

**FORMULACIÓN ACUOSA DE FUNGICIDA EN SUSPENSIÓN CONCENTRADA,
PROCESO DE PRODUCCIÓN DE DICHA FORMULACIÓN Y SUS USOS**

[001] La presente solicitud de patente de invención reivindica la prioridad interna del proceso BR 10 2022 026950 5, presentada el 29/12/2022, en los términos de la Ley nº 9.279, de 14 de mayo de 1996.

CAMPO DE APLICACIÓN

[002] La presente invención está contenida en el campo de aplicación de la ingeniería agronómica, ingeniería agrícola, química orgánica, fisicoquímica, ingeniería química, botánica y biología.

[003] Más específicamente, la presente invención se refiere a una formulación acuosa de fungicida en suspensión concentrada que comprende un ingrediente activo ditiocarbamato, al proceso de producción de dicha formulación y a sus usos agronómicos.

DESCRIPCIÓN DEL ESTADO DE LA TÉCNICA

[004] Cuando se habla de formulaciones agronómicas basadas en suspensiones concentradas (SC), es decir, que comprenden ingredientes activos en altas concentraciones, uno de los mayores desafíos es la baja estabilidad fisicoquímica, la reducida solubilidad de los pesticidas, como los fungicidas ditiocarbamatos, y la sedimentación que conduce a la separación de fases. En este contexto se encuentran las formulaciones acuosas y las dispersiones oleosas (OD). En estos últimos, los ditiocarbamatos como el mancozeb son insolubles, lo que requiere esfuerzos en la correcta elección y cantidades de adyuvantes capaces de proporcionar la estabilidad fisicoquímica deseada y, en consecuencia, logra un alto rendimiento agronómico. Esto se debe a que los componentes añadidos son cruciales para proporcionar una composición estable, lo que no sería posible con la simple adición del ditiocarbamato al aceite. Por otro lado, las suspensiones acuosas concentradas son más viables en

comparación con las del tipo OD, ya que los ditiocarbamatos tienen en este caso cierta solubilidad, aunque reducida.

[005] Evidentemente, las OD concentradas o suspensiones acuosas fueron desarrolladas para aplicaciones específicas, es decir, no fueron desarrolladas para que una supere a la otra. De hecho, hay casos en los que es más recomendable la suspensión acuosa frente a la suspensión OD, y viceversa. En este sentido, la presente invención dirige sus esfuerzos estrictamente a resolver los problemas del estado de la técnica relacionados con suspensiones acuosas concentradas, cuyos desafíos se describirán con más detalle a continuación.

[006] Aunque los ditiocarbamatos, especialmente el mancozeb, presentan una baja solubilidad en agua en comparación con soluciones en su mayoría hidrófobas, esta propiedad aún es insuficiente para que la formulación tenga algún desempeño agronómico, por lo que también para las formulaciones acuosas, los desafíos relacionados con la estabilidad fisicoquímica, la separación de fases y la degradación hidrolítica afectan a los formuladores. Tales problemas son inherentes a las propiedades intra e intermoleculares del mancozeb que, al ser un compuesto a base de metales de zinc y manganeso complejados por moléculas orgánicas a base de un ditiocarbamato, constituye una especie química fuertemente iónica. Más concretamente, la fuerza iónica en este caso dificulta romper las interacciones electrostáticas, lo que favorecería más fácilmente la dispersión del compuesto. En consecuencia, la solubilidad de este fungicida es baja en agua, a pesar de ser un compuesto iónico. Esta propiedad molecular también explica la insolubilidad del mancozeb en aceite, es decir, es un compuesto hidrófilo (iónico) que, como saben los expertos en la técnica, no es soluble en soluciones hidrófobas que constituyen formulaciones fungicidas OD.

[007] Dicho esto, los principales desafíos relacionados con las formulaciones acuosas de fungicidas en suspensiones concentradas siguen estando claros. En este contexto, el mercado de insumos agrícolas fungicidas dirige sus esfuerzos hacia el desarrollo continuo de mancozeb líquido en suspensión concentrada y refleja la pluralidad de patentes y antecedentes científicos sobre este tema. Cuando el foco está en resolver problemas de estabilidad fisicoquímica, que es una de las propiedades que se refleja directamente en los resultados de la aplicación, las formulaciones acuosas de fungicidas en suspensiones concentradas se desarrollan mediante la elección de los adyuvantes adecuados y sus respectivas concentraciones. En este contexto, existe una infinita elección de dispersantes, espesantes, tensioactivos, conservantes, humectantes, etc. y, por tanto, cada formulación es, en general, única.

[008] En el estado de la técnica más cercano a la presente invención, lo anterior describe formulaciones que presentan problemas tales como el uso de componentes que promueven la aglomeración de ditiocarbamatos, especialmente mancozeb, y adyuvantes aromáticos pesados derivados del petróleo, nocivos para el medio ambiente y significativamente tóxicos a profesionales que manejan el producto en el campo, así como a productores. Además, las formulaciones fungicidas acuosas SC a menudo están equipadas con una pluralidad de componentes secundarios que no afectan la efectividad del ingrediente activo, es decir, se usan como conservantes y sustancias relacionadas. Aunque pueden contribuir indirectamente a las propiedades finales de la formulación, es posible que no sea necesario incluir algunos componentes en el producto, como los reguladores de pH y los disolventes tóxicos. En concreto en el caso de los conservantes, no contribuyen a la eficacia y pueden perjudicar la acción biológica del principio activo. Idealmente, es

deseable la menor cantidad (o ausencia) de adyuvantes en las formulaciones agroquímicas manteniendo la eficiencia de uso, especialmente cuando se incluyen componentes nocivos para el medio ambiente y tóxicos para los humanos y los seres vivos. En este sentido, formulaciones simples y libres de componentes tóxicos es un objetivo común en el mercado de productos fungicidas, con crecientes esfuerzos por desarrollar formulaciones eficientes, con toxicidad reducida, simples y ambientalmente viables.

[009] Aún con respecto a los problemas del estado de la técnica, especialmente en lo que respecta a documentos que describen formulaciones acuosas de mancozeb como único ingrediente activo y en forma de suspensión concentrada, son comunes las enseñanzas sobre el uso de goma xantana como espesante. El uso de este adyuvante promueve una alta viscosidad en las formulaciones (propiedad inherente a este polisacárido) y, en este sentido, complica el procesamiento del producto durante su fabricación y uso debido a la alta resistencia al flujo. La goma xantana es un polisacárido basado en unidades de D-glucosa en la cadena principal, estando anclada dicha cadena principal por cadenas laterales basadas en trisacáridos, y dicho trisacárido estando formado por dos unidades de manosa separadas por una unidad de ácido glucurónico. La cadena lateral de esta goma proporciona la alta viscosidad antes mencionada debido a los efectos estéricos intermoleculares, reduciendo el movimiento entre las cadenas poliméricas de polisacárido. Asimismo, los efectos estéricos se extienden a los polímeros dispersantes de la formulación, dificultando su fluidez y, por tanto, reduciendo el efecto de aumentar la dispersión de las partículas fungicidas – partículas de mancozeb, por ejemplo. Para solucionar este problema, es habitual utilizar dispersantes altamente concentrados para mejorar la fluidez. Debido a esta propiedad, además de requerir una cantidad elevada de dicho adyuvante, dicho polisacárido también

limita el uso de más de un tipo de dispersante, lo que sería deseable desde el punto de vista de los efectos dispersantes cooperativos debido a la presencia de más de un polímero dispersante.

[010] Desde el punto de vista de los procesos de producción de formulaciones acuosas de fungicidas en suspensiones concentradas, estos suelen adoptar pocas etapas que implican mezclar los componentes a la vez, lo que afecta negativamente las propiedades de la formulación final, al no existir en estos casos un control efectivo de la homogeneidad, lo que incide directamente en la obtención de una dispersión de ditiocarbamato finamente dividida y, en consecuencia, en la eficacia de la aplicación. Aunque el número de etapas se reduce en la mayoría de los procesos del estado de la técnica, las formulaciones fungicidas de mancozeb requieren una mayor solidez del procedimiento para obtener un fluido homogéneo que comprenda material finamente dividido. Además, los procesos productivos existentes carecen de seguimiento de control de calidad durante su avance, aumentando las posibilidades de obtener formulaciones no estandarizadas y presentar las deficiencias técnicas ora mencionadas. Para una mejor comprensión de los problemas del estado de la técnica ora mencionados, a continuación se describirán los antecedentes más cercanos a la presente invención, que revelan tecnologías que presentan el problema ora discutido.

