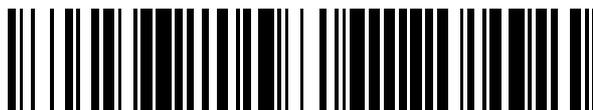


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 597 747**

51 Int. Cl.:

A01N 25/10 (2006.01)

A01N 25/24 (2006.01)

A01N 39/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2012 PCT/EP2012/075683**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2013 WO13092443**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2012 E 12818886 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016 EP 2793573**

54 Título: **Polímeros catiónicos que comprenden un grupo hidrófobo como potenciadores de la deposición de plaguicidas y productos químicos para la producción de cultivos**

30 Prioridad:

20.12.2011 EP 11194594

20.12.2011 US 201161577748 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

20.01.2017

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL**

72 Inventor/es:

WESTBYE, PETER

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 597 747 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polímeros catiónicos que comprenden un grupo hidrófobo como potenciadores de la deposición de plaguicidas y productos químicos para la producción de cultivos

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere al uso de ciertos polímeros catiónicos hidrófobamente modificados, preparados polimerizando un éster de alquilo del ácido acrílico o un éster de alquilo del ácido metacrílico, un monómero que contiene nitrógeno; y un monómero asociativo; como potenciadores de la deposición de plaguicidas y productos químicos para la producción de cultivos, tales como reguladores del crecimiento de las plantas, fertilizantes y micronutrientes, en disoluciones acuosas; a una composición acuosa que comprende estos polímeros y uno o más plaguicidas y/o compuestos químicos para la producción de cultivos, a un procedimiento para preparar dicha composición acuosa, y al uso de dicha composición para el tratamiento de las plantas.

Antecedentes de la invención

- 15 En aplicaciones agrícolas existe el problema de que las gotitas pulverizadas de un producto agroquímico, que mayormente consisten en agua, se depositen sobre las superficies ceras de las hojas de las plantas. Una razón plausible para esto es que la energía cinética que las gotitas han recibido debido a la atomización cuando son pulverizadas, se transforme en energía superficial tras el impacto con la superficie de la hoja. La gotita se estira hacia fuera de la superficie, pero esta alta tensión superficial no es favorable, lo cual significa que la gotita se tira para atrás. Esta retirada es tan rápida que parte de, o la gotita completa, se separa de la superficie de la hoja. Según la bibliografía, podría perderse tanto como el 90% de la formulación agrícola por este fenómeno. Hay dos formas conocidas para resolver este problema, añadir un tensioactivo que pueda ir rápidamente a la superficie y disminuir la tensión superficial, o añadir un polímero para controlar la cohesión de la gotita. Sin embargo, el uso de un tensioactivo da lugar a otro problema, a saber el problema de la deriva. Los problemas con la retirada y la deriva reducirán ambos la bio-eficacia ya que el plaguicida y/o los compuestos químicos para la producción de cultivos no alcanzarán a la planta. Usando polímeros puede evitarse el problema de la deriva. Sin embargo, cuando se formulan composiciones que comprenden polímeros con frecuencia se encuentran problemas, ya que ello puede dar lugar a disoluciones de alta viscosidad y/o a gelificación.

Existen varias publicaciones diferentes relacionadas con polímeros en composiciones plaguicidas para diferentes fines.

- 30 El documento US 6.645.476 B1 describe en general polímeros solubles en agua preparados mediante la copolimerización de un macrómero no iónico que contiene un resto hidrófobo basado en poli(óxidos de alquileo), y un resto hidrófobo el cual comprende hidrógeno o un radical hidrocarbónico; y uno o más co-monómeros olefinicamente insaturados los cuales contienen oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, cloro y/o flúor. Los productos se usan como agentes espesantes y dispersantes para preparaciones acuosas, por ej., para agentes protectores de cultivos.

- 35 El documento US 2005/0053569 se refiere al uso de ciertos copolímeros de bloques para ayudar en la deposición de emulsiones sobre varias superficies, donde dichos copolímeros de bloques comprenden al menos un bloque hidrófobo no iónico y al menos un bloque que contiene unidades catiónicas. Los copolímeros de bloques pueden usarse en el sector agroquímico, pero ninguno de los ejemplos de trabajo se relaciona con tal uso.

- 40 El documento US 2007/0149409 concierne a la complejación entre polímeros funcionalizados y plaguicidas para conseguir resistencia a la lluvia y reducir la lixiviación en el suelo. Se fabrican formulaciones con plaguicidas y polímeros formando una suspensión o disolución de cada uno de ellos en disolventes miscibles, mezclando las suspensiones o disoluciones y secando a continuación la mezcla. Ejemplos de polímeros catiónicos son, por ej., intercambiadores de aniones tipo dimetilamina celulosa y de polímeros aniónicos, por ej., celulosa carboximetil-sustituida u ortofosfato-sustituida.

- 45 El documento US 6.433.061 se refiere a una composición de un copolímero modificadora de la reología que contiene un copolímero reticulado de al menos un monómero tipo ácido carboxílico insaturado, al menos un monómero hidrófobo, un agente hidrófobo de transferencia de cadena, un agente de reticulación y opcionalmente un estabilizante estérico, composición que proporciona una mayor viscosidad en entornos acuosos que contienen electrólitos, por ej., en compuestos químicos agrícolas.

