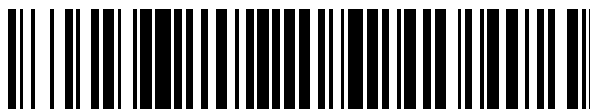


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 283**

51 Int. Cl.:

A01N 53/00 (2006.01)

A01P 7/04 (2006.01)

A01N 25/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.12.2011** **PCT/EP2011/072263**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.06.2012** **WO12080099**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2011** **E 11791595 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.02.2017** **EP 2651218**

54 Título: **Adyuvantes para insecticidas**

30 Prioridad:

13.12.2010 US 422352 P
09.03.2011 EP 11157420

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.07.2017

73 Titular/es:

AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)
Stationsstraat 77
3811 MH Amersfoort, NL

72 Inventor/es:

HAZEN, JAMES, LYLE y
SUN, JINXIA, SUSAN

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 623 283 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

Adyuvantes para insecticidas

Campo de la invención

- 5 La invención se refiere a aditivos que aumentan la actividad de ciertos insecticidas, para incrementar significativamente el efecto de tales insecticidas cuando se aplican al follaje exterior de una planta, incrementando así la tasa de mortalidad de insectos en fase de alimentación que normalmente están protegidos profundamente dentro de otras estructuras tisulares de la planta.

Antecedentes de la invención

- 10 La industria de adyuvante hasta ahora se ha centrado en el aumento de la actividad herbicida. Por ejemplo, en el documento de Patente americana N° 5.226.943 se describen ciertos adyuvantes para su uso con herbicidas. Tales adyuvantes tienen la capacidad de causar cambios en los tejidos protectores vegetales, conduciendo a potencial incrementado para materiales exógenos para entrar en los tejidos de la planta y para ser posteriormente sometidos a translocación dentro de los sistemas apoplásticos y/o simplásticos. Tal penetración y movimiento de sustancias químicas exógenas dentro de una planta crea un potencial intensificado para aquellas sustancias químicas a llevar por los procesos vitales de la planta a áreas de la planta que pueden ser las más directamente influenciadas por aquellas sustancias químicas. Por lo tanto, esta difusión aumentada de sustancias químicas exógenas es valiosa para permitir el efecto de tales sustancias químicas exógenas en tejidos vegetales distintos del punto de su contacto extremo inicial.

- 20 En el campo de los insecticidas de aplicación, aún hay una necesidad creciente similar de aditivos que mejoren significativamente la eficacia de los insecticidas. Los presentes inventores sorprendentemente han encontrado que ciertas clases de tensioactivos, cuando se aplican conjuntamente con ciertos insecticidas, pueden incrementar significativamente la eficacia del insecticida cuando se aplica al follaje exterior de una planta, incrementando así la tasa de mortalidad de insectos en fase de alimentación que normalmente están protegidos profundamente dentro de otras estructuras tisulares, tales como tallos o raíces de la misma.

25 **Compendio de la invención**

- La invención se refiere a aditivos que aumentan la actividad de ciertos insecticidas, para incrementar significativamente el efecto de tales insecticidas cuando se aplican al follaje exterior de una planta, incrementando así la tasa de mortalidad de insectos en fase de alimentación que normalmente están protegidos profundamente dentro de otras estructuras tisulares de la planta. Esto mejorará la calidad y la producción de muchos cultivos agrícolas ya que la tasa de infección y el daño tisular causado por los insectos se puede reducir más económicamente y eficazmente. La invención también está dirigida a un proceso para controlar poblaciones de insecto mediante la aplicación a un hábitat del insecto de al menos un tensioactivo descrito más adelante. Además, la invención se dirige a un proceso para controlar poblaciones de insecto mediante la aplicación a un hábitat del insecto de una composición insecticida sinérgica como se definió anteriormente.