[011] El documento CN111972409 describe una formulación acuosa de mancozeb en suspensión concentrada, y un proceso para producir dicha formulación. Entre los ejemplos de modalidad preferidos y más cercanos a la presente invención se encuentra una formulación que comprende siloxano, mancozeb concentrado, dispersante a base de un tensioactivo de alto peso molecular, lignosulfonato de sodio, propilenglicol y ácido cítrico. La tecnología revelada en este documento está equipada con dos tipos de dispersantes que,

cuando se suman, dan como resultado una alta concentración en la formulación (al menos 10 % en masa). Aunque existen dos dispersantes, están presentes en grandes cantidades, lo que resalta el problema relacionado con la gran cantidad de adyuvantes para obtener formulaciones que comprenden las propiedades fisicoquímicas dianas. Más concretamente, está el problema de la toxicidad inherente a los adyuvantes, es decir, cuanto mayor sea su cantidad, mayor será la toxicidad de la formulación en su conjunto. Para fines de comparación se deben descartar los efectos toxicológicos del propio principio activo, ya que en el campo de la presente invención el mancozeb en formulaciones de última generación presenta rangos de concentración similares y elevados, al encajar en el contexto de las formulaciones en suspensiones concentradas. Más específicamente, la contribución toxicológica de este ditiocarbamato en las formulaciones ora conocidas y en la presente invención es la misma. Por tanto, el problema técnico de formulaciones como las descritas en CN111972409 radica también en la alta concentración de adyuvantes en el conjunto de la formulación, lo que requiere esfuerzos para reducirlos y, simultáneamente, mantener las propiedades fisicoquímicas finales, sean iguales o mejores en relación con lo que ya existe.

[012] Aún en relación al documento CN111972409, revela la formulación SC que comprende adyuvantes que no contribuyen al desempeño agronómico, incluyéndose únicamente para mantenerlo con las propiedades de interés. Este es el componente anticongelante (preferentemente propilenglicol) y el regulador del pH (ácido cítrico y sustancias relacionadas). Además, en todas las formulaciones descritas como preferidas, el propilenglicol se encuentra en cantidades elevadas, siendo el 12 % en masa.

[013] El documento CN115067327 divulga una composición fungicida de liberación lenta de mancozeb, comprendiendo dicha composición los siguientes

componentes en porcentaje en masa: mancozeb técnico 20-30%; agente de liberación lenta 5-8%; dispersante 5-8%; agente de suspensión 1-2%; agente antiespumante 0,5% -1%; conservante 0,1-0,3%; anticongelante 1-5%; y agua desionizada complementando al 100%. En un primer aspecto, la composición descrita anteriormente comprende adyuvantes dispensables, es decir, se incluyen únicamente para mantener las propiedades finales de la formulación, no contribuyendo directamente a su eficacia de aplicación, siendo dichos adyuvantes dispensables el anticongelante propilenglicol (2 % en una composición preferida y más cercana a la presente invención) y conservante de carbazona (0,2 % en una composición preferida y más cercana a la presente invención). En un segundo aspecto, dicha formulación comprende un dispersante que, en una modalidad preferida y más cercana a la presente invención, es un copolímero de polioxipropileno/polioxietileno y en alta concentración. En este contexto, además de que este adyuvante se encuentra en cantidad considerable, lo que contribuye considerablemente a la toxicidad de la formulación en su conjunto, es el único dispersante presente en el producto. En un tercer aspecto, la composición enseñada en este documento comprende un agente liberador de mancozeb. En este contexto, la tecnología descrita en CN115067327 se centra en solucionar el problema de descontrol sobre la absorción de mancozeb, es decir, tiene un rumbo diferente con relación a la presente invención. El proceso de producción de la composición, a su vez, comprende pocas etapas que implican la mezcla de casi todos los componentes a la vez, y estas etapas no están controladas desde el punto de vista del control de calidad.

[014] El documento IN-234049 divulga una formulación acuosa de mancozeb en suspensión concentrada que comprende goma xantana como espesante, conservantes metabisulfito de sodio y hexametilentetramina (HMT),

dispersantes como ácido naftaleno sulfónico condensado con formaldehído y lignosulfonato de sodio, etilenglicol anticongelante y aceite mineral. Aunque utiliza dos componentes dispersantes en bajas cantidades, concretamente los componentes a base de naftaleno y lignosulfonato antes mencionados, dichos componentes cuando se usan simultáneamente en la misma formulación promueven una baja estabilidad fisicoquímica, como se enseña en el documento US4804399. Además, los componentes a base de derivados de naftaleno son significativamente tóxicos para los seres humanos, la biota y el medio ambiente. Adicionalmente, la formulación mencionada comprende goma xantana que, como se mencionó, reduce la fluidez de los agentes dispersantes, afectando las propiedades de dispersión. Aún con respecto al uso de esta goma, el documento US4804399 también divulga que el uso de gomas polisacáridas en suspensiones acuosas concentradas favorece la formación de sedimentos viscosos, siendo un problema adicional en cuanto a la estabilidad fisicoquímica de la composición. Finalmente, la concentración de goma xantana en la formulación IN-234049, predominantemente en los ejemplos de realización, es significativamente baja, lo que reduce la viscosidad final. Las formulaciones de baja viscosidad, cuando se aplican, tienen las desventajas de un menor tiempo de exposición del ingrediente activo a la diana biológica debido a una mayor probabilidad de lixiviación. Finalmente, la IN-234049 también describe un proceso de producción de formulaciones que implica pocas etapas en los que los componentes se mezclan a la vez y carecen de un control de calidad efectivo para obtener productos estandarizados.

[015] De este modo, el estado de la técnica se beneficiaría claramente de una formulación acuosa de fungicida en suspensión concentrada que comprenda pocos adyuvantes, dichos adyuvantes en baja concentración, libres de componentes no esenciales tales como conservantes, anticongelantes y

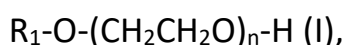
similares y exentos de goma xantana, siendo dicha formulación estable desde el punto de vista fisicoquímico y eficiente en su aplicación. Además, el estado de la técnica también contaría con los beneficios de una formulación libre de componentes tóxicos para el ser humano, el medio ambiente y los seres vivos, como los derivados del petróleo (disolventes aromáticos pesados, naftaleno, parafina, hidrocarburos en general, etc.). En este sentido, la presente invención proporciona una formulación alternativa, que comprende resultados iguales o mejores a los ya existentes, con la diferencia técnica ora mencionada y además como una opción de bajo costo.

[016] Además, un beneficio adicional de la presente invención es un proceso para producir la formulación acuosa de fungicida en suspensión concentrada, beneficiando dicho proceso al estado de la técnica porque incluye una pluralidad de etapas y control de calidad esenciales para obtener una solución estable, eficiente y estandarizada.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

[017] En un primer aspecto, la presente invención se refiere a una formulación acuosa de fungicida en suspensión concentrada, comprendiendo dicha formulación los siguientes componentes, en porcentaje en masa (% m/m):

- (a) 30 a 50 % de un fungicida de ditiocarbamato;
- (b) 0,1 a 3 % de un primer dispersante, siendo dicho primer dispersante un alcohol etoxilado alifático de fórmula (I)



en la que R_1 es una cadena alquilo C_8-C_{25} lineal o ramificada y “n” varía de 1 a 10;

- (c) 0,1 a 3 % de un segundo dispersante, siendo dicho segundo dispersante un copolímero en bloque de polietilenglicol y polipropilenglicol de fórmula (II)

$H-[OCH_2CH_2]_x[OCH(CH_3)CH_2]_y[OCH_2CH_2]_x-OH$ (II),

en la que “x” varía de 80 a 135 e “y” varía de 30 a 70;

(d) 0,1 a 2 % de un espesante, siendo dicho espesante un derivado de celulosa;

(e) 0,1 a 3 % de un antiespumante; y

(f) 50 a 65 % del agua,

dicha formulación siendo libre de cualquiera de los siguientes componentes:

(A) goma de polissacárido;

(B) derivados de naftaleno;

(C) reguladores de pH;

(E) anticongelantes;

(F) hidrocarburos derivados del petróleo;

(G) sales de lignosulfonato; y

(H) formaldehído.

[018] En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un proceso para producir la formulación acuosa de fungicida en suspensión acuosa como ora se describe, comprendiendo dicho proceso las siguientes etapas:

(a) en un tanque de formulación, añadir agua y empezar a agitar usando un mezclador;

(b) añadir el alcohol etoxilado alifático de fórmula (I) al agua y seguir agitando; obtener una primera mezcla;

(c) añadir el copolímero en bloque de polietilenglicol y propilenglicol de fórmula (II) a la primera mezcla y seguir agitando; obtener una segunda mezcla;

(d) añadir el antiespumante a la segunda mezcla y seguir agitando; obtener una tercera mezcla;

(e) añadir el ditiocarbamato a la tercera mezcla, realizándose dicha

adición entre 30 y 120, preferentemente 60 minutos, y mantener la agitación transcurrido el tiempo de adición de dicho ditiocarbamato; obteniendo una cuarta mezcla;

(f) realizar la molienda de la cuarta mezcla durante 60 a 180 minutos, preferentemente 90 minutos, realizándose dicha molienda a temperaturas entre 20 y 30 °C, preferentemente 25 °C, y realizándose dicha molienda a una frecuencia de rotación entre 20 y 80 Hz, preferentemente entre 30 y 70 Hz, más preferentemente entre 40 y 60 Hz; obtener una mezcla molida que comprende micropartículas de ditiocarbamato;

(g) realizar un control de calidad preliminar de la mezcla molida, comprendiendo dicho control de calidad un análisis del tamaño de partículas (d_{98}) y una prueba de malla 325 *mesh* para las micropartículas de ditiocarbamato;

(h) decidir repetir la etapa (f) o proceder con la etapa (i), basándose dicha decisión en las siguientes condiciones: si el tamaño de partícula (d_{98}) es un valor fuera del rango entre 2 y 7 micras, repetir la etapa (f); si el tamaño de partícula (d_{98}) es de 2 a 7 micras y la prueba de malla 325 *mesh* muestra una retención nula o insignificante de dichas micropartículas, se procede con la etapa (i);

(i) añadir el derivado de celulosa y el conservante a la mezcla aprobada en la etapa (h), y empezar a agitar; obtener la formulación acuosa de fungicida en suspensión concentrada; y

(j) realizar un control de calidad general que comprende la medición de parámetros fisicoquímicos seleccionados del grupo incluyendo color, pH, densidad, espuma, viscosidad, tamaño de partícula, prueba de malla 325 *mesh*, prueba de malla 200 *mesh*, suspensibilidad, contenido de mancozeb y estabilidad a 54 °C, comprendiendo dichos parámetros las especificaciones descritas en la tabla 2, definiendo dichas especificaciones las condiciones de

calidad mediante las cuales la formulación ora obtenida presentará las propiedades fisicoquímicas deseadas para un rendimiento agronómico eficaz.