- 50 El documento US 6.534.563 B1 se refiere al uso de compuestos con viscosidad particular de elongación y de flujo como agentes anti-rebote en formulaciones acuosas para la protección de plantas. Los compuestos usados se seleccionan de polímeros tensioactivos hidrosolubles o hidrodispersables con un peso molecular en el intervalo de 5×10^4 a 5×10^6 g/mol, que incluyen una amplia variedad de compuestos tales como polisacáridos, derivados polioxi-etilenados de glicoles, copolímeros obtenidos de óxido de alquileo y al menos un monómero saturado o insaturado que comprende uno o más grupos carboxilo en la forma de ácido, sal de metal alcalino, éster o amida; polímeros de plantas, copolímeros obtenidos a partir de al menos un monómero saturado o insaturado que comprende uno o más grupos carboxilo en la forma de ácido, sal de metal alcalino, éster o amida, o que contiene un

grupo amino o nitrilo, hecho reaccionar con al menos un segundo monómero que contiene una cadena hidrocarbonada que porta uno o más enlaces etilénicamente insaturados. En los ejemplos de trabajo sólo se usaron polímeros aniónicos (sal sódica del copolímero MSA-diisobutileno) y no iónicos basados en polisacáridos.

5 El documento WO 2007/031438 describe que la inclusión de polímeros catiónicos en composiciones plaguicidas reduce significativamente las pérdidas de una formulación de pulverización reduciendo el rebote de las gotitas y maximizando la deposición. Los polímeros catiónicos usados son copolímeros de acrilato de N,N-dimetilaminoetilo con acrilamida mediante lo cual la funcionalidad amino se cuaterniza con cloruro de metilo. El polímero catiónico posee un peso molecular suficientemente alto con el fin de ejercer su efecto sobre la viscosidad de la disolución y no actuar simplemente como un dispersante. El rebote de las gotitas (medido a un ángulo de 45 grados) se reduce en
10 casi 50%, cuando se añade un polímero catiónico a la composición agroquímica.

El documento WO 2007/004199 se refiere a composiciones para el cuidado personal, entre otras que comprenden polímeros catiónicos y ciertos ingredientes activos. Sin embargo, los polímeros catiónicos de tales composiciones para el cuidado personal están presentes en concentraciones relativamente altas, y las composiciones para el cuidado personal no se proponen para el tratamiento de las plantas, especialmente no pulverizando las
15 composiciones sobre las plantas.

Por tanto, aún hay una necesidad en la técnica de composiciones agrícolas que comprendan polímeros catiónicos, las cuales tienen mejores propiedades de deposición, especialmente cuando se pulverizan sobre la planta.

Sumario de la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar polímeros catiónicos alternativos como potenciadores de la deposición de plaguicidas y productos químicos para la producción de cultivos. Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento adecuado para preparar composiciones que comprenden el polímero catiónico, uno o más plaguicidas, y/o compuestos químicos para la producción de cultivos. Sorprendentemente, ahora se ha encontrado que ciertos polímeros catiónicos hidrófobamente modificados, preferiblemente preparados por polimerización en emulsión, más preferiblemente por polimerización en emulsión en una única etapa, exhiben
20 excelentes propiedades como un potenciador de la deposición de plaguicidas y/o compuestos químicos para la producción de cultivos, y que una composición agroquímica que comprende el polímero catiónico hidrófobamente modificado puede prepararse convenientemente mediante un procedimiento de mezclado específico.

Breve descripción del dibujo

La figura 1 representa los resultados del Ejemplo 2.

30 Descripción detallada de la invención

En un primer aspecto la invención se refiere a una composición acuosa que comprende de 0,005 a 0,45% en peso, basado en el peso total de la composición, de al menos un polímero catiónico hidrófobamente modificado y uno o más plaguicidas y/o compuestos químicos para la producción de cultivos.

En un segundo aspecto, la invención se refiere a un procedimiento, típicamente un procedimiento de mezclado en un depósito, para preparar la dicha composición acuosa que contiene el dicho polímero.
35

En un tercer aspecto la invención se refiere al uso del polímero catiónico hidrófobamente modificado como un potenciador de la deposición de plaguicidas y/o compuestos químicos para la producción de cultivos en composiciones acuosas.

En un cuarto aspecto la invención se refiere a un método para el tratamiento de una planta poniendo en contacto dicha planta con la dicha composición acuosa, preferiblemente aplicando la composición a la superficie de la planta por pulverización.
40

El polímero catiónico hidrófobamente modificado es obtenible realizando una reacción de polimerización con al menos los siguientes monómeros:

(i) 5 a 80 por ciento en peso de un éster de alquilo del ácido acrílico o un éster de alquilo del ácido metacrílico, donde el grupo alquilo tiene 1 a 4 átomos de carbono, y mezclas de los mismos;
45

(ii) 5 a 80 por ciento en peso de un monómero seleccionado del grupo que consiste en un mono o di-alquilamino alquil(met)acrilato, y un mono o di-alquilamino alquil(met)acrilamida di-alquilamino alquil(met)acrilato, y un mono o dialquilamino alquil(met)acrilamida donde el grupo alquilo tiene 1 a 4 átomos de carbono, y mezclas de los mismos;

(iii) 0,1 a 30 por ciento en peso de al menos un monómero asociativo seleccionado del grupo que consiste en:
50

(b) un monómero tensioactivo copolimerizable etilénicamente insaturado, obtenido condensando un tensioactivo no iónico, tal como un aducto de un alcohol con un óxido de alquileo, que tiene un grupo hidrocarbilo con de 5, preferiblemente de 8, más preferiblemente de 12, lo más preferiblemente de 16, a 32, preferiblemente a 24, más preferiblemente a 22 átomos de carbono, preferiblemente 1-150, más preferiblemente 1-30, unidades de etilenoxi y preferiblemente 0-50, más preferiblemente 0-5, unidades de propilenoxi, con un ácido carboxílico etilénicamente insaturado o el anhídrido del mismo;

(f) un éster de hidrocarbilo del ácido acrílico o un éster de hidrocarbilo del ácido metacrílico, donde el grupo hidrocarbilo tiene de 5, preferiblemente de 8, más preferiblemente de 12, lo más preferiblemente de 16, a 32, preferiblemente a 24, más preferiblemente a 22 átomos de carbono; y

(iv) 0 a 1 por ciento en peso de al menos un monómero reticulante, que preferiblemente tiene al menos dos restos etilénicamente insaturados, y donde el monómero reticulante preferiblemente no contiene ningún átomo de azufre; donde los porcentajes en peso de los monómeros (i) a (iv) están basados en el peso total de todos los monómeros presentes en la reacción de polimerización.

