

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 749 248**

51 Int. Cl.:

**A01N 25/10** (2006.01)

**A01N 57/20** (2006.01)

**A01N 25/02** (2006.01)

**A01P 7/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.06.2010 PCT/US2010/037117**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.02.2011 WO11016898**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.06.2010 E 10806779 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2019 EP 2461675**

54 Título: **Composiciones pesticidas que incluyen adyuvantes poliméricos**

30 Prioridad:

**03.08.2009 US 534481**

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

**19.03.2020**

73 Titular/es:

**VERDESIAN LIFE SCIENCES U.S., LLC (100.0%)  
1001 Winstead Drive, Suite 480  
Cary, NC 27513 , US**

72 Inventor/es:

**SANDERS, JOHN LARRY**

74 Agente/Representante:

**CURELL SUÑOL, S.L.P.**

ES 2 749 248 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

Composiciones pesticidas que incluyen adyuvantes poliméricos.

5 **Antecedentes de la invención**Campo de la invención

10 La presente invención se refiere en general a composiciones y procedimientos pesticidas, composiciones que incluyen herbicidas o mezclas de herbicidas e insecticidas; en las que el herbicida es un herbicida organofosforado, junto con una cantidad de adyuvante o aditivo copolimérico que sirve para aumentar significativamente la eficacia del pesticida. La invención se refiere a dichas composiciones y dichos procedimientos en los que un copolímero que incluye cantidades respectivas de restos maleicos e itacónicos se mezcla o se utiliza con un pesticida seleccionado.

15 Descripción de la técnica anterior

20 La química de los pesticidas, y especialmente de los insecticidas y los herbicidas, es diversa y bien conocida. En el pasado se ha desarrollado un número elevado de dichos pesticidas, algunos de los cuales son de amplio espectro (por ejemplo, glifosato), mientras que otros tienen utilidades más específicas (por ejemplo, triazina para maíz). En todos los casos, sin embargo, se están realizando esfuerzos con el fin de minimizar el uso de pesticidas obteniéndose la misma o una mayor eficacia. Esto se realiza por motivos de costes y asimismo para minimizar el impacto ambiental del uso de pesticidas.

25 Se han utilizado en el pasado una amplia diversidad de adyuvantes y aditivos con formulaciones pesticidas. Estos incluyen modificadores de pH, tensioactivos, agentes antiespumantes, antievaporantes, tampones, agentes penetrantes, agentes de compatibilidad, desespumantes, agentes de deposición, agentes de control de deriva con pulverizadores, diluyentes, agentes espumantes, humectantes, esparcidores, adhesivos, humectantes y acondicionadores de agua. Si bien es conocido que estos recursos aumentan ligeramente el rendimiento de los pesticidas, en general no proporcionan aumentos múltiples significativos en la eficacia de los pesticidas.

30 En consecuencia, existe una necesidad real e insatisfecha en la técnica de una clase de adyuvantes o aditivos que puedan aumentar muy significativamente la eficacia de pesticidas sin que presenten por sí mismos problemas de costes excesivos o de impacto ambiental.

35 DAVARYNEJAD G.H.: XI GREMPA SEMINAR ON PISTACHIOS AND ALDMONDS. ZARAGOZA:CIHEAM. CAHIERS OPTIONS MEDITERRANEES, 2001, páginas 265-266, divulga la aplicación de urea como herbicida posemergencia para orquídeas pistacho.

40 Virginia Polytechnic and State University: "2007 Virginia On-Farm Corn Test Plots", 2008, páginas 1-38 y el documento US-A-2008/0248954 divulgan composiciones agrícolas que comprenden urea y copolímeros que comprenden restos maleicos e itacónicos.

45 La patente US nº 5.668.086 divulga composiciones herbicidas que comprenden paraquat y/o dicuat, un tensioactivo aniónico y un agente quelante. Los ejemplos de los agentes quelantes de tipo polielectrolítico (incluidos oligómeros) incluyen polímeros de ácido acrílico, polímeros de anhídrido maleico, polímeros de ácido alfa-hidroxiacrílico, polímeros de ácido itacónico, copolímeros que se componen de por lo menos dos de los monómeros constituyentes de estos polímeros.