[019] En un tercer aspecto, la presente invención se refiere al uso de una formulación acuosa de fungicida en suspensión acuosa para su aplicación a dianas biológicas presentes en cultivos seleccionados del grupo que comprende arroz, plátano, patata, cítricos, frijol, manzana, maíz, rosa, soja, tomates, trigo, uva, caña de azúcar o algodón.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

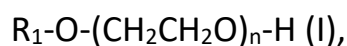
[020] La materia objeto de esta Invención quedará completamente clara en sus aspectos técnicos a partir de la descripción pormenorizada que se llevará a cabo en base a las siguientes figuras relacionadas, en las cuales:

[021] Figura 1: Diagrama de flujo del proceso de producción de la formulación acuosa de fungicida en suspensión concentrada.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

[022] De acuerdo con los objetivos presentados a través de la breve descripción, en un primer aspecto la presente invención se refiere a una FORMULACIÓN ACUOSA DE FUNGICIDA EN SUSPENSIÓN CONCENTRADA, comprendiendo dicha formulación los siguientes componentes, en porcentaje en masa (% m/m):

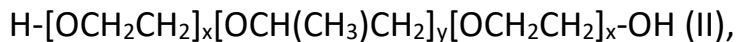
- (a) 30 a 50 % de un fungicida de ditiocarbamato;
- (b) 0,1 a 3 % de un primer dispersante, siendo dicho primer dispersante un alcohol etoxilado alifático de fórmula (I)



en la que R_1 es una cadena alquilo C_8-C_{25} lineal o ramificada y “n” varía de 1 a 10;

- (c) 0,1 a 3 % de un segundo dispersante, siendo dicho segundo dispersante un copolímero en bloque de polietilenglicol y polipropilenglicol de

fórmula (II)



en la que “x” varía de 80 a 135 e “y” varía de 30 a 70;

(d) 0,1 a 2 % de un espesante, siendo dicho espesante un derivado de celulosa;

(e) 0,1 a 3 % de un antiespumante; y

(f) 50 a 65 % del agua,

dicha formulación siendo libre de cualquiera de los siguientes componentes:

(A) goma de polissacárido;

(B) derivados de naftaleno;

(C) reguladores de pH;

(E) anticongelantes;

(F) hidrocarburos derivados del petróleo;

(G) sales de lignosulfonato; y

(H) formaldehído.

[023] Para el propósito de comprender mejor la presente invención, se debe entender que el fungicida ditiocarbamato es un ingrediente activo de la formulación acuosa de fungicida en suspensión concentrada y que los demás componentes se denominan adyuvantes. En este sentido, se hace referencia al ingrediente activo y al adyuvante como componentes de dicha formulación. Aún en relación con una mejor y precisa comprensión de lo que se describe en este informe, los adyuvantes son componentes que se mezclan con el ingrediente activo para mejorar su efectividad agronómica.

[024] Con el fin de comprender mejor la presente invención, la “formulación acuosa de fungicida en suspensión concentrada” ora descrita se describirá alternativamente simplemente como “formulación”. Por lo tanto,

siempre que se mencione “formulación”, se debe entender que se trata de una “formulación acuosa de fungicida en suspensión concentrada”.

[025] En una modalidad no restrictiva de la presente invención, la formulación comprende los siguientes componentes, en porcentaje en masa (% m/m):

- (a) 35 a 45 % del fungicida ditiocarbamato, preferentemente 38,2 %;
- (b) 0,8 a 1,5 % del alcohol etoxilado alifático de fórmula (I), preferentemente 1,3 %,
- (c) 0,8 a 1,5 % del copolímero en bloque de polietilenglicol y polipropilenglicol de fórmula (II), preferentemente 1,4 %;
- (d) 0,1 al 1 % de derivado de celulosa, preferentemente del 0,2 %;
- (e) 0,1 a 1 % de antiespumante, preferentemente 0,9 %; y
- (f) 55 a 60 % de agua, preferentemente 58 %.

[026] En una modalidad no restrictiva de la presente invención, R1 es una cadena alquilo C10-C20 lineal, preferentemente una cadena alquilo C12-C16 lineal, "n" varía de 1 a 6, preferentemente de 1 a 3, "x" varía de 90 a 110, preferentemente de 95 a 100, y "y" varía de 55 a 70, preferentemente de 62 a 67.

[027] En una modalidad no restrictiva de la presente invención, la formulación comprende adicionalmente un conservante en baja concentración, estando presente dicho conservante en la formulación en cantidades entre 0,001 y 0,01 % en masa (% m/m), preferentemente 0,005 % (m/m).

[028] En una modalidad no restrictiva de la presente invención, el ditiocarbamato se selecciona del grupo que comprende mancozeb, maneb, metiram, propineb, zineb, amobam, ferbam, tiram o ziram, preferentemente mancozeb.

[029] En una modalidad no restrictiva de la presente invención, el derivado de celulosa se selecciona del grupo que comprende metilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, metilhidroxietilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, hidroxietilcarboximetilcelulosa, carboximetilcelulosa o carboximetilhidroxietilcelulosa, preferentemente hidroxietilcelulosa.

[030] En una modalidad restrictiva de la presente invención, el antiespumante es una emulsión de silicona.

[031] En una modalidad no restrictiva de la presente invención, el conservante se selecciona del grupo que comprende 2-metil-4-isotiazolin-3-ona, 1,2-bencisotiazolin-3-ona, 2-n-octil-4-isotiazolina-3-ona, 2-metil-4-isotiazolin-3-ona, 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona o n-octil-isotiazolin-3-ona, preferentemente 1,2-bencisotiazolin-3-ona.

[032] En una modalidad no restrictiva de la presente invención, la goma polisacárido se selecciona del grupo que comprende goma xantana, goma guar, goma garrofín, goma tragacanto, goma arábica, goma gellan, goma carragenina, goma ghatti o goma karaya, preferentemente goma xantana.

[033] En una modalidad no restrictiva de la presente invención, los derivados de naftaleno se seleccionan del grupo que comprende naftaleno, condensado de ácido naftalenosulfónico con formaldehído, condensado de ácido diisopropilnaftalenosulfónico con formaldehído, condensado de ácido alquilnaftalenosulfónico con formaldehído, ácido naftalenosulfónico, sodio naftalenosulfonato, ácido diisopropilnaftalenosulfónico, diisopropilnaftalenosulfonato de sodio, ácido alquilnaftalenosulfónico o alquilnaftalenosulfonato de sodio, preferentemente condensado de ácido naftalenosulfónico con formaldehído, ácido naftalenosulfónico o naftalenosulfonato de sodio.

[034] En una modalidad no restrictiva de la presente invención, los reguladores del pH se seleccionan del grupo que comprende ácido propiónico, ácido sórbico, ácido benzoico, ácido cítrico, ácido láctico o ácido acético, preferentemente ácido cítrico.

[035] En una modalidad no restrictiva de la presente invención, los anticongelantes son preferentemente glicoles anticongelantes, seleccionándose dichos glicoles anticongelantes del grupo que comprende propilenglicol, etilenglicol, polietilenglicol o glicerol, preferentemente propilenglicol o etilenglicol.

[036] En una modalidad restrictiva de la presente invención, los hidrocarburos derivados del petróleo se seleccionan del grupo que comprende disolventes aromáticos, disolventes de naftaleno, aceites de naftaleno o aceites parafínicos.

[037] En una modalidad no restrictiva de la presente invención, las sales de lignosulfonato se seleccionan del grupo que comprende lignosulfonato de sodio, calcio o amonio, preferentemente lignosulfonato de sodio.

[038] Entre los componentes mencionados como ausentes en la formulación acuosa de fungicida en suspensión concentrada, el formaldehído es el único específicamente descrito, es decir, que no pertenece a un grupo de componentes relacionados como los de los elementos (A) - (G). Esto se debe a que el formaldehído es un compuesto significativamente tóxico, reconocido como cancerígeno, mutagénico y nocivo para la piel. Por esta razón, este componente está estrictamente controlado por numerosas agencias reguladoras en todo el mundo, como en Brasil. Por tanto, diferentemente de numerosas formulaciones acuosas SC de ditiocarbamatos conocidas en el estado de la técnica, la formulación de la presente invención no comprende formaldehído.