Preferiblemente, el monómero (iii) es (b) y/o (f).

El polímero catiónico hidrófobamente modificado que se usa según la invención es el producto de polimerización de los monómeros anteriormente identificados. Uno de los monómeros usados es un éster de alquilo del ácido acrílico o del ácido metacrílico (i), el cual se prepara adecuadamente haciendo reaccionar un ácido acrílico o ácido metacrílico y un alcohol que tiene 1 a 4 átomos de carbono. Los alcoholes adecuados incluyen metanol, etanol, butanol, y propanol. Un éster de alquilo del ácido acrílico preferido es el acrilato de etilo. La cantidad del éster de alquilo del ácido acrílico o del ácido metacrílico que se usa para preparar el polímero catiónico es de 5 a 80 por ciento, preferiblemente de 15 a 70 por ciento, y más preferiblemente de 40 a 70 por ciento, donde los porcentajes están basados en el peso total de los monómeros usados para preparar el polímero catiónico hidrófobamente modificado.

El polímero catiónico hidrófobamente modificado también se prepara con un monómero (ii) el cual se selecciona del grupo que consiste en un mono o di-alquilamino alquil(met)acrilato, y una mono o di-alquilamino alquil(met)acrilamida, donde el grupo alquilo tiene 1 a 4 átomos de carbono, y mezclas de los mismos. Los monómeros adecuados incluyen N,N-dimetilamino etil metacrilato (DMAEMA), N,N-dietilamino etil acrilato, N,N-dietilamino etil metacrilato, N-t-butilamino etil acrilato, N-t-butilamino etil metacrilato, N,N-dimetilamino propil acrilamida, N,N-dimetilamino propil metacrilamida, N,N-dietilamino propil acrilamida y N,N-dietilamino propil metacrilamida. La cantidad de monómero (ii) que se usa para preparar el polímero catiónico es de 5 a 80 por ciento, preferiblemente de 10 a 70 por ciento, y más preferiblemente de 20 a 60 por ciento, donde los porcentajes están basados en el peso total de los monómeros usados para preparar el polímero catiónico hidrófobamente modificado.

El polímero catiónico hidrófobamente modificado también contiene unidades polimerizadas de un monómero asociativo (iii). El monómero asociativo se selecciona de (a) productos de reacción tipo uretano de un isocianato monoetilénicamente insaturado y tensioactivos no iónicos que comprenden copolímeros de bloques C₁-C₂₄-, preferiblemente C₁-C₄-alcoxi-terminados, de óxido de 1,2-butileno y óxido de 1,2-etileno, los cuales se describen en la Patente de EE.UU. No. 5.294.692; (b) un monómero tensioactivo copolimerizable etilénicamente insaturado obtenido condensando un tensioactivo no iónico que tiene un grupo hidrocarbilo de C₅-C₃₂, preferiblemente de C₈-C₂₂, preferiblemente 1-150, más preferiblemente 1-30, unidades etilenoxi y preferiblemente 0-50, más preferiblemente 0-5, unidades propilenoxi, con un ácido carboxílico etilénicamente insaturado o el anhídrido del mismo, preferiblemente un ácido mono o dicarboxílico de C₃-C₄ o el anhídrido del mismo, más preferiblemente un ácido carboxílico o el anhídrido del mismo seleccionados de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido itacónico y anhídrido itacónico, como se describe en la Patente de EE.UU. No. 4.616.074; (c) un monómero tensioactivo seleccionado del grupo que consiste en un producto de reacción tipo urea de un monoisocianato monoetilénicamente insaturado con un tensioactivo no iónico que tiene funcionalidad amina, como se describe en la Patente de EE.UU. No. 5.011.978; (d) un alil éter de la fórmula CH₂=CR'CH₂OA_mB_nA_pR donde R' es hidrógeno o metilo, A es propilenoxi o butilenoxi, B es etilenoxi, n es cero o un número entero, m y p son cero o un número entero menos que n, y R es un grupo hidrófobo de 5, preferiblemente de 8 a 32, preferiblemente a 22 átomos de carbono; (e) un monómero uretano no iónico el cual es el producto de reacción tipo uretano de un tensioactivo no iónico monohídrico con un isocianato monoetilénicamente insaturado, preferiblemente un monómero que carece de grupos éster tales como alfa, alfa-dimetil-m-iso-propenil bencil isocianato, como se describe en la Patente de EE.UU. Re. 33.156; y f) un éster de hidrocarbilo del ácido acrílico o un éster de hidrocarbilo del ácido metacrílico, donde el grupo hidrocarbilo tiene de 5, preferiblemente de 8, a 32, preferiblemente a 24, más preferiblemente a 22 átomos de carbono.

Los monómeros asociativos particularmente preferidos son los monómeros tensioactivos copolimerizables etilénicamente insaturados, obtenidos condensando un tensioactivo no iónico con ácido itacónico. La cantidad del monómero asociativo (iii) que se usa para preparar el polímero catiónico es de 0,1 a 30 por ciento, preferiblemente de 1 a 20 por ciento, y más preferiblemente de 2 a 10 por ciento, donde los tanto por ciento están basados en el peso total del monómero usado para preparar el polímero catiónico hidrófobamente modificado.