35 **Descripción detallada de la invención**

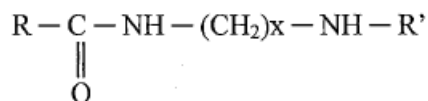
- Como resultado de investigación y desarrollo exhaustivos actualmente se ha encontrado que estas propiedades deseadas de composiciones insecticidas se pueden adquirir añadiendo uno o más tensioactivos a dichas composiciones. Los tensioactivos son derivados obtenidos mediante la reacción de aminas grasas, amido aminas grasas o imidazolininas grasas con óxido de etileno y óxido de propileno u óxido de butileno en etapas separadas (formación de polímero en bloque) o con mezclas aleatorias de óxido de etileno y óxido de propileno y/u óxido de butileno (copolímero).

- 40 Insecticidas que se pueden utilizar en el contexto de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, clorfenapir, piretrum y butóxido de piperonilo, y mezclas o combinaciones de uno o más de los mismos. La adición de tales tensioactivos a estas composiciones insecticidas mejora sinérgicamente su eficacia frente a un amplio rango de insectos. Además, se ha encontrado que los resultados óptimos se pueden obtener con las composiciones insecticidas finales.

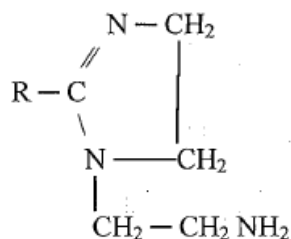
- 45 a) la relación molar mínima entre óxido de etileno y óxido de propileno u óxido de butileno es aproximadamente 13:2;
- 50 b) la relación molar máxima entre óxido de etileno y óxido de propileno u óxido de butileno es aproximadamente 1:14;
- c) el peso molecular total del producto de reacción es 2.500 o inferior.

El término aminas grasas o amido aminas grasas/imidazolininas como se usó anteriormente en la presente invención o más adelante se refiere a compuestos que contienen al menos un radical alquilo C₈₋₂₂ superior unido a uno o más átomos de nitrógeno.

Las aminas grasas o amido aminas grasas/imidazolinas a someter a alcoxilación y usar en las composiciones de esta invención se seleccionan entre el grupo que consiste en



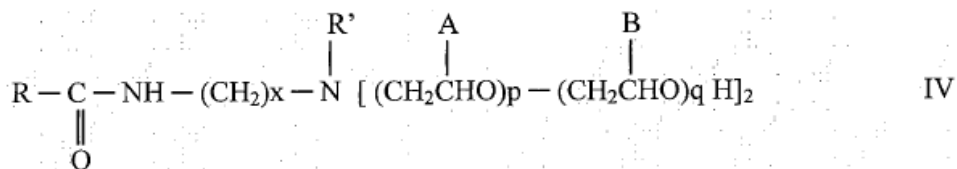
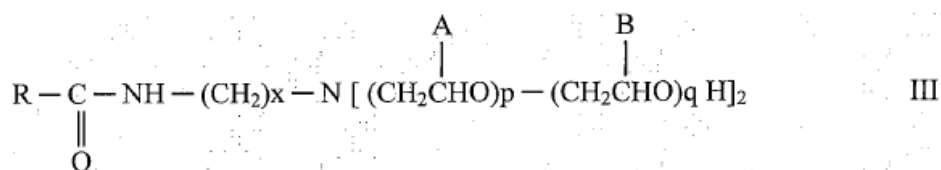
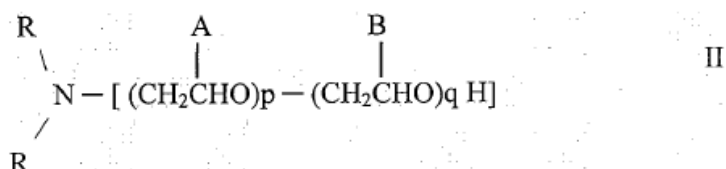
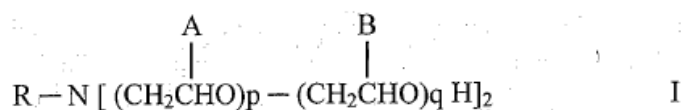
Y