[039] Considerando la descripción completa de la formulación, ya sea desde el punto de vista de los propios componentes y sus respectivas cantidades, queda meridianamente clara su diferencia con relación al estado de la técnica, por las razones que se describirán a continuación.

[040] En un primer aspecto, la formulación carece de adyuvantes no esenciales, tales como reguladores de pH, anticongelantes, tampones, conservantes y relacionados. Esto se debe a que dichos componentes no se incluyen para mejorar el desempeño agronómico, es decir, no alteran los mecanismos biológicos de acción del ingrediente activo en el organismo diana. En este contexto, estos componentes se incluyen en las formulaciones del estado de la técnica únicamente para mantener sus propiedades fisicoquímicas y agronómicas, siendo proporcionadas dichas propiedades por los llamados adyuvantes esenciales, a saber, dispersantes, antiespumantes, tensioactivos, humectantes y espesantes. Estos adyuvantes esenciales mejoran la estabilidad, la disponibilidad biológica, el tiempo de exposición del ingrediente activo al organismo diana y a la superficie de la hoja, y la resistencia a la descomposición de dicho ingrediente activo durante el tiempo de residencia después de la aplicación - tales propiedades a menudo se mantienen y controlan mediante adyuvantes no esenciales que, en la formulación acuosa de fungicida en suspensión concentrada, son prescindibles, de modo que su ausencia no reduce la eficacia. De hecho, los inventores de la presente invención sorprendentemente concibieron dicha formulación como libre de dichos adyuvantes no esenciales debido a la naturaleza de los componentes elegidos y sus respectivas cantidades. Aunque se mencionó la ausencia del conservante en la formulación cuando en realidad está presente, su concentración es irrelevante debido a que está presente en cantidades entre 0,001 y 0,01 % en masa (% m/m), preferentemente 0,005 %. En comparación con las formulaciones del estado de

la técnica, los conservantes están 100 veces más concentrados en comparación con la presente invención y la cantidad de conservante en la formulación es insignificante, no teniendo ninguna influencia en su capacidad para conservar y mantener las propiedades de dicha formulación en todo momento a lo largo del tiempo. Por lo tanto, la inclusión mínima del conservante no contribuye de ninguna manera al efecto conservante que es necesario para las formulaciones del estado de la técnica y prescindible en la presente invención. El conservante se incluyó en esta concentración irrelevante porque está contenido en el derivado de celulosa (preferentemente hidroxietilcelulosa). Más específicamente, el derivado de celulosa es una preformulación de derivado de celulosa + conservante, siendo dicho conservante esencial sólo para el derivado de celulosa antes de su adición a la formulación.

[041] En un segundo aspecto, la formulación acuosa de fungicida en suspensión concentrada está libre de goma polisacárida, especialmente goma xantana. Esto se debe a que este componente, frecuentemente utilizado como espesante, reduce la fluidez de los dispersantes y, en consecuencia, reduciendo la estabilidad fisicoquímica. Además, se sabe que las gomas de polisacáridos en general, tales como las ora mencionadas, preferentemente la goma xantana, promueven la sedimentación en formulaciones fungicidas superconcentradas, especialmente las acuosas que comprenden ditiocarbamatos tales como mancozeb.

[042] Considerando lo anterior, la formulación acuosa de fungicida en suspensión concentrada comprende sólo unos pocos adyuvantes esenciales, conocidos como adyuvantes en cantidades reducidas, con toxicidad intrínseca reducida y amigables con el medio ambiente. Aún con estas características, la formulación sorprendentemente mostró estabilidad fisicoquímica y desempeño agronómico igual o mejor en relación a las formulaciones del estado del estado

de la técnica. En consecuencia, además de solucionar los problemas técnicos descritos, dicha formulación es una alternativa para el consumidor también desde el punto de vista económico, ya que sólo el 4 % (m/m) de la misma constituye los dichos adyuvantes. En este contexto, aunque la demanda de mancozeb es similar en relación a las formulaciones SC existentes, la necesidad de adyuvantes se reduce significativamente, reduciendo el consumo. La cantidad de adyuvantes que se han eliminado en la presente invención se sustituyen por agua.

[043] En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un proceso para producir la formulación acuosa de fungicida en suspensión acuosa como ora se describe, comprendiendo dicho proceso las siguientes etapas:

(a) en un tanque de formulación, añadir agua y empezar a agitar usando un mezclador;

(b) añadir el alcohol etoxilado alifático de fórmula (I) al agua y seguir agitando; obtener una primera mezcla;

(c) añadir el copolímero en bloque de polietilenglicol y propilenglicol de fórmula (II) a la primera mezcla y seguir agitando; obtener una segunda mezcla;

(d) añadir el antiespumante a la segunda mezcla y seguir agitando; obtener una tercera mezcla;

(e) añadir el ditiocarbamato a la tercera mezcla, realizándose dicha adición entre 30 y 120, preferentemente 60 minutos, y mantener la agitación transcurrido el tiempo de adición de dicho ditiocarbamato; obteniendo una cuarta mezcla;

(f) realizar la molienda de la cuarta mezcla durante 60 a 180 minutos, preferentemente 90 minutos, realizándose dicha molienda a temperaturas entre 20 y 30 °C, preferentemente 25 °C, y realizándose dicha molienda a una

frecuencia de rotación entre 20 y 80 Hz, preferentemente entre 30 y 70 Hz, más preferentemente entre 40 y 60 Hz; obtener una mezcla molida que comprende micropartículas de ditiocarbamato;

(g) realizar un control de calidad preliminar de la mezcla molida, comprendiendo dicho control de calidad un análisis del tamaño de partículas (d_{98}) y una prueba de malla 325 *mesh* para las micropartículas de ditiocarbamato;

(h) decidir repetir la etapa (f) o proceder con la etapa (i), basándose dicha decisión en las siguientes condiciones: si el tamaño de partícula (d_{98}) es un valor fuera del rango entre 2 y 7 micras, repetir la etapa (f); si el tamaño de partícula (d_{98}) es de 2 a 7 micras y la prueba de malla 325 *mesh* muestra una retención nula o insignificante de dichas micropartículas, se procede con la etapa (i);

(i) añadir el derivado de celulosa y el conservante a la mezcla aprobada en la etapa (h), y empezar a agitar; obtener la formulación acuosa de fungicida en suspensión concentrada; y

(j) realizar un control de calidad general que comprende la medición de parámetros fisicoquímicos seleccionados del grupo incluyendo color, pH, densidad, espuma, viscosidad, tamaño de partícula, prueba de malla 325 *mesh*, prueba de malla 200 *mesh*, nivel de suspensión, contenido de mancozeb y estabilidad a 54 °C, comprendiendo dichos parámetros las especificaciones descritas en la tabla 2, definiendo dichas especificaciones las condiciones de calidad mediante las cuales la formulación ora obtenida presentará las propiedades fisicoquímicas deseadas para un rendimiento agronómico eficaz.

[044] Debe entenderse que el ditiocarbamato, el alcohol etoxilado alifático de fórmula (I), el copolímero en bloque de polietilenglicol y propilenglicol de fórmula (II), el derivado de celulosa, el antiespumante y el conservante mencionados en la descripción del proceso de producción de la

formulación acuosa de fungicida en suspensión concentrada son tales como ora se describen, especialmente en la descripción de la formulación. Así, los componentes citados en esta modalidad de la invención deben interpretarse en base a lo ora descrito, siendo prescindible una descripción replicada a continuación.

[045] En la siguiente descripción, uno de los aspectos que se mencionará son las cantidades añadidas de los componentes a lo largo de las etapas (a) a (j). En este sentido, dichas cantidades son las especificadas para la propia formulación. En otras palabras, se trata de las cantidades de los componentes en la formulación final, como se describe aquí y como se muestra en la tabla 1.

[046] La agitación mencionada a lo largo de las etapas (a) a (j) en cualquiera de las modalidades ora descritas se realiza mediante un mezclador de acero inoxidable equipado con un sistema de agitación tipo disco (cizalla). En este contexto, la velocidad de agitación se controla hasta la formación de un vórtice, lo cual es bien conocido por un experto en la materia. En una modalidad no restrictiva de la presente invención, la agitación mencionada en cualquiera de las etapas ora descritas se realiza a velocidades entre 300 y 800 rpm, preferentemente entre 300 y 600 rpm, más preferentemente entre 300 y 400 rpm, realizándose dicha agitación a una temperatura de 13 a 37 °C, preferentemente 25 °C.

[047] En una modalidad no restrictiva de la presente invención, la agitación mencionada en las etapas (a), (b) y (c) se realiza durante 1 a 40 minutos, preferentemente durante 5 a 25 minutos, más preferentemente durante 10 minutos.

[048] En una modalidad no restrictiva de la presente invención, la agitación mencionada en la etapa (d) se realiza durante 1 a 20 minutos,

preferentemente durante 1 a 10 minutos, más preferentemente durante 5 minutos.

[049] En una modalidad no restrictiva de la presente invención, la agitación mencionada en la etapa (e) se realiza durante 3 a 120 minutos, preferentemente durante 15 a 60 minutos, más preferentemente durante 30 minutos.

[050] En una modalidad no restrictiva de la presente invención, la agitación mencionada en la etapa (i) se realiza durante 1 a 60 minutos, preferentemente durante 8 a 30 minutos, más preferentemente durante 15 minutos.