50 **Sumario de la invención**

La presente invención supera los problemas descritos anteriormente y proporciona composiciones pesticidas que comprenden cantidades respectivas de un pesticida y un copolímero que contiene cantidades individuales de restos maleicos e itacónicos. El componente pesticida se selecciona de entre el grupo que consiste en herbicidas o mezclas de herbicidas e insecticidas; siendo el herbicida un herbicida organofosforado. Los pesticidas piretroides y organofosforados, bien conocidos, son adecuados para su uso en la invención, así como los herbicidas de glifosato.

60 Los adyuvantes copoliméricos de la invención son copolímeros que contienen restos maleicos e itacónicos, habitualmente derivados de los ácidos o anhídridos correspondientes. Aunque asimismo se pueden utilizar otros monómeros en los copolímeros maleico-itacónicos, se prefiere que estos estén presentes solo en cantidades secundarias de hasta el 7% en peso, de forma más preferida de hasta el 4% en peso. Dicho de otro modo, los copolímeros deberán comprender por lo menos el 93% en peso, más preferentemente 96% en peso, de monómeros itacónicos y maleicos. Todavía más preferentemente, el copolímero consiste esencialmente en, o está compuesto en su totalidad por, restos maleicos e itacónicos. Además, aunque otros polímeros o copolímeros pueden formar parte de las composiciones de la invención, en aspectos preferidos los copolímeros

5 itacónicos/maleicos son la fracción polimérica preponderante en las composiciones. Las composiciones incluyen fracciones de pesticida y de polímero respectivas, consistiendo la fracción de polímero en por lo menos 60% en peso (más preferentemente por lo menos 80% en peso y todavía más preferentemente por lo menos 90% en peso) por los copolímeros itacónicos/maleicos preferidos, considerándose el peso total de la fracción de polímero 100% en peso. Todavía más preferentemente, la fracción de polímero consiste esencialmente en los copolímeros itacónicos/maleicos, es decir, está esencialmente exenta de otros tipos de monómeros.

10 Las composiciones de la invención se pueden utilizar esencialmente en cualquier contexto en el que sean necesarias o deseables propiedades pesticidas, por ejemplo, en usos agrícolas para aplicaciones de suelo o foliares, o en superficies duras tales como en el control de plagas en el hogar o la construcción. Asimismo, las composiciones pueden aplicarse por cualesquier medios conocidos, tal como líquidos o sólidos. En aplicaciones agrícolas, las composiciones son preferentemente dispersiones o soluciones acuosas, adecuadas para la aplicación por pulverización de difusión. En general, las composiciones de la invención proporcionan una eficacia pesticida por lo menos aproximadamente dos veces, y más preferentemente aproximadamente tres veces, superior en comparación con una cantidad igual del pesticida en ausencia del adyuvante o aditivo copolimérico de la presente invención.

### Descripción detallada de las formas de realización preferidas

20 La presente invención se basa en el descubrimiento de que la eficacia de un amplio espectro de pesticidas puede mejorarse significativamente mediante un adyuvante o aditivo copolimérico. Más preferentemente, el copolímero se mezcla con el pesticida para formar una mezcla que se puede aplicar después al suelo, en aplicaciones foliares, sobre superficies duras, como aerosoles, como aditivos para composiciones líquidas o sólidas (por ejemplo, estiércol), o en cualquier otro contexto en el que se desee una actividad pesticida. Alternativamente, el pesticida y el copolímero se pueden aplicar simultánea o secuencialmente (normalmente dentro de un periodo de 24 horas entre uno y otro) al suelo. Cuando se utilizan composiciones mixtas, normalmente se encuentran en forma de dispersiones o soluciones acuosas, que generalmente presentan fracciones de agua, pesticidas y copolímeros. Asimismo se pueden utilizar en las composiciones otros ingredientes secundarios tales como tensioactivos y agentes de ajuste del pH, o cualquiera de los otros adyuvantes o aditivos mencionados anteriormente conocidos en la técnica.