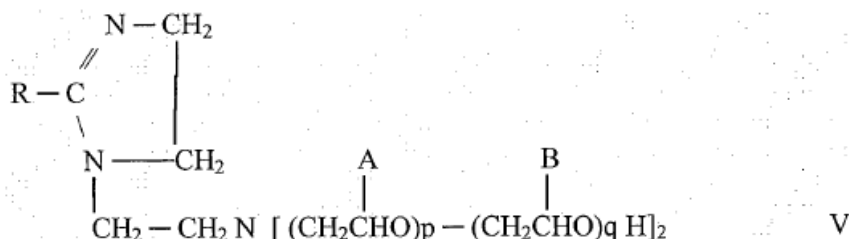


5

en donde R es un grupo de hidrocarburo alifático que tiene de 8 a 22 átomos de carbono, R' es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono y x es un número entero desde 1 a 6.

Según una realización de la presente invención, su uso se realiza en las composiciones finales de compuestos de las siguientes fórmulas estructurales:





en donde uno de A y B es hidrógeno y el otro se selecciona entre el grupo que consiste en metilo y etilo, y p y q son números enteros que tienen una suma de 2 a 50.

Se ha establecido por experimentos que productos que tienen un peso molecular mayor que aproximadamente 2.500 disuelve la película de cera, pero no o apenas penetra las membranas celulares subyacentes debido a que las moléculas son muy grandes. Los aditivos de la invención muy rápidamente disuelven y penetran la película de cera sobre la superficie foliar de la planta y después de que hayan pasado a través de la película de cera, se penetran las membranas celulares subyacentes, y la pérdida celular resultante permitirá a los insecticidas entrar en las células por esta vía.

La concentración del aditivo según la invención debería ser eficaz para mejorar la absorción del insecticida acompañante. Una dosis demasiado alta puede causar un paso demasiado rápido a través de la película de cera exterior y la concentración resultante demasiado alta por debajo de la película de cera conducirá a la destrucción (lesión y penetración de la pared celular fuerte) de las membranas celulares, lo cual justo conduce a bloqueo de los insecticidas. A la concentración apropiada, se encuentra que la absorción de los aditivos tensioactivos y el insecticida acompañante está mucho más mejorada en comparación con las composiciones que no contienen los aditivos tensioactivos de la invención.

En una realización, con respecto a las combinaciones de aditivos e insecticida, el aditivo se debería usar en una concentración en el intervalo de desde 0,01 a 1 % en volumen, en otra realización 0,05 a 0,25 % en volumen.

El uso de los presentes aditivos parece conducir a un equilibrio correcto y óptimo entre propiedades hidrófilas y lipófilas y ayudan a la absorción a través de la hoja del insecticida disuelto en agua o emulsionado en la misma. Estos aditivos constituyen un medio atractivo de combinación de la disolución máxima de la película de cera, penetración de membranas celulares subyacentes y transporte por la fase hidrófila y la lipófila, siempre que los aditivos se usen en una concentración apropiada.

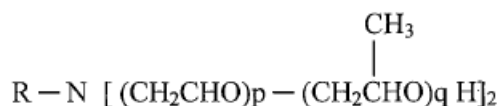
Los aditivos de la invención también permiten la penetración satisfactoria tanto en monocotiledóneas como dicotiledóneas. Los aditivos que tradicionalmente se han usado hasta ahora para los herbicidas, por ejemplo, están basados en aminas grasas etoxiladas, y aunque pasan fácilmente a través de las películas de cera en dicotiledóneas, penetrarán mucho menos fácilmente las películas superficiales tipo cera en monocotiledóneas.

Los aditivos también ofrecen una mejora esencial en relación con la humedad relativa a la que se usan las composiciones insecticidas. Se ha encontrado que a diferencia de las aminas grasas etoxiladas los presentes aditivos muestran un paso satisfactorio a través de la superficie foliar de la planta a alta (más del 65 %) y baja (20 a 40 %) humedad relativa. Las aminas grasas etoxiladas solamente mostraban resultados satisfactorios a alta humedad relativa.

