

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 603 217**

51 Int. Cl.:

<b>A01N 25/30</b>	(2006.01) <b>A01N 43/54</b>	(2006.01)
<b>A01N 29/06</b>	(2006.01) <b>A01N 43/58</b>	(2006.01)
<b>A01N 31/04</b>	(2006.01) <b>A01N 43/653</b>	(2006.01)
<b>A01N 33/18</b>	(2006.01) <b>A01N 43/70</b>	(2006.01)
<b>A01N 37/34</b>	(2006.01) <b>A01N 43/76</b>	(2006.01)
<b>A01N 37/46</b>	(2006.01) <b>A01P 3/00</b>	(2006.01)
<b>A01N 43/12</b>	(2006.01) <b>A01P 7/04</b>	(2006.01)
<b>A01N 43/24</b>	(2006.01)	
<b>A01N 43/32</b>	(2006.01)	
<b>A01N 43/40</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.07.2007 PCT/EP2007/057823**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.02.2008 WO08015185**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.07.2007 E 07819917 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.06.2016 EP 2059124**

54 Título: **Tensioactivo polimérico útil para la preparación de composiciones agroquímicas pesticidas**

30 Prioridad:

**03.08.2006 IT VA20060050**

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

**24.02.2017**

73 Titular/es:

**LAMBERTI SPA (100.0%)  
UFFICIO BREVETTI VIA PIAVE 18  
21041 ALBIZZATE, IT**

72 Inventor/es:

**FEDERICI, FRANCO;  
BOHUS, PETER;  
PAGANINI, GIANFRANCO y  
LI BASSI, GIUSEPPE**

74 Agente/Representante:

**MARTÍN SANTOS, Victoria Sofía**

ES 2 603 217 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

5 **Tensioactivo polimérico útil para la preparación de composiciones agroquímicas pesticidas**

10 La presente invención se refiere a composiciones agroquímicas pesticidas (fitofármacos) que contienen un agente tensioactivo polimérico basado en a) ácido acrílico o ácido metacrílico y/o ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y b) un éster acrílico o metacrílico de un alcohol C8-C18, como agente dispersante y estabilizante.

15 Los pesticidas, dependiendo de las características de la sustancia activa de que contienen y de su uso, se pueden formular como polvos secos, polvos humectables, gránulos dispersables, suspensiones, emulsiones y soluciones concentradas, y su aplicación en el suelo, semillas y plantas de follaje, generalmente se produce en forma de solución acuosa, suspensión o emulsión.

20 Con el fin de dispersar y suspender sustancias plaguicidas sólidas o para emulsionar líquidos oleosos en agua, para preparar suspensiones o emulsiones estables, normalmente se emplean agentes tensioactivos; además de ayudar a la formación de mezclas de agua y los materiales insolubles en agua, los agentes tensioactivos reducen la tensión interfacial entre el agua y el sustrato tratado y mejoran la distribución y la penetración de la sustancia activa.

25 Entre los agentes tensioactivos utilizados para este ámbito de aplicación, los tensioactivos poliméricos, en particular los que se obtienen por copolimerización de monómeros que contienen grupos fuertemente ácidos tales como grupos sulfónicos, son conocidos y han sido apreciados desde hace mucho tiempo.

30 Por ejemplo, el documento US 5,693,716 (de Dow Chem. Co.), describe composiciones sustancialmente no acuosas que contienen un pesticida y polímeros de injerto que comprenden una parte hidrófoba y al menos un monómero hidrófilo (tales como el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico).

35 El documento EP 1 007 598 (de Lubrizol) describe composiciones de pulverización de productos agroquímicos que contienen hasta 1000 ppm (0,1%) de una composición acuosa que comprende un polímero obtenido copolimerizando un monómero hidrófilo (tales como el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico) y un monómero hidrófobo.

40 La solicitud de patente de los EE.UU., número US 2006/0142159 (de Clariant) reivindica el uso de polímeros obtenidos mediante la polimerización por radicales de A) ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y/o una sal del mismo; B) uno o más macromonómeros etoxilados o propoxilados; C) opcionalmente, uno o más monómeros etilénicamente poli-insaturados o mono-insaturados, como estabilizadores para suspensiones concentradas.