[051] En la etapa (a) el agua se añade en cantidades entre 55 y 60 % (m/m), preferentemente 58 % (m/m).

[052] En la etapa (b) se añade el alcohol etoxilado alifático de fórmula (I) en cantidades entre 0,8 y 1,5 % (m/m), preferentemente 1,3 % (m/m). La primera mezcla ora formada en esta etapa comprende agua y dicho alcohol etoxilado alifático de fórmula (I).

[053] En la etapa (c) se añade el copolímero en bloque de polietilenglicol y propilenglicol de fórmula (II) en cantidades entre 0,8 y 1,5 % (m/m), preferentemente 1,3 % (m/m). La segunda mezcla formada en esta etapa comprende agua, alcohol etoxilado alifático de fórmula (I) y dicho copolímero en bloque de polietilenglicol y propilenglicol de fórmula (II).

[054] En la etapa (d) el antiespumante se añade en cantidades entre 0,1 y 1 % (m/m), preferentemente 0,9 % (m/m). La tercera mezcla formada en esta etapa comprende agua, alcohol etoxilado alifático de fórmula (I), copolímero en bloque de polietilenglicol y propilenglicol de fórmula (II) y dicho antiespumante.

[055] En la etapa (e) el ditiocarbamato se añade en cantidades entre 35 y 45 % (m/m), preferentemente 38,2 % (m/m). La cuarta mezcla formada en esta

etapa comprende agua, alcohol etoxilado alifático de fórmula (I), copolímero en bloque de polietilenglicol y propilenglicol de fórmula (II), antiespumante y dicho ditiocarbamato.

[056] La etapa (f) se lleva a cabo opcionalmente mediante métodos alternativos del estado de la técnica, siempre que el ditiocarbamato tenga un tamaño de partícula (d_{98}) entre 2 y 7 micrómetros, y no quede retenido en malla 325 *mesh*.

[057] Aún con respecto a la etapa (f), la molienda se puede realizar en tres tipos de molino, a saber: molino de inmersión vertical (escala de laboratorio); molino de perlas horizontal (producción); o molino de inmersión vertical (producción).

[058] En la etapa (i) el derivado de celulosa se añade en cantidades entre 0,1 y 1 % (m/m), preferentemente 0,2 % (m/m). El conservante, a su vez, se añade en cantidades entre 0,001 y 0,01 % en masa (m/m), preferentemente 0,005 % (m/m).

[059] La etapa (j) es esencial y una de las principales diferencias en el proceso de producción de la formulación ora descrita, ya que se correlaciona directamente con el desempeño agronómico y la estandarización del producto obtenido. Más específicamente, esta etapa determina las especificaciones que debe cumplir la formulación para que el efecto técnico sorprendente descubierto por los inventores de la presente invención lo logre un experto en la materia que tenga la presente descripción de la especificación.

[060] Como se señaló, el proceso de producción que ora se describe comprende una pluralidad de etapas que muestran la adición individual de cada componente seguida de agitación y así sucesivamente. A diferencia del estado de la técnica, en el que los procesos comprenden la adición simultánea de componentes en una etapa respectiva, en la presente invención dichas adiciones

ocurren de manera individual y sucesiva, configurando una diferencia. Como mancozeb, el ditiocarbamato preferido de la presente invención, tiene poca solubilidad en agua y además se prepara en altas concentraciones, el proceso de producción descrito proporciona etapas individualizadas, favoreciendo una mayor homogeneidad y facilidad de dispersión. El orden de adición de cada uno de los componentes contribuye a esta característica, que se describirá mejor a continuación.

[061] La adición inicial del alcohol etoxilado alifático de fórmula (I) al agua y al copolímero en bloque de polietilenglicol y propilenglicol de fórmula (II) es esencial para una premezcla homogénea. Esto se debe a que la parte hidrófila de dichos componentes comprende grupos hidroxilo que interactúan fuertemente con el agua a través de enlaces de hidrógeno, formando micelas estables. Esto se corrobora por el hecho de que cada uno de estos componentes se añade individualmente, es decir, primero se añade el alcohol etoxilado alifático de fórmula (I), seguido de agitación. En este momento queda una mezcla homogénea y estable. Posteriormente se añade dicho copolímero, seguido de agitación. En esta situación existen las interacciones de hidrógeno mencionadas anteriormente, favoreciendo la posterior adición del antiespumante, que actúa como tensioactivo junto con los dos componentes ora mencionados, ya que estos tres componentes tienen cada uno una porción hidrófila y otra hidrófoba.

[062] A continuación se añade ditiocarbamato mediante un procedimiento específico. La adición es gradual y debe realizarse dentro del período de tiempo ora mencionado, preferentemente según el ejemplo de proceso preferido que se describe a continuación. La adición gradual siguiendo el tiempo de adición mencionado favorece la fácil solubilización del ingrediente activo tal como está incluido en el fluido. Por lo tanto, los inventores de la

presente invención han descubierto que el tiempo de agitación puede ser el que ya está contenido en la descripción del proceso o el de la modalidad preferida a continuación. Después de esta etapa, el ditiocarbamato es relativamente estable desde el punto de vista fisicoquímico. Para mejorar aún más esta propiedad, la etapa de molienda fue necesaria, siempre que se respetaran las condiciones ora descritas, preferentemente las de los ejemplos de modalidad siguientes. Sólo al final del proceso se añade el espesante, ya que el fluido ya es homogéneo, como descubrieron sorprendentemente los inventores.

[063] Finalmente, la formulación obtenida debe presentar las especificaciones descritas en la tabla 2 para comprender el desempeño agronómico logrado. Es importante mencionar que además de las características inherentes al proceso de producción ora descrito, la formulación necesita comprender los componentes descritos para la formulación y también en las concentraciones determinadas en la presente invención. Un experto en la materia que cambiará cada uno de ellos, quitará, agregará y/o cambiará la concentración, también necesitará desarrollar un nuevo proceso productivo. Es decir, la naturaleza de la formulación acuosa de fungicida en suspensión concentrada y su proceso de producción dependen directamente, configurando un diferencial mutuo para la obtención de un producto eficaz. Así, queda clara la dificultad técnica de la presente invención en cuanto al diseño de una formulación con el diferencial antes mencionado, y que comprenda iguales o mejores prestaciones en relación al estado de la técnica.

[064] En un tercer aspecto, la presente invención se refiere al USO de una formulación acuosa de fungicida en suspensión acuosa para su aplicación a dianas biológicas presentes en cultivos seleccionados del grupo que comprende arroz, plátano, patata, cítricos, frijol, manzana, maíz, rosa, soja, tomates, trigo, uva, caña de azúcar o algodón.

[065] Para cada uno de los cultivos mencionados, las respectivas dianas biológicas son los que se describen en cursiva a continuación:

- (a) arroz: *Pyricularia grisea* causante de la enfermedad de Brusone;
- (b) plátano: *Mycosphaerella musicola* causante de la enfermedad de Sigatoka; y *Mycosphaerella fijiensis* causante de la enfermedad de la Sigatoka negra;
- (c) patata: *Alternaria solani* causante de la enfermedad de la mancha negra; y *Phytophthora infestans* causante de la enfermedad del tizón tardío;
- (d) cítricos: *Phyllocoptruta oleivora* causante de la enfermedad del ácaro de la falsa roya; *Diaporthe citri* causante de la enfermedad Melanosis; y *Elsinoe australis* causante de la enfermedad verruga negra;
- (e) frijol: *Colletotrichum lindemuthianum* causante de la enfermedad Antracnosis;
- (f) manzana: *Venturia inaequalis* para la enfermedad de la Sarna; y *Colletotrichum gloeosporioides* para la enfermedad de podredumbre amarga;
- (g) maíz: *Phaeosphaeria maydis* para la enfermedad de las manchas blancas; *Puccinia polysora* para la enfermedad de la roya de la polisora; y *Cercospora zae maydis* para la enfermedad de Cercospora
- (h) rosa: *Diplocarpon rosae* para la enfermedad de la mancha negra;
- (i) soja: *Septoria glycinas* para la enfermedad de la mancha marrón; *Corynespora cassiicola* para la enfermedad mancha foliar; *Phakopsora pachyrhizi* para la roya asiática; y *Colletotrichum truncatum* para enfermedad de antracnosis;
- (j) tomate: *Alternaria solani* para la enfermedad de la mancha negra; y *Phytophthora infestans* para el tizón tardío;
- (k) trigo: *Bipolaris sorokiniana* para la enfermedad Helmintosporiosis; y *Pyricularia grisea* para el añublo;

- (l) uva: *Plasmopora vitivinícola* para la enfermedad del mildiú velloso;
- (m) caña de azúcar: *Thielaviopsis paradoxa* para la pudrición de la piña; y *Puccinia Kuehnii* para la roya anaranjada; y
- (n) algodón: *Corynespora cassiicola* para la enfermedad mancha foliar; y *Ramularia areola* para la enfermedad ramularia del algodón.