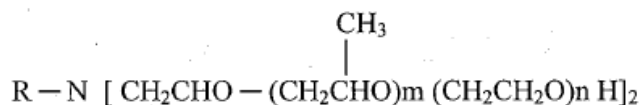
En una realización, los aditivos según la invención son aquellos de las fórmulas I y II, en donde la relación molar entre óxido de etileno y óxido de propileno u óxido de butileno está entre 50:50 y 20:80. Dentro de estos límites el equilibrio de lipófilo-hidrófilo apropiado se encuentra para este tipo de compuestos.

La dispersión de estos productos en agua da como resultado la formación de suspensiones aceitosas visibles y estables.

En otra realización, se utilizan aditivos que consisten en aminas de sebo etoxiladas y propoxiladas. Tales aditivos se representan, por ejemplo, por compuestos de la fórmula



en donde R es el grupo de hidrocarburo de amina de sebo, p es 2 a 3 y q es 4 a 6, y



en donde R es el grupo de hidrocarburo de amina de sebo, m es 2 a 3 y n es 2 a 6.

La aplicación conjunta se puede efectuar añadiendo los aditivos al tanque de pulverización con el producto insecticida inmediatamente antes de la aplicación, o formulando una cantidad eficaz de los aditivos instantáneos dentro del producto insecticida, o posiblemente, mediante una combinación de ambos procesos.

La cantidad de aditivo necesaria para lograr el efecto deseado de aumento de la eficacia del insecticida variará con el tipo de planta diana, la edad o la fase de crecimiento de desarrollo de la planta diana, la salud relativa de la planta, las tasas fotosintéticas y similares, así como la naturaleza de la química del insecticida, el tipo de formulación y los componentes, el método de aplicación y las tasas de aplicación, por mencionar algunos. Generalmente, se encuentra eficaz desde 0,1 % a 1,0 % en volumen de adyuvante en aplicaciones por pulverización convencionales basadas en agua. Las composiciones mezcladas son útiles en concentraciones de desde aproximadamente 0,1 a 5 % en aplicaciones por pulverización convencionales basadas en agua. Cantidades menores de adyuvante pueden ser eficaces para la mejora de la eficacia de los insecticidas aplicados a las superficies diana para la disponibilidad de contacto y el traspaso de la dosis.

Las composiciones insecticidas listas para usar generalmente contienen uno o más de los aditivos según la invención en una concentración de 0,01 a 1 % en peso, en otra realización desde 0,01 a 0,5 % en volumen. Tales composiciones también pueden ser composiciones concentradas que se mezclan y/o diluyen *in situ* para su uso a la concentración apropiada. Además, la invención se refiere a la aplicación *in situ* de las presentes composiciones a las plantas.

La invención se describirá más por los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1

Barrenador europeo del maíz ("European corn borer")

El barrenador europeo del maíz es una plaga seria en campos de maíz. El número de barrenadores por planta podría estar dentro de un intervalo de 1 a 6. La pérdida de producción causada por este insecto oscila desde 2 a 10 % por barrenador por planta. La pulverización de insecticida al campo de maíz es una manera de controlar los barrenadores de maíz. El objetivo para este proyecto es investigar el efecto de Adsee AB 650, Adsee AB 600 y Adsee CE 24/19 sobre un insecticida "Pounce" en el control de los barrenadores de maíz.

Ciclo de vida

El barrenador europeo de maíz normalmente aguanta dos generaciones por año en áreas de cultivo de maíz importantes en EEUU. La larva del barrenador europeo de maíz se alimenta de todos los tejidos aéreos de la planta de maíz. También perforan, se alimentan y hacen túneles dentro de la panoja, el pedúnculo de la mazorca y el tallo, formando cavidades. Las cavidades producidas por los barrenadores interfieren con la translocación de agua y nutrientes. Las cavidades también reducen la firmeza del tallo y del pedúnculo de la mazorca, provocando de ese modo que las plantas de maíz se rompan por el tallo y se caiga la mazorca, lo cual se agrava por fuertes vientos u otras condiciones ambientales adversas.