45 El documento EP 99179 A2 describe dispersiones de sólidos particulados orgánicos que comprenden un copolímero a base de al menos un monómero hidrófilo y al menos un monómero hidrófobo. En una realización particular, el al menos un monómero hidrófilo comprende un ácido carboxílico y un ácido sulfónico en una relación en peso de 2:1 a 30:1. Los documentos WO 03/055305, WO 03/055304 y WO/055306 se refieren a formulaciones para la protección de plantas que comprenden polímeros a base de ácidos acrilamidopropilmetilenosulfónicos (AMPS) y macromonómeros. Los polímeros pueden ser de ambas formas, altamente hidrófobos y muy hidrófilos, su contenido macromonómero que varía de 0,1% en peso a 99,9% en peso. Los documentos WO 03/055304 y WO/055306 informan sobre la síntesis de un copolímero obtenido a partir de AMPS (7% en moles) y estearilacrilato (93% mol) y su uso respectivamente, en concentrados de suspensión agroquímica y polvos humectables.

50 Los tensioactivos poliméricos se utilizan también en otros campos industriales, tales como en la cosmética, en pinturas y barnices y en el campo del textil.

55 El documento US 5,422,176 (de BASF) describe copolímeros que contienen de 20 a 90% en peso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y de 0,1 a 10% en peso de estireno o ácidos acrílico o metacrílico C4-C18 ésteres, y otros monómeros, junto con su uso como protectores de coloides en la preparación de micro cápsulas.

60 El documento EP 750899 (de Shiseido) describe composiciones cosméticas en forma de emulsiones o soluciones que contienen tensioactivos poliméricos sobre la base de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y ésteres (met) acrílicos. La descripción de la patente GB 1 576 162 detalla agentes activos de superficie polimérica a base de monómeros de éster acrílico y ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados que comprenden opcionalmente unidades de monómeros derivadas de un ácido sulfónico olefinicamente insaturado. Los polímeros de superficie activa del documento GB 1 576 762 se obtienen por copolimerización de como máximo 15% en peso del ácido sulfónico olefinicamente insaturado.

El documento EP 510580 informa sobre la preparación de copolímeros de ácido acrílico (AA), ácido 2-acrilamido-2-propano-sulfónico (AMPS) y metacrilato de laurilo en un medio no acuoso. El documento EP 510580 no describe copolímeros en los que el porcentaje molar de AMPS en la suma de AA + AMPS sea mayor que 13%.

5

El documento EP 510762 describe el uso de copolímeros que tienen las mismas composiciones molares de los productos de limpieza líquidos no acuosos.

10

El documento US 4992194 hace referencia a formulaciones detergentes acuosas que comprenden un copolímero de monómeros hidrófilos e hidrófobos.

Los copolímeros de ácido acrílico, ácido 2-acrilamido-2-propano-sulfónico y metacrilato de laurilo se presentan como ejemplos, pero todos ellos contienen menos de un 4% en moles del monómero hidrófobo (metacrilato de laurilo).

15

De los copolímeros de ácido acrílico y ácido 2-propano-sulfónico 2-acrilamido con monómeros ésteres acrílicos también se informa en la revista "*Colloids and Surfaces*", 17 (1986) 25-38. Los copolímeros contienen a lo sumo 8,3% en moles del monómero de éster acrílico (metacrilato de laurilo).

20

Ahora se ha encontrado que el uso de un polímero tal como se define en la composición acuosa de la reivindicación 1 proporciona ventajas inesperadas en la preparación de composiciones agroquímicas que comprenden al menos un principio activo pesticida y de 0,5 a 10% en peso de dicho polímero.

25

En particular, el polímero según la invención se comporta como un muy buen agente de dispersión en la molienda; además, el polímero es muy eficiente en la promoción de la formación de sistemas acuosos estables que comprenden materiales tanto orgánicos como inorgánicos.

Para el uso en la preparación de la composición agroquímica tensioactiva polimérica de la presente invención se usa en forma de composición concentrada acuosa estable y homogénea.

30

Es por tanto un objeto de la presente invención, una composición acuosa de acuerdo con la reivindicación 1.

Es un objeto adicional de la invención es una composición agroquímica pesticida de acuerdo con la reivindicación 3.

35

El uso de las composiciones acuosas descritas anteriormente en la preparación de composiciones agroquímicas pesticidas y el uso en la agricultura de estas composiciones para el tratamiento de semillas, plantas, campos, etc., son otros objetos de la invención.

40

Las características y ventajas de la utilización del polímero según la presente invención se ilustran en detalle en la siguiente descripción.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA

45

Se conocen los copolímeros obtenidos por polimerización radical del ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y un éster de ácido acrílico o metacrílico de alcohol C8-C18.