El polímero catiónico se prepara opcionalmente con un monómero reticulante (iv) que preferiblemente tiene al menos dos restos etilénicamente insaturados. Los monómeros reticulantes adecuados incluyen monómeros aromáticos multi-vinil-sustituídos, monómeros alicíclicos multi-vinil-sustituídos, ésteres di-funcionales del ácido ftálico, ésteres di-funcionales del ácido metacrílico, ésteres multi-funcionales del ácido acrílico, N,N'-metileno-bisacrilamida y monómeros alifáticos multi-vinil-sustituídos tales como dienos, trienos, y tetraenos. Los monómeros reticulantes preferidos son divinilbenceno, trivinilbenceno, 1,2,4-trivinilciclohexano, 1,5-hexadieno, 1,5,9-decatrieno, 1,9-decadieno, 1,5-heptadieno, ftalato de dialilo, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, penta y tetraacrilatos, trialil pentaeritritol, octaalil sacarosa, cicloparafinas, y cicloolefinas. Un monómero reticulante preferido es ftalato de dialilo. Si aplicable, la cantidad del monómero reticulante (iv) que se usa para preparar el polímero catiónico es de 0,01 a 1 por ciento, preferiblemente de 0,01 a 0,5 por ciento, y más preferiblemente de 0,1 a 0,3 por ciento, donde los porcentajes de los monómeros individuales están basados en el peso total de los monómeros usados para preparar el polímero catiónico hidrófobamente modificado.

El peso molecular promedio en peso de los polímeros podría determinarse mediante, por ej., cromatografía de permeación por gel/cromatografía de exclusión molecular, y podría variar dentro de amplios intervalos, pero usualmente es de 5.000, preferiblemente de 10.000, más preferiblemente de 30.000, a 10.000.000, preferiblemente a 1.000.000, más preferiblemente a 700.000, y lo más preferiblemente a 100.000 Da.

El polímero catiónico hidrófobamente modificado puede prepararse por métodos conocidos en la técnica tales como polimerización en disolución, polimerización en emulsión, polimerización en emulsión inversa, etc. En una realización preferida, los polímeros catiónicos se preparan formando una emulsión utilizando técnicas de polimerización en emulsión de una única etapa. En esta realización los monómeros, el agua, el iniciador de radicales libres, el tensioactivo opcional en una cantidad efectiva para dispersar el polímero catiónico hidrófobamente modificado en el agua tras la polimerización de los monómeros; y de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 por ciento, basado en el peso total de la emulsión, de un alcohol seleccionado del grupo que consiste en un alcohol monohídrico de C₂-C₁₂ lineal o ramificado y un alcohol polihídrico no polimérico, tal como etilenglicol, propilenglicol y glicerol; se combinan en un reactor de polimerización y se mantienen a una temperatura deseada y durante un período de tiempo que sean efectivos para polimerizar los monómeros. Si se usa el tensioactivo, adecuadamente es un tensioactivo no iónico. Preferiblemente, la reacción de polimerización se inicia a aproximadamente 30°C, con el contenido del depósito de polimerización alcanzando una temperatura de aproximadamente 60°C. Típicamente el tiempo de reacción es de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 horas. Una ventaja de usar la polimerización en emulsión es que la viscosidad permanece próxima a la del agua y no depende del peso molecular.

En el primer aspecto, la invención se refiere a una composición acuosa que comprende el polímero catiónico hidrófobamente modificado descrito anteriormente y uno o más plaguicidas y/o compuestos químicos para la producción de cultivos.

Una composición acuosa según la invención que es adecuada para el tratamiento de las plantas comprende al menos 0,005, preferiblemente 0,01, más preferiblemente al menos 0,02, aún más preferiblemente al menos 0,03 y lo más preferiblemente al menos 0,04% (p/p) del polímero catiónico hidrófobamente modificado según la invención, y a lo sumo 0,45, preferiblemente a lo sumo 0,4, más preferiblemente a lo sumo 0,3, y lo más preferiblemente a lo sumo 0,2% (p/p) del polímero catiónico hidrófobamente modificado según la invención; y al menos 0,005, preferiblemente al menos 0,01, más preferiblemente al menos 0,02, aún más preferiblemente al menos 0,03, y lo más preferiblemente al menos 0,04% (p/p) del uno o más plaguicidas y/o compuestos químicos para la producción de cultivos, y a lo sumo 2, preferiblemente a lo sumo 1, más preferiblemente a lo sumo 0,5 y lo más preferiblemente a lo sumo 0,4% (p/p) del uno o más plaguicidas y/o compuestos químicos para la producción de cultivos.

Una composición acuosa según la invención que es adecuada para el tratamiento de las plantas preferiblemente comprende al menos 90, preferiblemente al menos 95, más preferiblemente al menos 98 y a lo sumo 99,9% (p/p) de agua.

Cuando se usa en la presente memoria, el término "plaguicida" se refiere a un compuesto orgánico el cual impedirá, destruirá, repelerá o mitigará cualquier plaga. Los plaguicidas contemplados para usar en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, fungicidas, herbicidas, insecticidas, acaricidas, nematocidas, y molusquicidas, preferiblemente fungicidas, herbicidas y/o insecticidas. Los plaguicidas preferidos contemplados para usar en la presente invención pertenecen a las clases triazoles, estrobilurinas, compuestos tipo alquilenbis(ditiocarbamato), triazinas, bencimidazoles, ácidos phenoxi-carboxílicos, ácidos benzoicos, sulfonilureas, ácidos piridina-carboxílicos, neonicotinidas, amidinas, organofosfatos, y piretroides.