Pérdidas de producción

Las pérdidas de producción debido al daño por las larvas son principalmente debidas a mazorca y tamaño de grano reducidos (pérdidas fisiológicas) así como plantas rotas y mazorcas caídas (pérdida de cosecha potencial). La alimentación de las larvas en la mazorca puede causar pérdida en la producción de grano y/o reducir la calidad en maíz para sembrar, maíz palomero y maíz dulce comercial fresco. Dentro de un intervalo de 1 a 6 barrenadores por planta, la relación entre el número promedio de larvas y la producción parece ser lineal y estar en intervalos probables desde aproximadamente 2 a 10 % de pérdida de producción por barrenador por planta.

Hay varias maneras de gestionar el daño de los barrenadores de maíz: eligiendo variedades de maíz resistentes, usando la gestión del cultivo, plantando maíz híbrido BT modificado por ingeniería y aplicando pesticidas tipo BT, Pounce, etc.

Pounce

Pounce es un producto de FMC y su nombre común es Permetrina. La Permetrina es un piretroide que es una sustancia química sintética similar al piretrum insecticida natural, el cual proviene de la planta del crisantemo, pero se mantiene eficaz durante periodos de tiempo más largos. Los piretroides son una de las clases más antiguas de

insecticidas orgánicos conocidos. Funcionan paralizando rápidamente los sistemas nerviosos de los insectos. La Permetrina es un insecto de amplio espectro, el cual está registrado con la EPA americana y se comercializó primero en 1977. La Permetrina actúa como un veneno de estómago cuando es ingerida por los insectos o como veneno de contacto a través del contacto directo con las plagas objeto. Mata adultos, huevos y larvas, y tiene un ligero efecto repelente frente a insectos. La actividad insecticida de este material dura hasta 12 semanas después de la aplicación.

La Permetrina se usa frente a un número de plagas, sobre cultivos de frutos secos, frutas, vegetales, algodón, maíz, ornamentales, setas, patata y cereales. La Permetrina está disponible en formulaciones en polvos secos, concentrados emulsionables, humos, de ULV (del inglés "ultra low volume"; volumen ultra bajo), y en polvo humectable.

El experimento investiga el efecto de diversos tensioactivos de la invención sobre la eficacia de Pounce en el control de los barrenadores de maíz. Se ensayaron los siguientes tensioactivos sobre la eficacia de Pounce:

Adsee AB 600 - un etoxilato de amina de sebo alcoxilada (amina de sebo + 2OE + 12OP + 5OE)

Adsee AB 650 – una mezcla de tensioactivo que contiene AB 600 y monolaurato de sorbitano etoxilado (Agnique SML-U, Tween 20).

Adsee CE 24/19 – es un alquil éter citrato basado en C12.

Se aplicó la formulación de Pounce comercial de FMC (38,4 % EC) a un cultivo de maíz a 113,39 gramos (4 oz) por 0,4 hectáreas (1 acre) y con los tensioactivos anteriores a dos concentraciones: 0,25 % y 0,125 % (v/v).

Volumen de pulverización: 20 GPA, diseño aleatorio con tres réplicas.

- Área de tratamiento: 3,04 m x 6,10 m (10 ft x 20 ft).

- Tasa de aplicación de insecticida: 113,39 g/0,4 ha (4 oz/A).

- Momento de aplicación:

- primer tratamiento: 09/07
- segundo tratamiento: 22/07

- Evaluación: (aproximadamente 11 semanas después del tratamiento).

- Evaluado tanto interior como exterior de especies de cultivo.

Tratamientos

Nº	Nombre de tratamiento	Tensioactivo
1	No tratado	ninguno
2	Pounce	Ninguno
3	Pounce+1996-80-1	Adsee AB 650 (0,25 %)
4	Pounce+1996-80-1	Adsee AB 650 (0,125 %)
5	Pounce+1996-80-2	Adsee AB 600 (0,25 %)
6	Pounce+1996-80-2	Adsee AB 600 (0,125 %)
7	Pounce+1996-80-3	Adsee CE 24/19 (0,25 %)
8	Pounce+1996-80-3	Adsee CE 24/19 (0,125 %)