35 Los pesticidas utilizados en las composiciones de la invención se seleccionan de entre el grupo que consiste en herbicidas o mezclas de herbicidas e insecticidas; siendo dicho herbicida un compuesto organofosforado. En el contexto de los insecticidas, los piretroides sintéticos y los organofosforados son particularmente preferidos. Por ejemplo, permetrina (C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (3-fenoxifenil)metil-3-(2,2-dicloroetenil)-2,2-dimetil-ciclopropano-1-carboxilato de metilo, N° CAS 52645-53-1) y bifentrina (C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>ClF<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, (1S,3S)-3-[(Z)-2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-enil]-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxilato de (2-metil-3-fenilfenil)metilo, N° CAS 82657-04-3) son piretroides adecuados. Un pesticida de organofosfato típico útil en la invención es el malatión (éster dietílico del ácido 2-(dimetoxifosfinotioil)butanodioico C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>PS<sub>2</sub>, N° CAS 121-75-5).

40 Más en general, en la invención son útiles los insecticidas siguientes:

45 insecticidas antibióticos: alosamidina, thuringiensina  
*insecticidas de lactona macrocíclica*

insecticidas de avermectina: abamectina, doramectina, emamectina, eprinomectina, ivermectina, selamectina

50 insecticidas de milbemicina: lepimectina, milbemectina, milbemicina oxima, moxidectina

insecticidas de espinosina: espinetoram, espinosad

55 insecticidas arsenicales: arseniato de calcio, acetoarsenito de cobre, arseniato de cobre, arseniato de plomo, arsenito de potasio, arsenito de sodio

insecticidas botánicos: anabasina, azadiractina, d-limoneno, nicotina, piretrinas, cinerinas (cinerina I, cinerina II), jasmolina I, jasmolina II, piretrina I, piretrina II, cuasia, rotenona, riania, sabadilla

60 insecticidas de carbamato: bendiocarb, carbarilo

*insecticidas de benzofuranilmetilcarbamato*: benfuracarb, carbofurano, carbosulfano, decarbofurano, furatiocarb

*insecticidas de dimetilcarbamato*: dimetan, dimetilan, hiquincarb, pirimicarb

65 *insecticidas de carbamato oxima*: alanicarb, aldicarb, aldoxicarb, butocarboxima, butoxicarboxima,

