciones de ejemplo preparadas.

Tabla 1. Formulaciones de concentrado de ejemplo (todos los valores se expresan en % en peso)

Componentes	**C1**	**C2**	**C3**	**C4**	**C5**
$MnCO_3$	52	52	65	65	65
DS1	0,5	1	2	-	-
DS2	-	-	-	5	5
Atlox 4894	2	-	-	-	-
Synperonic A7	-	0,5	0,5	0,5	0,5
Glicerina	4	-	4	-	-
Atlox AL-3772	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3
Goma xantana	0,15	0,15	0,15	0,15	-
Conservante	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Agua	41,1	46	28	29	29,2

Las muestras se prepararon añadiendo, en primer lugar, a un vaso de precipitados el 70 % en peso/peso de la cantidad total de agua. A continuación, se añadió la glicerina, en caso necesario, después, dispersantes, humectantes y 50 % en peso/peso de la cantidad total de Atlox AL-3772. Por último se añadió carbonato de manganeso. A continuación, se molió esta mezcla.

Una mezcla separada se preparó con goma xantana, conservante y agua (30 % en pero/peso de la cantidad total). Después de añadir todos los componentes, se dejó mezclar durante 1 hora.

Una vez molida suficientemente la mezcla de carbonato de manganeso, se añade la cantidad restante de Atlox AL-3772 y se añadió la mezcla espesante para finalizar la formulación.

Las muestras se evaluaron de acuerdo con las metodologías de la ABNT para cumplir los requisitos técnicos.

Pruebas de compatibilidad con la sustancia activa

La formulación de concentrado C5 se analizó con glifosato para asegurar la compatibilidad. La evaluación de C5 con glifosato se llevó a cabo mediante la preparación de una formulación diluida, como se indica en la Tabla 2.

Tabla 2. Prueba de compatibilidad con glifosato

Componentes	**Volumen**
Glifosato 360 g/l (e.a.)	15 ml
Formulación de micronutrientes	5 ml
Agua	Hasta 1 l

La mezcla se preparó en un tubo de cilindro añadiendo primero la cantidad de agua a la mezcla de glifosato para asegurar que la mezcla era homogénea. A continuación se añadió la formulación de micronutrientes y la botella de vidrio se invirtió treinta veces y se visualizó el aspecto final. El procedimiento se ejecuta con la muestra estándar (Mn dis), que actuó como referencia, y con C5.

Las formulaciones de manganeso normalmente existentes muestran problemas de incompatibilidad cuando entran en contacto con glifosato, como formación de grumos o floculación.

La prueba de compatibilidad se llevó a cabo de la misma manera que una prueba de suspensibilidad, pero en lugar de realizar la prueba en agua normal, se realizó en una "mezcla en tanque" de glifosato, como se muestra en la Tabla 2.

La formulación Mn dis estándar no se abre cuando se añade a la

composición de la mezcla en tanque y también cayó al fondo del matraz en unos pocos segundos y requirió un mezclado enérgico para dispersarla. La formulación que usa C5 se abrió fácilmente cuando se añadió a la mezcla en tanque y permaneció dispersa incluso sin mezclar.

Las camisas del cilindro se invirtieron aproximadamente treinta veces. Después de unos minutos se observó que la formulación Mn dis causó floculación y el contenido que debería haberse dispersado se había decantado. La formulación basada en C5 se mantuvo como una suspensión y no se observó floculación.

Las pruebas de compatibilidad mostraron que la formulación basada en C5 tiene un mejor rendimiento que la formulación Mn dis existente, así como también una mejor compatibilidad con glifosato.

Características físicas de C1-C5

La muestra se preparó usando C5. C5 se evaluó de acuerdo con las metodologías ABNT y los resultados pueden verse en la tabla 3.