Ejemplos de fungicidas contemplados para usar en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, fungicidas de las clases triazoles (por ej., tebuconazol, tetraconazol, ciproconazol, epoxiconazol, difenconazol, fenconazol, metconazol, propiconazol, prothioconazol), estrobilurinas (por ej., trifloxistrobina, azoxistrobina, fluoxastrobina, piraclostrobina), compuestos tipo alquilenbis(ditiocarbamato) (por ej., mancozeb) y bencimidazoles (por ej., carbendazim).

Ejemplos de herbicidas contemplados para usar en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, ácidos phenoxi-carboxílicos (por ej., 2,4-D-ácido, MCPA), ácidos benzoicos (por ej., Dicamba-ácido), sulfonilureas (por ej.,

metilsulfurón-metilo, rimsulfurón, nicosulfurón), triazinas (por ej., atrazina y simazina), triazolinonas (por ej., amicarbazona) y ácidos piridin-carboxílicos (por ej., triclopir).

Ejemplos de insecticidas contemplados para usar en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, neonicotinidas (por ej., tiametoxam, clotianidina, imidacloprid, tiacloprid, acetamiprid), amidinas (por ej., Amitraz), organofosfatos (por ej., clorpirifós) y piretroides (por ej., permetrina, bifentrina, deltametrina).

Cuando se usa en la presente memoria, la expresión "compuestos químicos para la producción de cultivos" se referirá a reguladores del crecimiento de las plantas, fertilizantes y micronutrientes. Los reguladores del crecimiento de las plantas son compuestos químicos que en pequeñas cantidades promueven e influyen en el crecimiento, desarrollo y diferenciación de células y tejidos en las plantas. Los fertilizantes son sustancias que suministran nutrientes a las plantas, y los principales nutrientes presentes en un fertilizante son nitrógeno, fósforo, potasio, magnesio, azufre y calcio (los macronutrientes). Otros nutrientes que son elementos traza con un papel en la nutrición de las plantas (micronutrientes) se añaden en cantidades más pequeñas. Los micronutrientes incluyen hierro, manganeso, cobre, zinc, boro y molibdeno, y pueden estar complejados a agentes quelantes, por ej., aminocarboxilatos, tales como EDTA, DTPA, HEDTA, EDDHMA y EDDHA.

El pH de la composición es preferiblemente de 4, tal como de 4,5, por ejemplo de 5, preferiblemente a 8, tal como a 7,5, por ejemplo a 7. Un intervalo adecuado es 4,5 a 7,5. En el contexto de la presente invención el pH se da como el valor obtenido cuando se mide para la composición a 20°C.

Además del polímero catiónico hidrófobamente modificado de la invención, el uno o más plaguicidas y los compuestos químicos para la producción de cultivos, las composiciones de la invención pueden contener componentes adicionales. Ejemplos no limitantes de tales componentes adicionales incluyen por ejemplo aceites, co-solventes y otros compuestos auxiliares, tales como tensioactivos, que se usan convencionalmente para aumentar la bioeficacia de los activos agrícolas. Un compuesto auxiliar se define como un ingrediente añadido a una mezcla para ayudar o modificar la acción de un producto agroquímico, o para alterar las características físicas de la mezcla (ASTM Committee E35). Así, esta definición incluiría también, por ej., agentes humectantes, desespumantes, agentes de compatibilidad y agentes secuestrantes.

En el segundo aspecto, la invención se refiere a un método para preparar la composición, como se definió anteriormente, que comprende las etapas de mezclar el polímero catiónico hidrófobamente modificado, como se definió anteriormente, con uno o más plaguicidas y/o compuestos químicos para la producción de cultivos. El método se lleva típicamente a cabo como un procedimiento de mezclado en un depósito o como un procedimiento para preparar una formulación envasada. El polímero se proporciona preferiblemente como un polímero en emulsión, el cual se prepara preferiblemente utilizando técnicas de polimerización en emulsión en una única etapa, y preferiblemente dicha emulsión tiene un pH de al menos 8. El método comprende adecuadamente la etapa de diluir el polímero en emulsión con un medio acuoso hasta una concentración de polímero de al menos 0,005 y a lo sumo 0,45% (p/p).

El medio acuoso podría ser agua pura, pero normalmente contiene también otros componentes. Ejemplos de componentes posibles que pueden estar presentes en el medio acuoso son diferentes sales inorgánicas u otras sustancias que están presentes en las aguas naturales, por ej., en agua de pozos, lagos, ríos y corrientes, así como en aguas municipales. El uno o más plaguicidas y/o compuestos químicos para la producción de cultivos puede añadirse con una parte del, o todo el, medio acuoso y/o puede añadirse separadamente al polímero, usualmente después de diluir el polímero en emulsión. Usualmente, el uno o más plaguicidas y/o compuestos químicos para la producción de cultivos se añade al polímero como una disolución, en agua o en otro disolvente, o alternativamente en forma pura, como sólidos o líquidos. Cuando se diluye, el polímero puede añadirse al agua, o el agua puede añadirse al polímero.

Si el valor del pH de la composición obtenida después de la dilución y adición de plaguicidas y/o compuestos químicos para la producción de cultivos está fuera del intervalo de pH anteriormente mencionado, el método preferiblemente además comprende la etapa de ajustar el pH a un valor dentro de ese intervalo, añadiendo un ácido o una base. Ejemplos de situaciones en las que podría no ser necesario un ajuste de pH podrían ser cuando se añaden plaguicidas que tienen una función ácido, o cuando el agua usada para la dilución del polímero tiene un pH bajo.