Los datos se recogieron 11 semanas después del segundo tratamiento. Los datos de la observación exterior de tallo marcado eran el porcentaje de daño a la planta de maíz observado visualmente para el área de parcela completa. Esto está determinado por la cantidad de rotura de tallo por encima de la mazorca de maíz. Los datos de la observación interior de tallo marcado eran la cantidad de daño al tallo de maíz. Se seleccionaron al azar diez plantas y se examinaron por parcela cortando el tallo a lo largo por encima de la mazorca y observando el daño del barrenador dentro del tallo del maíz. Básicamente, se confirmó que el daño estaba causado por barrenador de maíz

más que otras razones. En ambos conjuntos de datos, el alto número indica escaso control y los números inferiores indican buen control.

Resultados y Discusión

Observación exterior

- 5 Aproximadamente el 57 % del maíz estaba infestado con barrenador de maíz sin ningún tratamiento. Pounce solo redujo el nivel de infestación al 48 %. Hubo una caída significativa cuando el Pounce se combinó con cualquiera de los adyuvantes ensayados al 0,25 % (detalles en la Figura 1).

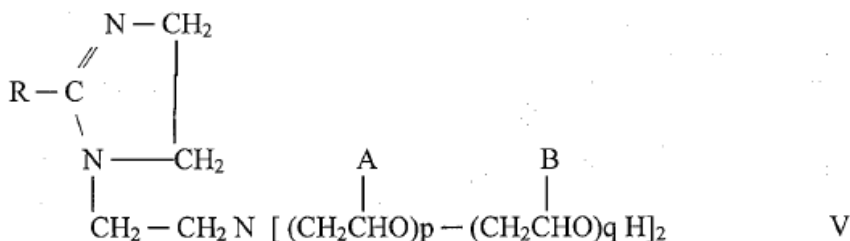
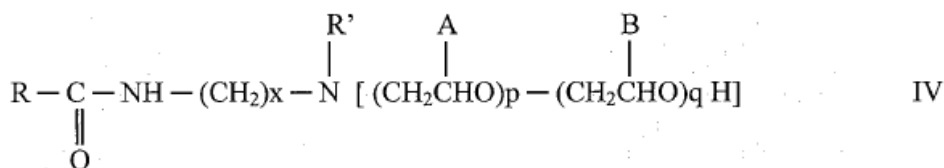
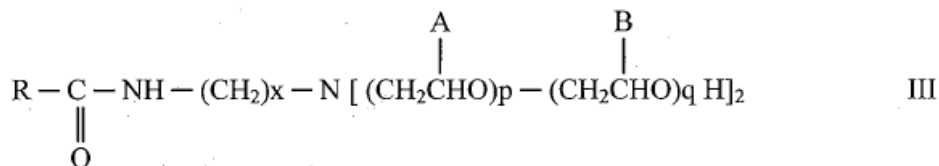
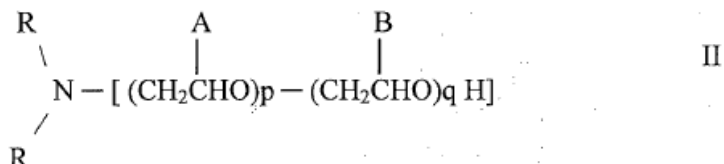
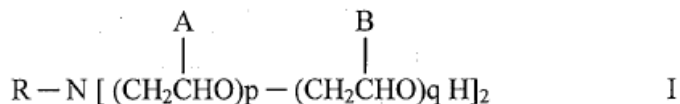
Observación interior

- 10 Similar a la observación exterior, los datos interiores mostraron que los adyuvantes ensayados a concentración superior mejoraron significativamente la eficacia del insecticida. Sin embargo, tanto Adsee AB 650 y Adsee AB 600 al 0,25 % presentaron realización más consistente. El nivel de infestación del barrenador de maíz cayó por debajo del 30 % cuando el insecticida se combinó con cualquiera de los dos adyuvantes al 0,25 % (detalles en la figura 2) en el campo.

- 15 En general, la eficacia de Pounce en el control del barrenador de maíz se mejoraba significativamente cuando se combinaba con adyuvantes a mayor concentración (0,25 % en lugar de 0,125 %).