Tabla 3. Evaluación fisicoquímica de C5

Parámetros evaluados	**24 horas**	**14 días**		
	TA	5 ºC	TA	54 ºC
Aspecto visual	Fluidez	Mantiene el aspecto inicial	Mantiene el aspecto inicial	Mantiene el aspecto inicial
Suspensibilidad (% p/p)	71	69	71	68

Densidad (g/ml)	1,8	1,8	1,8	1,8
D10 (µm)	0,62	-	-	-
D50 (µm)	1,74	-	-	-
D90 (µm)	4,77	-	-	-

Los resultados muestran una formulación de fluidez sin problemas de gelificación y que cumple las metodologías de la ABNT. **Ejemplos de suspensibilidad**

Otras formulaciones de concentrados se prepararon para evaluar la suspensibilidad como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Formulaciones de concentrado (todos los valores se expresan en % en peso)

Componentes	**A**	**C6**	**C7**	**CS**	**C9**	**C10**
$MnCO_3$ tec.	60	60	60	60	60	60
Antiprex™ A	-	5,5	-	-	-	-
DS2	-	-	5,5	5,5	5,5	-
DS1	-	-	-	-	-	5,5
Synperonic A7	-	0,5	-	0,5	-	0,5
AL2575	-	-	-	-	0,5	-
Atlox AL-3772	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Agua	-	33,9	34,4	33,9	33,9	33,9

A = Mn dis

Las formulaciones de concentrados preparadas se evaluaron a continuación

para determinar la capacidad de molienda, el aspecto y la compatibilidad de la mezcla en tanque como se ha descrito anteriormente.

Tabla 5. Evaluación de C6-C10

	A	**C6**	**C7**	**C8**	**C9**	**C10**
Proceso de molienda	NA	Ok	La viscosidad aumenta durante el proceso de molienda	Ok	Ok	Ok
Aspecto (inicial)	FG	FG(S)	FG(S)	FG(S)	FG(S)	FG(S)
Compatibilidad con la mezcla en tanque	+	++	+++	+++	+++	+++

FG - Forma geles con el tiempo. Presencia de bloque de gel.

FS - Fluye cuando se aplica una fuerza suave

+ - mala compatibilidad en la mezcla en tanque con glifosato ++ - compatibilidad aceptable en la mezcla en tanque con glifosato

+++ - compatibilidad aceptable buena en la mezcla en tanque con glifosato

Pruebas de suspensibilidad para C8

La formulación concentrada C8 se analizó con la muestra de referencia Mn dis. Las muestras se analizaron mediante un Turbiscan una vez diluidas. Las formulaciones se evaluaron para determinar la compatibilidad de la mezcla en

tanque con Roundup Transorb (de Monsanto) como muestra estándar de glifosato. Las formulaciones se prepararon de acuerdo con la Tabla 6.

Tabla 6. Formulaciones preparadas para el análisis de suspensibilidad

Componentes	**Volumen**
Glifosato 360 g/l (e.a.)	15 ml
Formulación de manganeso	5 ml
Agua	Hasta 1 l

Se preparó una solución de glifosato y se añadieron 40 ml de la misma al material de vidrio Turbiscan. A continuación, se añadió la formulación directamente al tubo Turbiscan, que se tapó, se invirtió 10 veces y se dejó para su análisis inmediato en el equipo. El Turbiscan se programó para escanear la muestra a una temperatura fijada a 30 ºC.

El Turbiscan mide el cambio de tamaño de las partículas y proporciona un valor de índice de Turbiscan (TSI). El TSI suma todas las variaciones detectadas en las muestras en términos de tamaño y/o concentración. Cuanto mayor es el valor de TSI, peor es la estabilidad. Un valor más bajo de TSI indica menos floculación y menos micronutriente que sale de la suspensión, por lo tanto, una mejor estabilidad. Los parámetros se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. - Parámetros para Turbiscan

	Muestra de referencia	**C8 (como se formula en la Tabla 6)**
Barrido de referencia	0 s	0 s
Temperatura (ºC)	30,22	30,43
Fondo de la celda	0,8	0,8
Menuiscus	40,13	40,07

Los resultados del Turbiscan se exponen en la Tabla 8.

Tabla 8. Resultados de Turbiscan (globales)

Tiempo (minutos)	**C8 (TSI)**	**Referencia (TSI)**
0,5	0,5	30,7
1	1	38,9
2	1,7	43,1
3	3,3	44,3
4	7	45,1
5	12,9	45,7
6	18,3	46
7	21,5	46,2
8	23,3	46,4
9	24,3	46,5

Tiempo (minutos)	**C8 (TSI)**	**Referencia (TSI)**
10	25	46,7
15	27,5	48,1
20	29	49,5

Los datos de Turbiscan muestran mejor suspensibilidad para la formulación de la presente invención en comparación con la muestra de referencia en todo el período de tiempo medido.

Debe entenderse que la invención no debe estar limitada a restringir los detalles de las formas de realización anteriores, que solo se describen a modo de ejemplo. Son posibles muchas variaciones.