50

En la publicación "*Macromolecules*", 1999, 32, 4631-4640 se informa sobre un ejemplo de la preparación de copolímeros del ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y metacrilato de laurilo por polimerización de radicales en un disolvente (dimetilformamida), del aislamiento por precipitación.

55

Se ha establecido ahora que es posible preparar los polímeros que son útiles para la realización de la invención por polimerización radical de los monómeros en las mezclas hidroalcohólicas, de preferencia en una mezcla acuosa de isopropanol, y obtenerlos en la forma de una composición acuosa homogénea estable que tiene una concentración comprendida entre 30 y 60%.

60

La composición acuosa del polímero se utiliza ventajosamente como tal como agente y estabilizador de pesticidas dispersantes y demuestra ser particularmente adecuado para la preparación de suspensiones acuosas concentradas.

Cuando se utiliza en la preparación de suspensiones acuosas, estas composiciones acuosas impiden aún más la floculación de los plaguicidas diluidos para su uso.

65

Además, una composición acuosa en la que se obtiene el polímero por polimerización de a) 60 a 90% en moles de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico; b) de 10 a 40% en moles de un éster de ácido acrílico o metacrílico de un alcohol C8-C18 es particularmente ventajoso como adyuvante de la molienda en la preparación de suspensiones concentradas.

5

El acrilato de laurilo y metacrilato de laurilo son particularmente preferidos para la realización de la presente invención.

10

El tensioactivo polimérico útil para la realización de la invención no contiene agentes de reticulación, ni monómeros etoxilados o propoxilados, la estabilidad de sus composiciones acuosas y su comportamiento reológico está determinado por la proporción molar de los grupos carboxílicos y/o sulfónicos y los grupos hidrófobos C8-C18.

15

En la preparación de la composición acuosa de acuerdo con la invención el uso de una mezcla de agua e isopropanol es ventajoso porque el isopropanol actúa como transmisor de cadena en la reacción de polimerización y permite la regulación del peso molecular numérico promedio de 1.000 a 5.000 dalton; el peso molecular numérico promedio es una característica del polímero de la invención.

Se obtienen mejores resultados con polímeros que tienen un peso molecular numérico promedio de 1.000 a 5.000.

20

La composición acuosa de acuerdo con la invención puede utilizarse para formular sustancias activas en forma de suspensión concentrada, gránulos dispersables, emulsión concentrada, obteniendo así una composición que se puede aplicar como tal sobre el sustrato, o puede ser diluida como sea necesario con agua u otro disolvente adecuado, incluso justo antes de su uso.

25

Las composiciones agroquímicas de las invenciones tienen forma de suspensión concentrada.

30

Para la preparación de suspensiones acuosas concentradas, la composición acuosa del agente tensioactivo polimérico se diluye con agua para obtener una concentración de polímero de 0,5 a 5% en peso; la sustancia activa sólida se añade a la composición diluida, mientras se mezcla; la dispersión obtenida se muele hasta el tamaño de partícula que de la sustancia activa permita para la estabilidad de la dispersión y la biodisponibilidad de la sustancia activa en sí. La reología se puede regular con un agente espesante.

35

De acuerdo con una realización particular de la invención, las composiciones agroquímicas en forma de suspensiones acuosas comprenden al menos una sustancia activa que tiene actividad pesticida, y agua o mezclas de agua y glicol y/o glicerina como portador; preferiblemente, la cantidad de sustancia activa está comprendida entre 5 a 50%, y la cantidad del portador es el equilibrio a 100.

40

Las composiciones agroquímicas de la invención pueden contener además uno o más aditivos con diferentes funciones, tales como:

- Fertilizantes o micronutrientes.
- Otros tensioactivos, además de los de la composición de acuerdo con la invención.
- Otros productos, tales como agentes antiespumantes, agentes anticongelantes, colorantes, estabilizadores y tampones.
- Los aditivos normalmente usados en la composición agroquímica.

45

Las composiciones agroquímicas comprenden una o más sustancias activas que tienen actividad pesticida (o pesticidas).

50

El término "pesticida" (fitosanitario, agro-farmacéutico, o parasiticida) se refiere a una categoría de especialidades utilizadas para tratar las enfermedades en las plantas o para regular su ciclo de vida (con la excepción de los fertilizantes).

55

Estas especialidades se diversifican según su función:

60

- Fungicidas, si actúan sobre los hongos.
- Insecticidas y acaricidas, si actúan sobre los insectos.
- Herbicidas o matahierbas, si actúan sobre las malas hierbas.
- Nematicidas o fumigadores, si son útiles para el control de plagas del suelo.
- Reguladores del crecimiento de plantas.