En el tercer aspecto de la invención, el polímero como se definió anteriormente se usa como un potenciador de la deposición para plaguicidas y/o compuestos químicos para la producción de cultivos en composiciones acuosas, y en el cuarto aspecto de la invención la composición según la invención, como se describió anteriormente, se usa en un método para el tratamiento de una planta, poniendo en contacto dicha planta, y preferiblemente las hojas de dicha planta, con la composición. La composición se aplica preferiblemente a la superficie de la planta por pulverización. Consecuentemente, los plaguicidas y/o compuestos químicos para la producción de cultivos destinados al uso en la presente invención son especialmente los que son importantes para llegar a las hojas de la planta. La cantidad de composición de la invención que entra en contacto con la planta es preferiblemente tal que una cantidad agrícola eficiente del plaguicida/compuesto químico para la producción de cultivos se pone en

contacto con la planta, es decir, una cantidad que es suficiente para que el plaguicida/compuesto químico para la producción de cultivos cumpla su propósito.

5 Como se muestra en los ejemplos, el rendimiento del polímero catiónico hidrófobamente modificado como un potenciador de la deposición en composiciones acuosas es muy bueno en el intervalo de pH preferido anteriormente mencionado.

Cuando se describen intervalos numéricos, están destinados a ser intervalos continuos que incluyen cada valor entre el valor mínimo y el máximo que se presentan. % en peso y % p/p significan tanto por ciento en peso.

La invención se describirá ahora adicionalmente en conexión con los siguientes Ejemplos.

10 A menos que se especifique otra cosa, todas las partes y porcentajes se refieren a partes y porcentajes en peso. Todos los números dados se relacionan con la cantidad de material activo.

Parte experimental general

En los ejemplos se han usado los siguientes productos. Para los productos experimentales 5-12 la composición de monómeros se muestra en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1: Composición de los polímeros

Producto	Composición de monómeros % (p/p)										Comentario	
	Acrilato de etilo	Acrilato de butilo	DMAEMA	Semiéster de cetilo del ácido itacónico	Semiéster de estearilo del ácido itacónico	Semiéster de behenilo del ácido itacónico	Metacrilato de estearilo					
Sin polímero												
Polímero 1 (comparación)												Sal sódica de un homopolímero del ácido acrílico - Alcogum 1370
Polímero 2 (comparación)												Polímero en emulsión soluble en álcalis basado en acrilatos (ASE) – Alcogum L12
Polímero 3 (comparación)												Polímero en emulsión soluble en álcalis basado en acrilatos modificado hidrófobamente (HASE) - Alcogum SL78
Polímero 4 (comparación)	47,5	47,5	-	5								Monómero que no contiene grupos amina
Polímero 5 (comparación)	62		38									Monómero no asociativo
Polímero 6	57,5		35	7,5								Monómero asociativo, 50% o más
Polímero 7	59		36							5		Éster hidrófobo del ácido metacrílico
Polímero 8	59		36							5		En la síntesis no se usó ningún tensioactivo de polimerización
Polímero 9	59		36	5								
Polímero 10	59		36						5			
Polímero 11	59		36								5	

Ejemplo 1

5 Los polímeros, en forma de emulsiones de polímero, se diluyeron con agua desionizada hasta una concentración de polímero de ~0,4% (p/p). El pH de las emulsiones se ajustó a continuación usando ácido acético hasta un pH de 5,2 (20°C). Este ajuste de pH hizo que las emulsiones se volvieran transparentes. Las disoluciones se diluyeron finalmente con agua desionizada hasta su concentración de uso (0,2; 0,1; 0,04; 0,02% (p/p)) (pH - 5,2) antes de medirse mediante el ensayo de gotas que se describe a continuación.

10 Se colocó una jeringa 0,5 m por encima de una superficie plana, y se dejó que cayeran gotitas sobre la superficie desde la jeringa. Las gotitas tenían un volumen medio de 11,6 mm³ como se determinó pesando 100 gotitas y aproximando con la densidad del agua. La superficie plana, sobre la que aterrizaron las gotitas, se cubrió con una capa de Parafilm M® (ex Pechiney Plastic Packaging, Inc) para mimetizar la superficie hidrófoba de la hoja. La pendiente de esta superficie puede variarse. Cuanto más pronunciada la pendiente más difícil es para las gotitas adherirse a la superficie. Las pendientes se dan en grados, donde 0 grados significa una superficie horizontal y 90 grados significa una superficie vertical.

15 Para cada valor de la pendiente se dejó que un total de cinco gotitas colisionaran con la superficie. Si 3 de las gotitas se adherían inmediatamente (es decir, sin deslizamiento o dispersión) se considera que el líquido se adhiere a esa pendiente. La pendiente se aumentó en incrementos de cinco grados hasta que 3 de cada cinco gotitas no se adhirieron a la superficie.

En la tabla 2, se da el ángulo más elevado al que se adherían las gotitas a la superficie para los polímeros 1-11 a diferentes concentraciones de los polímeros.

20 A partir de estos experimentos, es evidente que el polímero catiónico hidrófobamente modificado según la invención es un potenciador de la deposición mucho mejor que tanto el polímero aniónico no hidrófobamente modificado como el polímero aniónico hidrófobamente modificado que se usaron para comparar. Realmente, la deposición de las composiciones que comprenden polímeros aniónicos no fue mucho mejor que la deposición de una composición en la que no estuvo presente ningún polímero en absoluto.

25 **Tabla 2 – Ángulo de deposición más elevado**

Polímero	Concentración			
	0,2% (p/p)	0,1% (p/p)	0,04% (p/p)	0,02% (p/p)
	Angulo °			
Sin Polímero	15	15	15	15
Polímero 1 (Comparación)	30	20	20	20
Polímero 2 (Comparación)	30	25	25	20
Polímero 3 (Comparación)	25	15	15	15
Polímero 4 (Comparación)	40	25	20	15
Polímero 5 (Comparación)	30	30	25	15
Polímero 6	50	45	35	25
Polímero 7	60	55	35	25
Polímero 8	70	65	50	35
Polímero 9	60	45	30	30
Polímero 10	65	50	30	25
Polímero 11	70	65	50	30

Ejemplo 2

En este Ejemplo, el ángulo más elevado de deposición al que se adherían las gotitas a la superficie se determinó por el método descrito anteriormente para algunos de los polímeros y a diferentes valores de pH.