[066] Considerando-se o expuesto, una formulación acuosa de fungicida en suspensión concentrada es aplicada en dianas biológicas seleccionadas del grupo que comprende *Pyricularia grisea*, *Mycosphaerella musicala*, *Mycosphaerella fijiensis*, *Alternaria solani*, *Phytophthora invasiva*, *Phyllocoptruta oleivora*, *Diapotha citri*, *Elsinoe del Sur*, *Colletotrichum lindemutianus*, *Una aventura desigual*, *Colletotrichum gloeosporioides*, *Phaeosphaeria maydis*, *Diplocarpon rosa*, *Septoria glicinas*, *Corynespora cassiicola*, *Alternaria solani*, *Bipolaris sorokiniana*, *Plasmopora viticola*, *Greeneria uvicola*, *Phakopsora pachyrhizi*, *Colletotrichum truncatum*, *Thielaviopsis paradoxa*, *Puccinia Kuehnii*, *Puccinia polysora*, *Cercospora zeae maydis*, *Corynespora cassiicola* o *Ramularia areola*. Como sugiere la propia descripción, dichas dianas biológicas son hongos presentes en dichos cultivos, provocando dichos hongos, respectivamente, las enfermedades antes mencionadas.

Ejemplos

[067] A continuación, se describirán ejemplos preferidos a través de los cuales la presente invención es concebida por el experto en la materia. Sin embargo, tales ejemplos no limitan el alcance de la protección de la presente invención, desvelándose aquí únicamente con el fin de comprenderla mejor.

Ejemplo 1

[068] Un ejemplo preferido y no restrictivo de la presente invención es la formulación acuosa de fungicida en suspensión concentrada que comprende los componentes y sus respectivas concentraciones, como se describe en la tabla 1.

[069] Tabla 1: Formulación acuosa de fungicida en suspensión concentrada en un ejemplo preferido, mostrando dicho ejemplo las respectivas concentraciones (C) de cada uno de los componentes y sus funciones.

Componente	CAS	Función	(C) (% m/V)	(C) (g/L)	(C) (% m/m)
Agua	7732-18-5	Solvente	67,35	673,5	57,925
Alcohol	68551-12-2	Dispersante 1	1,5	15	1,3
aquioxipolietileno	9003				
eoietanol	11-6	Dispersante 2	1,7	17	1,4
poliéster	159002				
Copolímero de	-21-8 + 25322	Antiespumante	1,0	10	0,86
polietileno-	69-4				
polipropilenglicol	94-75-7	ingrediente activo	44,5	445	38,3
Emulsión de silicona					
Mancozeb TC - mayor pureza que 85 %					
Éter de 2-hidroxietilcelulosa	9004-62-0	Espesante	0,24	2,4	0,21
1,2-Benzisotiazolina-3-ona	2634-33-5	Conservante	0,006	0,06	0,005

[070] El poliéter de alcohol aquioxipolietilenoxietanol es preferentemente de las marcas Genapol LA 070 o Dehydol LT7.

[071] El copolímero de polietileno-polipropilenglicol es preferentemente de las marcas Genapol PF 40 o Pluronic PE 6400.

[072] La emulsión de silicona es preferentemente de las marcas SAG 1572, STRUKTOL SB 2071, AE SILAGRO 100 o TL-56N.

[073] El éter de 2-hidroxietilcelulosa es preferentemente de la marca Natrosol™ 250.

[074] El 1,2-bencisotiazolin-3-ona es preferentemente de las marcas Proxel GL 20; Acticida DB20; Nipacida TBI 20; IPEL BP 20.

Ejemplo 2

[075] Para efectos de una mejor comprensión de este ejemplo, que se refiere a la descripción del proceso de producción de la formulación acuosa de fungicida en suspensión acuosa, las cantidades de los componentes ora descritos son exactamente las descritas en la tabla 1, y en cualquiera de las unidades de medición ora especificadas (% m/m, % m/V o g/L).

[076] En este ejemplo preferido y no restrictivo, el proceso de producción de la formulación acuosa de fungicida en suspensión concentrada comprende las siguientes etapas:

(1) añadir el agua en un mezclador de la línea de producción, añadiéndose dicho agua en la cantidad especificada en la tabla 1, y empezar a agitar a la tasa de 300 rpm a 25 °C;

(2) añadir el alcohol de poliéter de oxipolietilenoxietanol y agitar la mezcla durante 10 minutos, manteniendo la velocidad de agitación a 300 rpm a 25°C - la cantidad de alcohol de poliéter de oxipolietilenoxietanol es la especificada en la tabla 1;

(3) añadir el copolímero de polietileno-polipropilenglicol y agitar la mezcla durante 10 minutos, manteniendo la velocidad de agitación a 300 rpm a 25 °C - la cantidad de copolímero de polietileno-polipropilenglicol es la especificada en la tabla 1;

(4) añadir la emulsión de silicona y agitar la mezcla durante 5 minutos, manteniendo la velocidad de agitación a 300 rpm a 25 °C - la cantidad de emulsión de silicona es la especificada en la tabla 1;

(5) aumentar la velocidad de agitación a 400 rpm, manteniendo la temperatura a 25 °C, agregar el mancozeb para que se agregue al mezclador durante 1 hora e, inmediatamente después del tiempo de adición (1 hora), mantener la agitación a 400 rpm a 25 °C durante 30 minutos - la cantidad de

mancozeb es la especificada en la tabla 1;

(6) transferir la mezcla de la etapa (5) a un tanque de molino y realizar la molienda durante 90 minutos o hasta obtener partículas de mancozeb que comprenden un diámetro (d_{98}) entre 2 y 7 micras, realizándose dicha molienda a 25 °C, y llevándose a cabo dicha molienda mediante una frecuencia de rotación entre 40 y 60 Hz;

(7) verificación del tamaño de partículas en analizador y control paralelo en malla 325 *mesh*; si los valores obtenidos cumplen con los parámetros fisicoquímicos de la tabla 2, se procede al etapa (8); en caso contrario, repetir la etapa (6);

(8) ajustar la viscosidad y densidad de la formulación añadiendo éter de 2-hidroxietilcelulosa en una cantidad apropiada para lograr los respectivos rangos de viscosidad y densidad descritos en la tabla 2; y adición de 1,2-bencisotiazolin-3-ona - la “cantidad adecuada” de éter de 2-hidroxietilcelulosa es aquella que sea igual o menor a la que aparece en la tabla 1, ya que existe la posibilidad de que no se cumplan las viscosidades y densidades antes mencionadas. se alcanzan en una cantidad menor que la descrita en la tabla 1 para dicho espesante; la cantidad de 2-bencisotiazolin-3-ona, a su vez, es la especificada en la tabla 1;

(9) agitar la mezcla de la etapa (8) durante 15 minutos a una velocidad de agitación de 300 rpm a 25 °C; obtener la formulación acuosa de fungicida en suspensión concentrada, siendo dicho fungicida mancozeb a una concentración de 445 g/L en agua; y

(10) efectuar el control fisicoquímico/cromatográfico de la formulación mediante control de calidad y posterior aprobación, estando condicionada dicha aprobación a que la formulación (producto) cumpla con todos los parámetros fisicoquímicos descritos en la tabla 2.

[077] Los parámetros fisicoquímicos mencionados en la descripción de la etapa (7), (8) y (10) se describen en la tabla 2, sirviendo dichos parámetros como control de calidad.

[078] Tabla 2: parámetros fisicoquímicos controlados en las etapas (7), (8) y (10).

PARÁMETRO FISICOQUÍMICO	RANGO DE ACEPTACIÓN
Apariencia	Suspensión homogénea sin separación de fases
Color (según edición Pantone 2016)	602C / 608C/ 609 C/ 461C
pH	5,50 - 8,00
Densidad (g/mL)	1,2700 - 1,3100
Espuma (mL, de campo)	máx. 50 mL en 1 minuto.
Viscosidad (segundos)	20 - 40
Tamaño de partícula (d_{98} , micras)	2 - 7
Prueba de malla de 325 <i>mesh</i>	Ningún residuo o insignificante
Prueba de malla de 200 <i>mesh</i>	Ningún residuo o insignificante
Suspensibilidad (% m/m)	No debe ser inferior al 75 %
Cantidad de mancozeb (% m/V)	42,27 - 46,72
Estabilidad a 54 °C	No debe formar una masa compacta; si hay separación de fases, debe homogeneizarse fácilmente mediante agitación

[079] Los inventores de la presente invención han descubierto que para lograr el efecto técnico sorprendente en la aplicación de campo, la formulación debe presentar los parámetros fisicoquímicos dentro de los rangos de aceptación descritos en la tabla 2. Por “efecto técnico sorprendente” en el contexto de la presente invención, debe entenderse que es la formulación ora descrita que comprende resultados similares o mejores en relación al estado de la técnica. Al presentar un efecto técnico que puede ser similar a lo ya existente, la formulación acuosa de fungicida en suspensión acuosa también termina siendo una formulación alternativa para el consumidor final (agricultores, etc.), ya que esta alternativa pretende solucionar los problemas del estado de la técnica (ya mencionado) debido a que presenta las siguientes soluciones técnicas:

[080] - presencia de pocos adyuvantes, dichos adyuvantes de baja concentración;

[081] - ausencia de componentes no esenciales tales como conservantes, anticongelantes y relacionados;

[082] - ausencia de goma xantana; y

[083] - ausencia de componentes tóxicos para el ser humano, el medio ambiente y los seres vivos, como los derivados del petróleo (solventes aromáticos pesados, naftaleno, parafina, hidrocarburos en general, etc.).