- metomilo, nitrilacarb, oxamilo, tazimcarb, tiocarboxima, tiodicarb, tiofanox
- insecticidas de fenilmetilcarbamato*: alixicarb, aminocarb, bufencarb, butacarb, carbanolato, cloetocarb, dicresilo, dioxacarb, EMPC, etiofencarb, fenetacarb, fenobucarb, isoprocarb, metiocarb, metolcarb, mexacarbato, promacilo, promecarb, propoxur, trimetacarb, XMC, xililcarb
- 5 insecticidas desecantes: ácido bórico, tierras de diatomeas, gel de sílice
- 10 insecticidas de diamida: clorantraniliprol, ciantraniliprol, flubendiamida
- insecticidas de dinitrofenol: dinex, dinoprop, dinosam, DNOC
- 15 insecticidas de flúor: hexafluorosilicato de bario, criolita, fluoruro de sodio, hexafluorosilicato de sodio, sulfluramida
- insecticidas de formamidina: amitraz, clordimeform, formetanato, formparanato
- 20 insecticidas fumigantes: acrilonitrilo, disulfuro de carbono, tetracloruro de carbono, cloroformo, cloropicrina, para-diclorobenceno, 1,2-dicloropropano, formiato de etilo, dibromuro de etileno, dicloruro de etileno, óxido de etileno, cianuro de hidrógeno, yodometano, bromuro de metilo, metilcloroformo, cloruro de metileno, naftaleno, fosfina, fluoruro de sulfurilo, tetracloroetano
- 25 insecticidas inorgánicos: borax, ácido bórico, polisulfuro de calcio, oleato de cobre, tierra de diatomeas, cloruro mercurioso, tiocianato de potasio, gel de sílice, tiocianato de sodio, *véanse asimismo* insecticidas arsenicales, *véanse asimismo* insecticidas de flúor
- reguladores del crecimiento de insectos
- 30 *inhibidores de la síntesis de quitina*: bistrifluron, buprofezina, clorfluazuron, ciromazina, diflubenzuron, flucicloxuron, flufenoxuron, hexaflumuron, lufenuron, novaluron, noviflumuron, penfluron; teflubenzuron, triflumuron
- 35 *miméticos de las hormonas juveniles*: epofenonano, fenoxicarb, hidropreno, quinopreno, metopreno, piriproxifeno, tripreno
- hormonas juveniles*: hormona juvenil I, hormona juvenil II, hormona juvenil III
- agonistas de las hormonas de la muda*: cromafenozida, halofenozida, metoxifenozida, tebufenozida
- 40 *hormonas de la muda*:  $\alpha$ -ecdisona, ecdisterona
- inhibidores de la muda*: diofenolan
- 45 *precocenos*: precoceno I, precoceno II, precoceno III
- reguladores del crecimiento de los insectos sin clasificar*: diciclanilo
- insecticidas análogos a la nereistoxina: bensultap, cartap, tiociclam, tiosultap
- 50 insecticidas nicotinoides: flonicamid
- insecticidas de nitroguanidina*: clotianidina, dinotefurano, imidacloprid, tiametoxam
- insecticidas de nitrometileno*: nitenpiram, nitiazina
- 55 *insecticidas de piridilmetil-amina*: acetamiprid, imidacloprid, nitenpiram, tiacloprid
- insecticidas de organocloro: bromo-DDT, camfecloro, DDT (pp'-DDT), etil-DDD, HCH (gamma-HCH, lindano), metoxicloro, pentaclorofenol, TDE
- 60 *insecticidas de ciclodieno*: aldrin, bromociclono, clorbiciclono, clordano, clordecona, dieldrin, dilor, endosulfano (alfa-endosulfano), endrin, HEOD, heptacloro, HHDN, isobenzano, isodrin, kelevan, mirex
- insecticidas de organofósforo
- 65 *insecticidas de organofosfato*: bromfenvinfos, clorfenvinfos, crotoxifos, diclorvos, dicrotofos, dimetilvinfos, fospirato, heptenofos, metocrotofos, mevinfos, monocrotofos, naled, naftalofos, fosfamidon, propafos, TEPP, tetraclorvinfos

*insecticidas de organotiofosfato:* dioxabenzofos, fosmetilano, fentoato

5 insecticidas de organotiofosfato alifático: acetion, amiton, cadusafos, cloretoxifos, clormefos, demefion (demefion-O, demefion-S), demeton (demeton-O, demeton-S), demeton-metilo (demeton-O-metilo, demeton-S-metilo), demeton-S-metilsulfon, disulfoton, etion, etoprofos, IPSP, isotioato, malatión, metacrifos, oxidometon-metilo, oxidoprofos, oxidisulfoton, forato, sulfotep, terbufos, tiometon

10 - insecticidas de organotiofosfato de amida alifática: amidition, ciantoato, dimetoato, etoato-metilo, formotion, mecarbam, ometoato, protoato, sofamida, vamidotión

- insecticidas de organotiofosfato de oxima: clorfoxim, foxim, foxim-metilo

15 insecticidas de organotiofosfato heterocíclicos: azametifos, coumafos, coumitoato, dioxation, endotion, menazon, morfotion, fosalona, piraclfos, piridafention, quinion

- insecticidas de organotiofosfato de benzotiopirano: diticrofos, ticrofos

20 - insecticidas de organotiofosfato de benzotriazina: azinfos-etilo, azinfos-metilo

- insecticidas de organotiofosfato de isoindol: dialifos, fosmet

- insecticidas de organotiofosfato de isoxazol: isoxation, zolaprofos

25 - insecticidas de organotiofosfato de pirazolopirimidina: clorprazofos, pirazofos

- insecticidas de organotiofosfato de piridina: clorpirifos, clorpirifos-metilo

30 - insecticidas de organotiofosfato de pirimidina: butatofos, diazinon, etrimfos, lirimfos, pirimifos-etilo, pirimifos-metilo, primidofos, pirimitato, tebupirimfos