30 Los respectivos polímeros, en forma de emulsiones de polímero, se diluyeron con agua desionizada hasta una concentración de polímero de 0,1% (p/p). El pH de las emulsiones se ajustó a continuación usando ácido acético hasta el pH mencionado en la Tabla 3.

Tabla 4 –Ángulo de deposición más elevado vs. pH

Polímero 4 (comparación)		Polímero 5 (comparación)		Polímero 7 (comparación)		Polímero 9 (comparación)		Polímero 11 (comparación)	
pH	Ángulo	pH	Ángulo	pH	Ángulo	pH	Ángulo	pH	Ángulo
4,8	40	4,67	30	3,97	40	4,39	40	4,03	40
5,6	40	5,06	30	5,01	55	4,9	45	4,41	60
6,5	45	6,01	45	5,47	60	5,27	55	5,07	65
8,9	40	7,1	45	7,06	55	6,74	55	6,88	55
-	-	7,69	35	7,59	35	7,25	55	7,15	55
-	-	8,12	35	8,01	35	7,74	45	7,97	35
		8,5	35	8,52	35	8,1	35	8,55	35
		-	-	-	-	8,5	30	-	-

A partir de la tabla anterior se muestra que los polímeros según la invención tienen ángulos de deposición máximos mayores que los productos de comparación dentro del intervalo de pH óptimo entre aproximadamente 4,5 y 7,5.

5 Ejemplo 3

Se realizó una investigación de la deposición de gotitas para una composición según la presente invención según el método descrito en la sección "Parte experimental general". Las comparaciones se hicieron con agua pura, 2,4D en agua y Polímero 7 en agua. En la Tabla siguiente se dan los ángulos de deposición máximos a los que las gotitas se adhieren a la superficie para cada una de las muestras.

10 La composición se preparó como sigue:

Se diluyó con agua una emulsión que contenía 20% en peso de Polímero 7 para obtener una concentración de 0,2% en peso de polímero. Se preparó una disolución que contenía 20 g/L de 2,4D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético) en agua que tenía un pH de aproximadamente 5, disolviendo la cantidad apropiada de 2,4D y ajustando el pH con amoníaco. A continuación, se mezclaron cantidades iguales de estas dos disoluciones, y el pH de la mezcla se ajustó a 5,5 por adición de ácido acético.

15

La disolución resultante (Composición 1) contenía así 0,1% en peso de Polímero 7 y 10 g/L de 2,4D.

Muestra	Ángulo (°)
H ₂ O pura	20
2,4D (10 g/L en agua)	30
Polímero 7 (0,1% en agua)	65
Composición 1 (véase anteriormente)	70

Todas las muestras tuvieron un pH de 5,5.

REIVINDICACIONES

1. Una composición acuosa que comprende de 0,005 a 0,45% en peso, basado en el peso total de la composición, de al menos un polímero catiónico hidrófobamente modificado obtenible realizando una polimerización de los monómeros:
- 5 i. 5 a 80 por ciento en peso de un éster de alquilo del ácido acrílico o un éster de alquilo del ácido metacrílico, donde el grupo alquilo tiene 1 a 4 átomos de carbono; y
- ii. 5 a 80 por ciento en peso de un monómero seleccionado del grupo que consiste en un mono o di-alquilamino alquil(met)acrilato, y una mono o di-alquilamino alquil(met)acrilamida, donde el grupo alquilo tiene 1 a 4 átomos de carbono, y mezclas de los mismos; y
- 10 iii. 0,1 a 30 por ciento en peso de un monómero asociativo seleccionado del grupo que consiste en:
- (b) un monómero tensioactivo copolimerizable etilénicamente insaturado, obtenido condensado un tensioactivo no iónico, que tiene un grupo hidrocarbilo de C₅-C₃₂, con un ácido carboxílico etilénicamente insaturado o el anhídrido del mismo; y
- (f) un éster de hidrocarbilo del ácido acrílico o un éster de hidrocarbilo del ácido metacrílico, donde el grupo hidrocarbilo tiene de 5 a 32 átomos de carbono; y
- 15 iv. 0 a 1 por ciento en peso de un monómero reticulante;
- donde los porcentajes de los monómeros están basados en el peso total de todos los monómeros presentes en la reacción de polimerización; y
- uno o más plaguicidas y/o compuestos químicos para la producción de cultivos son reguladores del crecimiento de las plantas, fertilizantes, y micronutrientes.
- 20 uno o más plaguicidas y/o compuestos químicos para la producción de cultivos son reguladores del crecimiento de las plantas, fertilizantes, y micronutrientes.
2. Una composición según la reivindicación 1, donde dicho monómero asociativo (iii) es (b).
3. Una composición según la reivindicación 1 ó 2, que comprende al menos 0,005 y a lo sumo 2% (p/p) del uno o más plaguicidas y/o compuestos químicos para la producción de cultivos.
4. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que tiene un pH de 4 a 8.
- 25 5. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el polímero se obtiene realizando una polimerización en emulsión de los monómeros.
6. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que (iii) es un monómero tensioactivo copolimerizable etilénicamente insaturado obtenido condensado un tensioactivo no iónico con ácido itacónico.
- 30 7. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que (ii) es un mono- o dialquilamino alquil(met)acrilato donde el grupo alquilo tiene 1 a 4 átomos de carbono.
8. Una composición según la reivindicación 7, donde el mono- o dialquilamino alquil(met)acrilato es N,N-dimetilamino etil metacrilato.
9. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que (i) es acrilato de etilo.
- 35 10. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende de 90 a 99,9%, preferiblemente de 95 a 99,9% (p/p) de agua.
11. Un método para preparar una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, que comprende las etapas de mezclar un polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10 con uno o más plaguicidas y/o compuestos químicos para la producción de cultivos que son reguladores del crecimiento de las plantas, fertilizantes, y micronutrientes.
- 40 12. Un método según la reivindicación 11, en el que el polímero se proporciona como una emulsión de polímero.
13. Un método según la reivindicación 11 ó 12, que comprende la etapa de diluir la emulsión de polímero con un medio acuoso hasta una concentración de polímero de al menos 0,005 y a lo sumo 0,45% (p/p).
- 45 14. Un método según la reivindicación 13 en el que todo el, o parte del, medio acuoso comprende uno o más plaguicidas y/o compuestos químicos para la producción de cultivos que son reguladores del crecimiento de las plantas, fertilizantes, y micronutrientes.