65

Los pesticidas que se puedan utilizar en las composiciones agroquímicas de la invención son, por ejemplo: alfa-cipermetrina, atrazina, bromacil, captan, carbaril, carbendazim, carbofurano, carboxin, cloridazona, clorotalonil,

5 clortoluron, oxicloruro de cobre, oxquinolato de cobre, hidróxido de cobre, trisulfato básico de cobre, deltametrina, dicofol, diurón, dodina, endosulfan, etofumesato, hidróxido de fentina, fluometurón, folpet, lindano, linurón, mancozeb, metalaxil, metobromurón, oxadiazón, pendimetalina, permetrina, fenmedifam, propacloro, propanil, propiconazol, propoxur, simazina, azufre, tetrametrin, tiofanato de metilo, tiram, triadimefon, triadimenol, trifluralina, vinclozolina, zineb, ziram, y sus mezclas.

10 La composición acuosa de acuerdo con la invención es particularmente útil para la preparación de suspensiones concentradas para la mezcla de Burdeos, una mezcla de sulfato de cobre y cal hidratada en agua, que se utiliza en gran medida como fungicida.

15 La mezcla de Burdeos se prepara comúnmente mediante la adición de los componentes sólidos en agua (la dosis típica de la mezcla para la aplicación sobre follaje es sobre 1 Kg de sulfato de cobre por cada 0,8 Kg de cal hidratada en 100 litros de agua). Los consumidores prefieren más y más la suspensión concentrada de los componentes sólidos en el agua, por su facilidad de dosificación y porque ayuda a la obtención de mezclas homogéneas.

### Ejemplos

#### 20 EJEMPLO 1

25 Preparación de una composición acuosa de la invención (Composición 1)

Se preparó una solución de monómeros con los siguientes ingredientes:

30	laurilmetacrilato (PM 254,42)	550,3 g
	2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (PM 207,2)	224,9 g
	agua	224,9 g
	isopropanol	146,4 g

35 El ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico se disolvió en agua e isopropanol, se añadió metacrilato de laurilo después de la disolución y se mantuvo en agitación.

Se preparó la siguiente solución de persulfato:

40	persulfato de amonio	9,7 g
	agua	65,1 g
	se carga un reactor se carga con:	
	agua	56,5 g
	isopropanol	225,8 g

45 Y se calentó en un baño externo a 90° hasta que comenzó a hervir (alrededor de 78°C). Las dos soluciones se añadieron en aproximadamente 1 hora. Cuando terminó la alimentación, la temperatura se mantuvo durante 10 minutos.

50 Se preparó el equipo de destilación con columna de destilación y frasco de recogida, se añadieron 85,5 g de NaOH 50% gota a gota mientras se explota el calor de reacción para destilar, se aplica vacío y se elimina el isopropanol.

55 Cuando la destilación se completa, la temperatura se baja a 25°C, el pH se regula entre 7 y 9 con NaOH 50% y la materia seca se lleva al 40% con agua (Composición 1).

El peso molecular numérico obtenido del polímero es de 2.712.

#### 60 EJEMPLO 2

Preparación de una composición acuosa de la invención (Composición 2)

65 Se preparó una composición acuosa con el mismo procedimiento del ejemplo 1, pero se sustituyen los 224,9 g de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico por 165,9 g de 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y 110,6 g de ácido acrílico.

EJEMPLO 3

5

Preparación de una composición comparativa acuosa (Composición 3)

10

Se preparó una composición acuosa con el mismo procedimiento del ejemplo 1, pero se sustituyen los 224,9 g de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico por 276,5 g de 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y 22,12 g de metacrilato de metoxipoli-etilenglicol (1000).

EJEMPLO 4

15

Preparación de una composición comparativa acuosa (Composición 4)

20

Se preparó una composición acuosa con el mismo procedimiento del ejemplo 1, pero se sustituyen los 224,9 g de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico por 276,5 g del ácido de sal sódica 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y 22,12 g de metacrilato metoxipoli-etilenglicol (1000).

EJEMPLO 5

25

Preparación de suspensiones concentradas.

30

Su utilizaron las composiciones 1-4 para preparar 4 suspensiones concentradas de diurón (denominadas respectivamente como SC1, SC2, SC3 y SC4), a una concentración de 500 g/L de sustancia activa; las composiciones se diluyen con agua, se añaden los otros ingredientes líquidos, a continuación, se añade diurón y se muele en un molino *Dyno KDL* (de *Willy Bachofen*, Suiza) y se muele a 3200 rpm durante 2 horas (el volumen de bolitas es de 250 ml)

35

La composición porcentual de las suspensiones concentradas se presenta en la tabla 1.