- insecticidas de organotiofosfato de quinoxalina: quinalfos, quinalfos-metilo

35 - insecticidas de organotiofosfato de tiadiazol: atidation, litidation, metidation, protidation

- insecticidas de organotiofosfato de triazol: isazofos, triazofos

40 insecticidas de organotiofosfato de fenilo: azotoato, bromofos, bromofos-etilo, carbofenotion, clortiofos, cianofos, citioato, dicapton, diclofention, etafofos, famfur, fenclorfos, fenitrotion, fensulfoton, fention, fention-etilo, heterofos, jodfenfos, mesulfenfos, paration, paration-metilo, fenkapton, fosnicloro, profenofos, protiofos, sulprofos, temefos, triclormetafos-3, trifenofos

*insecticidas de fosfonato:* butonato, triclorfon

*insecticidas de fosfonotioato:* mecarfon

45 insecticidas de etilfosfonotioato de fenilo: fonofos, tricloronat

insecticidas de fenilfosfonotioato de fenilo: cianofenfos, EPN, leptofos

50 *insecticidas de fosforamidato:* crufomato, fenamifos, fostietano, mefosfolano, fosfolano, pirimetafos

*insecticidas de tipo fosforamidotioato:* acefato, isocarbofos, isofenfos, isofenfos-metilo, metamidofos, propetamfos

55 *insecticidas de fosforodiamida:* dimefox, mazidox, mipafox, escradano

insecticidas de oxadiazina: indoxacarb

insecticidas de oxadiazolina: metoxadiazona

60 insecticidas de ftalimida: dialifos, fosmet, tetrametrina

insecticidas de pirazol: clorantraniliprol, ciantraniliprol, dimetilan, tebufenpirad, tolfenpirad

65 *insecticidas de fenilpirazol:* acetoprol, etiprol, fipronilo, pirafluprol, piriprol y vaniliprol