[084] Considerando lo anterior, incluso con la eliminación de componentes clave, simplificando la formulación, reduciendo la concentración de adyuvantes y eliminando la goma xantana, la formulación ora obtenida todavía era capaz de presentar un desempeño agronómico igual o mejor que el estado de la técnica. En el intento de obtener una formulación como ésta, el experto en la materia fácilmente diseñaría una formulación ineficaz, ya que la eliminación de adyuvantes y la reducción de la concentración de los que quedan favorece la obtención de un producto de baja eficacia. Ante esta dificultad técnica, los inventores de la presente invención sorprendentemente diseñaron la formulación con las características mencionadas anteriormente manteniendo los resultados de aplicación esperados por el consumidor que se beneficia de este objeto de la presente invención. Tales características son reflejo de la elección y cantidad adecuada de cada uno de los componentes, así como de la ejecución de un proceso productivo adecuado para la obtención de la formulación.

[085] Como una de las formas de resaltar mejor la diferencia de la presente invención, a continuación se describirán las pruebas de estabilidad fisicoquímica de la formulación acuosa de fungicida en suspensión concentrada y sus respectivos resultados logrados.

Estudios de estabilidad fisicoquímica.

[086] El objetivo de este estudio fue determinar la estabilidad térmica y al aire de la formulación acuosa de fungicida en suspensión concentrada, evaluando el contenido de ingrediente activo después de 14 días de incubación a 54 ± 2 °C.

Procedimiento experimental

Incubación de la formulación a 54 ± 2 °C.

[087] Se pesaron 62,0 g de la formulación en un matraz con tapa y poco después se incubó a 54 ± 2 °C por un período de 14 días en la oscuridad.

Formulación mantenida a 25 ± 1 °C.

[088] Se pesaron 60,4 g de la formulación en un matraz con tapa y luego se mantuvo a 25 ± 1 °C por un período de 14 días.

Determinación del ingrediente activo

Preparación de soluciones

[089] Solución de acetato de plomo (10 % m/v): se pesaron 20,0013 g de acetato de plomo en un matraz de 100 mL y se transfirieron a un matraz aforado de 200 mL. Se disolvió y se llevó a volumen con agua ultrapura.

[090] Solución de hidróxido de potasio (2 mol.L^{-1}): Se pesaron 56,1101 g de hidróxido de potasio. Se disolvió en aproximadamente 250 mL de metanol. Después de enfriar, la solución se transfirió a un matraz aforado de 500 mL y se comprobó el volumen con metanol. La solución se filtró a través de un sistema de bomba de vacío.

[091] Solución de fenolftaleína etanólica (0,5 % m/v): Se pesaron aproximadamente 0,253 g de fenolftaleína en un matraz aforado de 50 mL. Se añadieron 30 mL de etanol y se homogeneizó la solución. El volumen se midió con agua ultrapura.

[092] Solución de ácido acético (30% v/v): Se diluyeron aproximadamente 60 mL de ácido acético glacial en un matraz aforado de 200 mL. Se completó el volumen con agua ultrapura y se homogeneizó la solución.

[093] Solución de EDTA tetrasódico (34 % m/v): Se pesaron aproximadamente 38,9336 g de EDTA tetrasódico en un matraz de 100 mL, se agregaron aproximadamente 50 mL de agua ultrapura y se homogeneizó la solución. La solución se transfirió a un matraz aforado de 100 mL y se completó el volumen con agua ultrapura.

[094] Solución de ácido sulfúrico (1,1 N): Se diluyeron aproximadamente 16,5 mL de ácido sulfúrico en un matraz aforado de 500 mL. Se completó el volumen con agua ultrapura y se homogeneizó la solución.

[095] Solución de almidón (1 % m/v): Se pesaron aproximadamente 2,0014 g de almidón soluble en un matraz de 100 mL y se agregaron 20 mL de agua ultrapura. La solución se transfirió a un matraz de 250 mL con aproximadamente 20 mL de agua ultrapura hirviendo y la solución se homogeneizó. Después de enfriar, la solución se transfirió a un matraz aforado de 200 mL y se comprobó el volumen con agua ultrapura.

Procedimiento

[096] Se conectó un condensador al matraz de destilación y se enfrió. Se añadieron aproximadamente 25 mL de solución de acetato de plomo (10 % m/v) al primer absorbente. Este absorbente está conectado al destilador. Se añadieron aproximadamente 25 mL de solución metanólica de hidróxido de potasio (2 mol.L⁻¹) al segundo y tercer absorbente y se enfrió el material de vidrio. El agua del baño termostático empezó a fluir y se conectaron los absorbedores.

[097] Se pesaron aproximadamente 0,2 g (Tabla 3) de la formulación y se transfirieron a un matraz de descomposición de 250 mL. Se añadieron a este

matraz aproximadamente 10 mL de solución de EDTA tetrasódico (34% m/v) y la solución se agitó hasta que la muestra se dispersó. El matraz de descomposición se conectó al condensador y se colocó sobre la manta calefactora.

[098] La parte superior del tercer absorbente se conectó a la bomba de vacío, con un caudal de 120 a 360 burbujas por minuto. Luego, se añadieron aproximadamente 50 mL de solución de ácido sulfúrico (1,1 N) en el punto de ebullición a través del matraz de descomposición del lado de entrada. Se encendió la manta calefactora y cuando la solución se volvió clara (más clara), se redujo el calentamiento. El reflujo se mantuvo durante exactamente 105 minutos desde el inicio del calentamiento. Luego se retiró la manta calefactora y se desconectó el matraz de descomposición.

[099] Los absorbentes que contenían la solución metanólica de hidróxido de potasio se desconectaron y su contenido se transfirió a matraces Erlenmeyer de 500 mL utilizando 250 mL de agua ultrapura. Se añadieron tres gotas de fenolftaleína (solución etanólica al 0,5 % m/v) a los matraces Erlenmeyer que contenían la solución final y se neutralizaron con una solución de ácido acético (30% v/v). La solución neutralizada se tituló inmediatamente con solución de yodo (0,1 N) hasta que el color de la solución se volvió amarillo. Luego, se agregaron 5 mL de solución de almidón (1% m/v) y se continuó la titulación hasta que el punto final fue de color azulado. Este procedimiento se realizó por triplicado.

Cálculos

[0100] La concentración de mancozeb (%C1_(m/m)) en la formulación se calculó basándose en la siguiente ecuación:

$$\%C1_{(m/m)} = [(AB) \times N \times 0,13551]/m - \text{Ecuación 1,}$$

Dónde:

C₁ = concentración de Mancozeb en la formulación en % (m/m);

A = volumen de solución de yodo consumido en la titulación de formulación (mL);

B = volumen de solución de yodo consumido en la titulación en blanco (mL);

N = la molaridad de la solución de yodo = 0,1 N;

Factor Mancozeb = 0,13551;

m = masa de la formulación (g).

$C_2 \text{ (g.L}^{-1}\text{)} = \%C_1 \text{ (m/m)} \times 10 \times d$ - **Ecuación 2**,

dónde:

d = densidad de la formulación (1,1972 g.cm⁻³).

[0101] La degradación de la formulación resultante de la incubación se calculó mediante la siguiente ecuación:

$D_f (\%) = \{[C_{AI25} - C_{AI54}]/C_{AI25}\} \times 100$ - **Ecuación 3**,

dónde:

D_f - degradación de la formulación;

C_{AI25} (formulación mantenida a 25 ± 1 °C) - contenido promedio de mancozeb del análisis inicial de la formulación; y

C_{AI54} (formulación incubada a 54 ± 2 °C): contenido promedio de mancozeb de muestras incubadas de la formulación.

[0102] La media aritmética (μ) se determinó mediante la siguiente ecuación:

$\mu = (x_1 + x_2 + \dots + x_n)/n = \Sigma x_i/n$ - **Ecuación 4**,

dónde:

μ = media aritmética de los valores;

x_i = valores obtenidos; y

n = número de valores obtenidos.

[0103] La desviación estándar (s) se calculó de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$s = [\sum(x_i - \mu)/(n-1)]^{1/2} - \text{Ecuación 5.}$$

[0104] La desviación estándar relativa (*DPR*) se calculó de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$DPR\% = (s/\mu) \times 100 - \text{Ecuación 6,}$$

dónde:

s = desviación estándar; y

μ = media aritmética de los valores.

Resultados

[0105] Tabla 3: análisis de mancozeb en la formulación n mantenida a $25 \pm 1^\circ\text{C}$ y $54 \pm 2^\circ\text{C}$.

Condiciones	Alícuota	Masa de formulación	Volumen de solución de yodo consumido en el blanco. B	Volumen de solución de yodo consumido en la formulación A	Contenido de mancozeb	Contenido medio de mancozeb
		(g)	(mL)	(mL)	g. L ⁻¹	CAL / g.L ⁻¹
Formulación mantenida a $25 \pm 1^\circ\text{C}$.	1	0,2124	0,2	5,8	427,73	427,03
	2	0,2063		5,6	424,65	
	3	0,2157		5,9	428,71	
Formulación n mantenida a $54 \pm 2^\circ\text{C}$.	1	0,2184	0,2	5,9	423,41	426,1
	2	0,2319		6,3	426,74	
	3	0,2122		5,8	428,13	

[0106] La Tabla 4 muestra la degradación de la formulación, calculado a partir del contenido promedio de mancozeb determinado en la formulación mantenida a $25 \pm 1^\circ\text{C}$ e incubada a $54 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 14 días.