**Tabla 1 - Composiciones 1-4**

%	SC1	SC2	SC3 <sup>2)</sup>	SC4 <sup>2)</sup>
Diuron	42	42	42	42
Monopropilenglicol	13	13	13	13
EMULSON AG/TRST <sup>1)</sup>	0,5	0,5	0,5	0,5
Composición 1	3,0	-	-	-
Composición 2	-	3,0	-	-
Composición 3 <sup>2)</sup>	-	-	3,0	-
Composición 4 <sup>2)</sup>	-	-	-	3,0
Rodopol 23 (2%)	6	6	6	6
Anti espumante	0,5	0,5	0,5	0,5
Agua destilada	a 100	a 100	a 100	a 100
1) Tensioactivo vendido por Cesalpinia Chemicals SpA 2) Comparativo				

40

## ES 2 603 217 T3

La distribución del tamaño de las partículas (G) y el porcentaje de capacidad de suspensión (%DS) de SC1-SC4 se miden de acuerdo con la Metodología CIPAC MT 187 y MT 161, respectivamente; se midió la viscosidad *Brookfield* y los resultados se presentan en la tabla 2.

5

**Tabla 2**

	SC1	SC2	SC3 <sup>2)</sup>	SC4 <sup>2)</sup>
G <sup>1)</sup>	0,567	0,719	0,738	0,775
% DS	94	95	93	89
Viscosidad s 3-100 rpm	62	179	140	56
Viscosidad s 2-50 rpm	58	30	229	60
Viscosidad s 3-10 rpm	64	44	480	92
1) Tamaño promedio en micras de las partículas 2) Comparativo				

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Composición acuosa que contiene de 30 a 60% en peso del polímero obtenido por polimerización de: a) de 60 a 90% en moles de una mezcla que comprende a') de 0 a 70% en moles de ácido acrílico o metacrílico y a") de 30 a 100% en moles de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico; b) de 10 a 40% en moles de un éster de ácido acrílico o metacrílico de un alcohol C8-C18, y que tiene peso molecular numérico promedio comprendido entre 1.000 y 5.000 dalton, y al menos 20% en peso de agua.
- 10 2. Composición acuosa de acuerdo con la reivindicación 1 en la que se obtiene el polímero por polimerización de a) 60 a 90% de moles de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico; b) de 10 a 40% en moles de un éster de ácido acrílico o metacrílico de un alcohol C8-C18.
- 15 3. Composición agroquímica pesticida, caracterizada por el hecho de que tiene la forma de una suspensión concentrada y comprende de 0,5 a 10% en peso de un polímero obtenido por polimerización de: a) de 60 a 90% en moles de una mezcla que comprende a') de 0 a 70% en moles de ácido acrílico o metacrílico y a") de 30 a 100% en moles de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico; b) de 10 a 40% en moles de un éster de ácido acrílico o metacrílico de un alcohol C8-C18, y que tiene un peso molecular numérico promedio comprendido de 1.000 a 5.000 dalton, al menos una sustancia activa pesticida, y un portador.
- 20 4. Composición agroquímica pesticida de acuerdo con la reivindicación 3 en la que el polímero se obtiene por al polimerizar a) de 60 a 90% en moles de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico; b) de 10 a 40% en moles un éster de ácido acrílico o metacrílico de un alcohol C8-C18.
- 25 5. Composición agroquímica pesticida de acuerdo con la reivindicación 3 ó 4 caracterizada por el hecho de que la sustancia activa se selecciona del grupo que consiste en: alfa-cipermetrina, atrazina, bromacil, captan, carbaril, carbendazim, carbofurano, carboxin, cloridazona, clorotalonil, clortoluron, oxiclورو de cobre, oxquinolato de cobre, hidróxido de cobre, trisulfato básico de cobre, deltametrina, dicofol, diurón, dodina, endosulfan, etofumesato, hidróxido de fentina, fluometurón, folpet, lindano, linurón, mancozeb, metalaxil, metobromurón, oxadiazón, pendimetalina, permetrina, fenmedifam, propacloro, propanil, propiconazol, propoxur, simazina, azufre, tetrametrin, tiofanato de metilo, tiram, triadimefon, triadimenol, trifluralina, vinclozolina, zineb, ziram, y sus mezclas.
- 30