insecticidas piretroides

- 5 insecticidas de ésteres de piretroides: acrinatrina, aletrina (bioaletrina), bartrina, bifentrina, bioetanometrina, cicltrina, cicloprotrina, ciflutrina (beta-ciflutrina), cihalotrina (gamma-cihalotrina, lambda-cihalotrina), cipermetrina (alfa-cipermetrina, beta-cipermetrina, theta-cipermetrina, zeta-cipermetrina), cifenotrina, deltametrina, dimeflutrina, dimetrina, empentrina, fenflutrina, fenpiritrina, fenpropatrina, fenvalerato (esfenvalerato), flucitrinato, fluvalinato (tau-fluvalinato), furetrina, imiprotrina, metoflutrina, permetrina (biopermetrina, transpermetrina), fenotrina, praletrina, proflutrina, piresmetrina, resmetrina (bioresmetrina, cismetrina), teflutrina, teraletrina, tetrametrina, tralometrina, translutrina
- 10 insecticidas de éteres de piretroides: etofenprox, flufenprox, halfenprox, protrifenbuto, silafluofeno
- insecticidas de pirimidinamina: flufenerim, pirimidifeno
- 15 insecticidas de pirrol: clorfenapir
- insecticidas de ácido tetrámico: espirotetramato
- insecticidas de ácido tetrónico: espiromesifeno
- 20 insecticidas de tiazol: clotianidina, tiametoxam
- insecticidas de tiazodilina: tazimcarb, tiacloprid
- insecticidas de tiourea: diafentiuron
- 25 insecticidas de urea: flucofuron, sulcofuron, *ver asimismo* inhibidores de la síntesis de quitina
- insecticidas sin clasificar: closantel, naftenato de cobre, crotamiton, EXD, fenazaflor, fenoxacrim, hidrametilnona, isoprotilano, malonobeno, metaflumizona, nifluridida, plifenato, piridabeno, piridalilo, pirifluquinazon, rafoxanida, sulfoxaflor, triaratenos, triazamato.
- 30 Los insecticidas anteriores, y los enlaces para una identificación y una descripción adicionales de los insecticidas, se pueden encontrar en [http://www.alanwood.net/pesticides/class\\_insecticides.html](http://www.alanwood.net/pesticides/class_insecticides.html).
- 35 Un herbicida particularmente preferido es el glifosato (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>5</sub>P, ácido [(fosfonometil)amino]acético, N° CAS 1071-83-6). Otros herbicidas que se pueden utilizar en la invención consisten en:
- herbicidas de organofósforo: amiprofos-metilo, anilofos, bensulida, bilanafos, butamifos, 2,4-DEP, DMPA, EBEP, fosamina, glufosinato (glufosinato-P), glifosato, piperofos.
- 40 Los herbicidas anteriores, y los enlaces para una identificación y una descripción adicionales de los herbicidas, se pueden encontrar en [http://www.alanwoad.net/pesticides/class\\_herbicides.html](http://www.alanwoad.net/pesticides/class_herbicides.html).
- 45 En muchos casos se prefieren pesticidas que presentan una carga superficial anfótera o positiva. Dichas características de carga superficial pueden ser inherentes al pesticida utilizado, o pueden surgir al aplicar un agente tensioactivo catiónico o anfótero apropiado sobre las superficies de las partículas del pesticida. En general, los tensioactivos se utilizan a un nivel del 0.01-10% en peso (más preferentemente de 0.1-3% en peso) con respecto al peso total de la fracción de pesticida en la composición total, considerada como 100% en peso.
- 50 Los tensioactivos catiónicos adecuados incluyen: cloruro de dieicosildimetilamonio; cloruro de didocosildimetilamonio; cloruro de dioctadecildimetilamonio; metosulfato de dioctadecildimetilamonio; cloruro de ditetradecildimetilamonio y mezclas de origen natural de los grupos grasos anteriores, por ejemplo cloruro de di(sebo hidrogenado)dimetilamonio; metosulfato de di(sebo hidrogenado)dimetilamonio; cloruro de dimetilamonio y cloruro de dioleildimetilamonio.
- 55 Estos tensioactivos catiónicos asimismo incluyen compuestos de imidazolinio, por ejemplo, metosulfato de 1-metil-1-(seboilamido)-etil-2-seboil-4,5-dihidroimidazolinio y metosulfato de 1-metil-1-(palmitoilamido)etil-2-octadecil-4,5-dihidroimidazolinio. Otros materiales de imidazolinio útiles son metanosulfato de 2-heptadecil-1-metil-1(2-estearoilamido)-etil-imidazolinio y cloruro de 2-lauril-1-hidroxietil-1-oleil-imidazolinio.
- 60 Otros ejemplos de tensioactivos catiónicos adecuados incluyen: cloruro de dialquil(C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>)-dimetilamonio; cloruro de alquil(coco)dimetilbencilamonio; sal de acetato de octadecilamina; sal de acetato de tetradecilamina; sal de acetato de sebo-alquilpropilendiamina; cloruro de octadeciltrimetilamonio; cloruro de alquil(sebo)trimetilamonio; cloruro de dodeciltrimetilamonio; cloruro de alquil(coco)trimetilamonio; cloruro de hexadeciltrimetilamonio; cloruro de bifeniltrimetilamonio, sal cuaternaria de alquil(sebo)imidazolina; cloruro de tetradecilmetilbencilamonio; cloruro de octadecildimetilbencilamonio; cloruro de dioleildimetilamonio; cloruro de polioxietileno-dodecilmonometilamonio;
- 65

cloruro de polioxietilen-alquil(C12-C22)encilamonio; cloruro de polioxietilen-laurilmonometilamonio; sal cuaternaria de 1-hidroxietyl-2-alquil(sebo)-imidazolina y un tensioactivo catiónico de silicona que presenta un grupo siloxano como grupo hidrófobo, un tensioactivo catiónico que contiene flúor que presenta un grupo fluoroalquilo como grupo hidrófobo.