REIVINDICACIONES

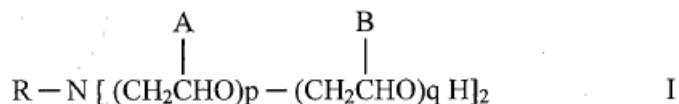
1. Una composición insecticida que comprende al menos un principio insecticidamente activo seleccionado entre el grupo que consiste en clorfenapir, piretrinas y los piretroides sintéticos, butóxido de piperonilo y cualquier mezcla de dos o más de los mismos, y una o más aminas grasas alcoxiladas de las fórmulas:



5

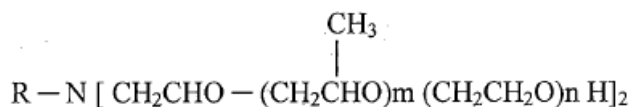
en donde R es un grupo de hidrocarburo alifático que tiene 8 a 22 átomos de carbono, R' es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 2 a 4 átomos de carbono, x es un número entero desde 1 a 6, uno de A y B es hidrógeno y el otro se selecciona entre el grupo que consiste en metilo y etilo, y en donde los grupos de óxido de etileno y óxido de propileno están al azar o en bloques, y p y q son números enteros que tienen una suma de 2 a 50.

10 2. Una composición según la reivindicación 1, que comprende una amina grasa alcoxilada que tiene la fórmula



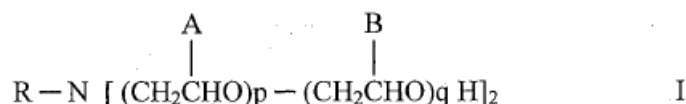
en donde p es 2 a 3 y q es 4 a 6.

3. Una composición según la reivindicación 1, que comprende una amina grasa alcoxilada que tienen la fórmula



en donde m es 2 a 3 y n es 2 a 6.

4. Una composición según la reivindicación 2, que comprende una amina grasa alcoxilada que tiene la fórmula



5 en donde uno de A y B es hidrógeno y el otro es metilo, y en donde los grupos de óxido de etileno y óxido de propileno están al azar o en bloques.

5. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde p:q está entre 50:50 y 20:80.

10 6. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde p:q está entre 56:44 y 29:71.

7. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde p es 5,0 a 9,5 y q es 12,0 a 7,5.

8. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde p es 5,0 y q es 12,0.

15 9. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde R es el grupo de hidrocarburo de amina de sebo.

10. Un proceso para controlar las poblaciones de insecto de cultivos, dichas poblaciones de insecto localizadas dentro de las estructuras tisulares de dichos cultivos, que comprende la aplicación al follaje exterior de dichos cultivos de una composición insecticida de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

20 11. El uso de la composición insecticida de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 para controlar las poblaciones de insecticida de cultivos, en donde la composición de insecticida se aplica al follaje exterior de los cultivos.