- 5
15. Un método según la reivindicación 13 ó 14, que comprende la etapa de añadir uno o más plaguicidas y/o compuestos químicos para la producción de cultivos a la composición de polímero diluida.
 16. El uso de un polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, como un potenciador de la deposición de plaguicidas y/o compuestos químicos para la producción de cultivos que son reguladores del crecimiento de las plantas, fertilizantes, y micronutrientes en composiciones acuosas.
 17. Un método para el tratamiento de una planta, que pone en contacto dicha planta con una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
 18. Un método según la reivindicación 17, donde la etapa de puesta en contacto se obtiene por pulverización.

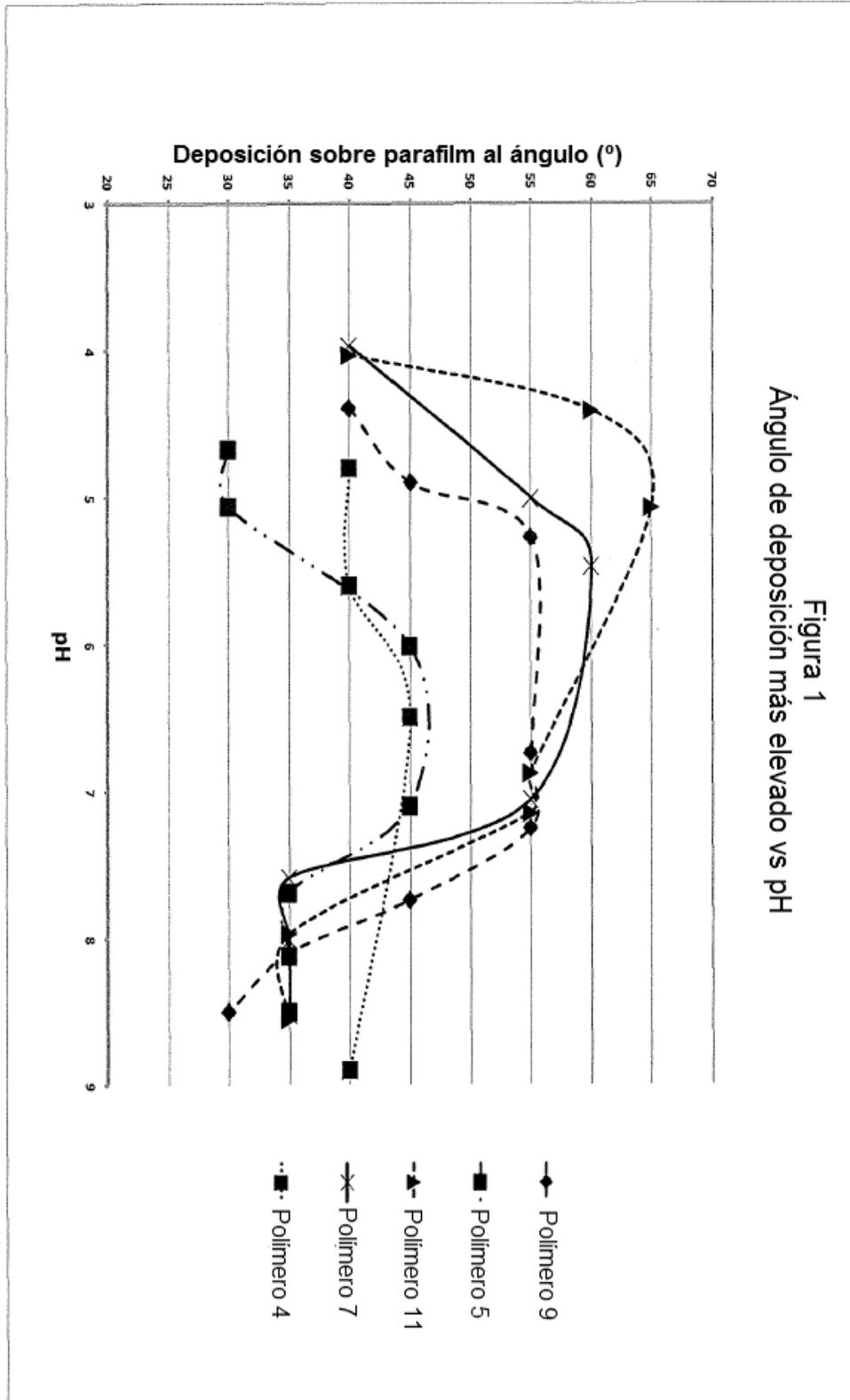


Figura 1
Ángulo de deposición más elevado vs pH