[0107] Tabla 4: Degradación de mancozeb 445 SC después de 14 días de incubación a $25 \pm 1^\circ\text{C}$ y $54 \pm 2^\circ\text{C}$.

Formulación	Contenido medio de mancozeb	Degradación del mancozeb
	CAL / g. L ⁻¹	Df / %
Formulación mantenida a $25 \pm 1^\circ\text{C}$.	427,03	0,22
Formulación mantenida a $54 \pm 2^\circ\text{C}$.	426,1	

[0108] Según CIPAC MT 46.3 (2017) (Consejo Analítico Colaborativo Internacional de Pesticidas), la formulación plaguicida acuosa en suspensión

concentrada se considera estable a temperaturas normales de almacenamiento durante un período de al menos 2 años, si, después de una incubación durante 14 días a 54 ± 2 °C, sus características de contenido permanecen inalteradas o no difieren en más de un 5 % del análisis inicial.

Ejemplo 3

Estudios comparativos de estabilidad fisicoquímica (referencia RN 9530).

[0109] El presente estudio tiene como objetivo demostrar las ventajas del uso de hidroxietilcelulosa al 2 % en comparación con la goma xantana cuando se utiliza como espesante en la formulación acuosa de fungicida en suspensión concentrada. Con el fin de comprender mejor los estudios que se describen a continuación, la formulación acuosa de fungicida en suspensión concentrada se denominará en adelante formulación mancozeb 44,5 % SC.

[0110] Se realizó una formulación de 6 litros de la formulación de mancozeb 44,5 % SC, la cual se dividió en dos para cubrir una sola variable, en este caso el espesante. Las formulaciones fueron denominadas M1 y M2, las cuales son:

- M1: formulación de mancozeb 44,5 % SC con 2 % de hidroxietilcelulosa como espesante; y
- M2: formulación de mancozeb 44,5 % SC con 2 % de goma xantana como espesante.

[0111] Los estudios de estabilidad se realizaron a temperaturas de cero, 3 °C y 54 °C, donde:

- T=0: prueba de estabilidad a temperatura y condiciones ambientales;
- T=3 °C: prueba de estabilidad en cámara climática a 3 °C durante 7 días: simula las condiciones climáticas de lugares con bajas temperaturas; y

– T=54 °C: prueba de estabilidad en estufa a 54 °C durante 14 días: simula condiciones de vida útil de aproximadamente 2 años.

[0112] Tabla 5: resultados fisicoquímicos para la formulación de mancozeb al 44,5 % SC que contiene hidroxietilcelulosa.

Suspensiones concentradas	T = 0 M1	T = 3 °C 7 días M1	T = 54 °C 14 días M1
Apariencia	Suspensión homogénea sin separación de fases y sedimentos.	Suspensión homogénea sin separación de fases y sedimentos.	La formulación se compacta y se oscurece en la superficie, pero se redispersa al agitarla vigorosamente. Cuando se inserta la varilla, ésta atraviesa la pasta blanda sin dificultad. No hay grumos ni sedimentos.
Color	608 U	608 U	608 U
pH de la formulación	6,42	6,39	5,89
Densidad	1,2489 g/mL	1,2461 g/mL	1,2584 g/mL
Espuma	Se detiene en menos que 10 seg.	Se detiene en menos que 10 seg.	Se detiene en menos que 10 seg.
Viscosidad	17,19 s	18,50 s	115,65 s
Tamaño de partícula	D 50: 1,587 D 90: 2,895 D 98: 4,985	D 50: 1,691 D 90: 2,802 D 98: 5,874	D 50: 3,215 D 90: 4,362 D 98: 6,814
Prueba de malla 200	Sin residuo	Sin residuo	Sin residuo
Suspensibilidad	90,23 %	89,54 %	82,68 %

[0113] Tabla 6: resultados fisicoquímicos para la formulación de mancozeb 44,5 % SC que contiene goma xantana.

Suspensiones concentradas	T = 0 M2	T = 3 °C 7 días M2	T = 54 °C 14 días M2
Apariencia	Suspensión homogénea sin separación de fases y sedimentos.	Suspensión homogénea sin separación de fases y sedimentos.	La formulación se compacta y oscurece en la superficie. Cuando se inserta la varilla pasa sin dificultad. Se observa la presencia de grumos. Muy viscoso, esto hace imposible realizar mediciones desde la siguiente línea de esta tabla.
Color	608 U	608 U	608 U
pH de la formulación	5,99	5,89	
Densidad	1,2569 g/mL	1,2512 g/mL	

Espuma	Se detiene en menos que 10 segundos.	Se detiene en menos que 10 segundos.	
Viscosidad	25,28 s	28,06 s	
Tamaño de partícula	D 50: 1,235 D 90: 2,875 D 98: 4,698	D 50: 1,469 D 90: 3,102 D 98: 4,900	
Prueba de malla 200	Sin residuo	Sin residuo	
Suspensibilidad	91,54 %	90,23 %	

[0114] Como se señaló, no hay diferencia se muestra inmediatamente. Sin embargo, existen diferencias significativas en los resultados de estabilidad, particularmente a 54 °C. Como sabe el experto en la materia, el mancozeb a altas temperaturas presenta un aumento importante de la viscosidad, por lo que a 54 °C es muy difícil que el producto sea fluido, con baja viscosidad. Como se puede observar en M1 se puede medir la viscosidad, lo que no ocurre en M2.

Resultados de la cuarentena

[0115] Para el control cuarentenario las formulaciones M1 con hidroxietilcelulosa y M2 con goma xantana se dividen en viales individuales que se almacenan a temperatura ambiente y permanecen en reposo durante 6 meses hasta la fecha de control. La configuración de los controles de cuarentena se describe en la tabla 7.

[0116] Tabla 7: configuración para controles cuarentenarios de las formulaciones M1 y M2.

Período	M1 (hidroxietil celulosa - HEC)	M2 (goma xantana)
Semana 1	1 Matraz	1 Matraz
Semana 2	1 Matraz	1 Matraz
Semana 3	1 Matraz	1 Matraz
Semana 4	1 Matraz	1 Matraz
Mes 2	1 Matraz	1 Matraz
Mes 3	1 Matraz	1 Matraz
Mes 4	1 Matraz	1 Matraz
Mes 5	1 Matraz	1 Matraz
Mes 6	1 Matraz	1 Matraz

[0117] El control de viscosidad medido en segundos se realiza en el Ford Cup No. 4. Los estándares de referencia para esta prueba son los siguientes:

- VISCOSIDAD CIPAC MT 22; y

– IRAM 1109-A14 DETERMINACIÓN DE VISCOSIDAD CON FORD CUP.

Resultados

[0118] Inicialmente se abre un matraz semanalmente y después de un mes el matraz se evalúa mensualmente. Ambas formulaciones se evaluaron hasta el sexto mes y los resultados se compilaron en la tabla 8 a continuación. Como se señaló, aunque en M1 (HEC como espesante) la viscosidad aumenta con el tiempo, este aumento de viscosidad permanece fijo y puede medirse constantemente, y el producto permanece fluido. En cambio, en M2 (goma xantana como espesante), la viscosidad aumenta mucho más casi de inmediato y en la cuarta semana ya no se puede medir.

[0119] Tabla 8: Resultados de las pruebas de cuarentena para las formulaciones M1 y M2.

Tiempo	Vis-M1	Vis-M2
1ª semana	38,19	102,25
2ª semana	49,94	120,37
3ª semana	39,81	163,78
4ª semana	59,38	No se puede medir
2 meses	58,75	No se puede medir
3 meses	64,54	No se puede medir
4 meses	92,94	No se puede medir
5 meses	68,22	No se puede medir
6 meses	72,00	No se puede medir

Conclusión

[0120] Como se explicó, la formulación de mancozeb 44,5 % SC con hidroxietilcelulosa como espesante es un producto más estable que la formulación de mancozeb 44,5 % SC con goma xantana. Esto se debe a que la viscosidad con hidroxietilcelulosa permanece menor y más estable en el tiempo en comparación con la formulación que contiene goma xantana. Esto se observa en los resultados de estabilidad a 54 °C donde la viscosidad de la muestra era tan alta que no se podía medir, mientras que los resultados para la muestra con hidroxietilcelulosa mostraron valores más estables. Lo mismo se puede ver en los resultados de la cuarentena, en los que la muestra con goma xantana mostró

valores de viscosidad muy altos y en la cuarta semana era tan alta que ya no se podía medir. En la muestra con hidroxietilcelulosa, por su parte, ésta permaneció con viscosidad reducida y más estable durante los 6 meses de prueba.

[0121] Debe entenderse que la presente descripción no limita la aplicación a los detalles aquí descritos y que la invención es capaz de otras modalidades y de ser practicada o ejecutada en una variedad de modos, dentro del alcance de las reivindicaciones. Aunque se han utilizado términos específicos, dichos términos deben interpretarse en un sentido genérico y descriptivo, y no con fines de limitación.