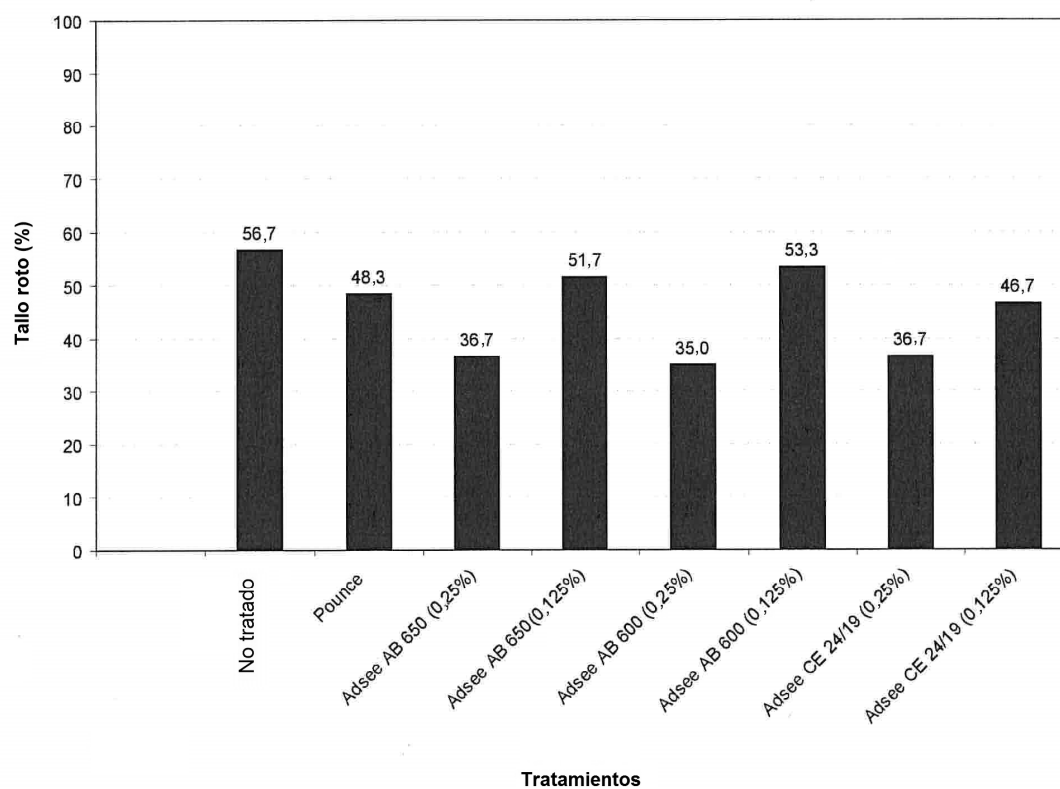


Figura 1. Observación exterior del efecto de los adyuvantes en control de barrenador de maíz

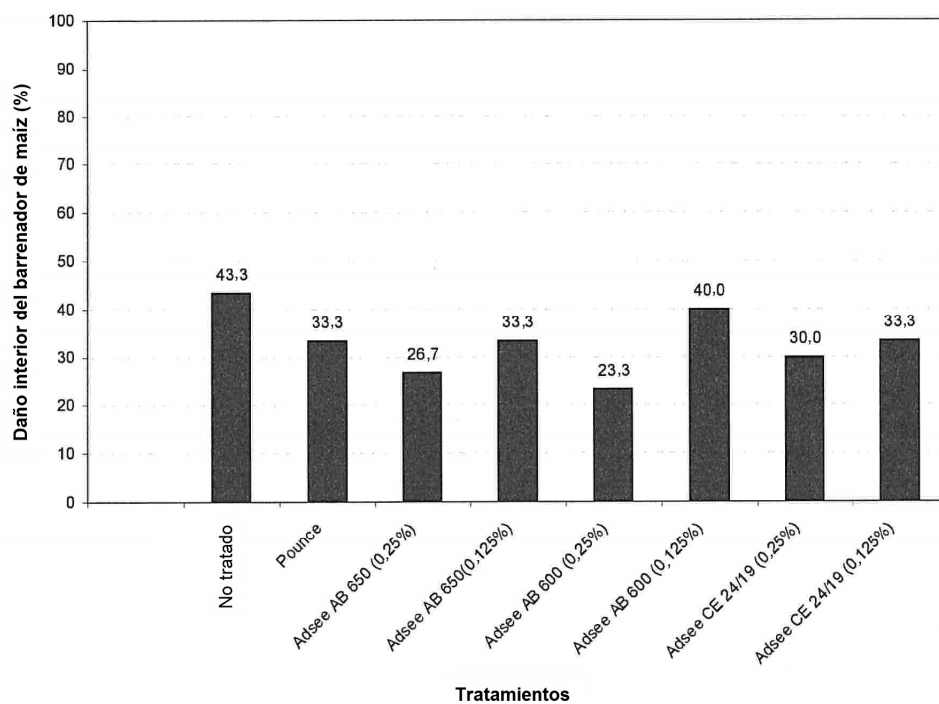


Figura 2. Observación interior del efecto de los adyuvantes en control de barrenador de maíz