5 Los tensioactivos anfóteros (iónicos dipolares) presentan una carga positiva, negativa, o ambas en la parte hidrófila de la molécula en medios ácidos o alcalinos. Se puede utilizar cualquier tensioactivo anfótero adecuado. Por ejemplo, pueden utilizarse aminopropionatos en los que la cadena de alquilo del aminopropionato se encuentra preferentemente entre C.4 y C.12 y puede ser ramificada o lineal. El aminopropionato asimismo puede ser un alquilaminopropionato de sodio. Un producto representativo disponible comercialmente se comercializa con la denominación comercial MIRATAINE JC-HA.

10 Otros tensioactivos anfóteros adecuados incluyen dipropionatos tales como Mirataine H2C-HA, sultainas tales como Mirataine ASC, betaínas tales como Mirataine BET-O-30, óxidos de amins tales como Barlox 12i y derivados de imidazolina anfotérica en forma de acetato, Miranol JEM Conc, en forma de dipropionato, Miranol C2M-SF Conc.), y sulfonatos tales como Miranol JS Conc.

15 Otros ejemplos de tensioactivos anfóteros incluyen aminoácidos, betaína, sultaina, sulfobetaínas, carboxilatos y sulfonatos de ácidos grasos, fosfobetaínas, derivados de imidazolinio, fosfolípidos de soja, lecitina de yema, las sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio o amonio sustituido de alquilanfocarboxiglicinatos y alquilanfocarboxipropionatos, alquilanfodipropionatos, alquilanfodiaceatos, alquilanfoglucínatos y alquilanfopropionatos en los que alquil representa un grupo alquilo que presenta de 6 a 20 átomos de carbono, alquilimidodipropionatos y alquilanfopropilsulfonatos que presentan entre 12 y 18 átomos de carbono, alquilbetaínas y amidopropilbetaínas y alquilsultainas y alquilamidopropilsultainas en las que alquil representa un grupo alquilo que presenta de 6 a 20 átomos de carbono.

20 Como se ha mencionado anteriormente, los copolímeros de la invención contienen cantidades respectivas de restos maleicos e itacónicos. Estos copolímeros pueden estar presentes en forma ácida, como sales parciales o como sales saturadas. Cuando se utilizan sales, éstas pueden formarse utilizando virtualmente cualquier especie catiónica deseada, particularmente los metales alcalinos y los metales alcalinotérreos, por ejemplo, las sales de sodio, de potasio o de calcio.

25 Los copolímeros de la invención se describen en las patentes US nº 6.515.090 y 6.706.837, dando especial referencia a los ejemplos operativos de la patente '837. En general, los copolímeros deberán contener de forma deseable aproximadamente 10-90% en peso de restos maleicos (más preferentemente aproximadamente 25-75% en peso), y correspondientemente aproximadamente 90-10% en peso de restos itacónicos (más preferentemente aproximadamente el 75-25% en peso). Un copolímero particularmente preferido de esta clase está comercializado por Specialty Fertilizer Products, LLC de Belton, MO bajo la marca registrada AVAIL®, que es una dispersión copolimérica acuosa con 40% en peso de sólidos de cantidades sustancialmente equimolares de restos de anhídrido itacónico y maleico parcialmente neutralizados con ion sodio (Nº CAS 556055-76-6) y con un pH de 6-8.

30 La cantidad de copolímero en las composiciones pesticidas de la invención puede variar a lo largo de amplios límites, y la consideración principal es el coste del copolímero. En general, el copolímero debe estar presente a un nivel del 0.05-10% en peso (más preferentemente de 0.1-4% en peso, y todavía más preferentemente de 0.2-2% en peso) con respecto al peso total de la composición pesticida asumido como 100% en peso.

35 El copolímero se utiliza preferentemente en forma de una sal parcial o una sal saturada. Esta se forma mediante la adición de un material básico tal como hidróxido de sodio o hidróxido de calcio para lograr un pH en el intervalo de 5-9, y más preferentemente de 6-8. Asimismo se pueden utilizar copolímeros de sal ácida o parcial de pH más reducido, en particular con proporciones de monómeros y pesticidas seleccionados. En general, el pH deberá estar comprendido entre 2 y 8.

40 Las composiciones pesticidas de la invención, que contienen únicamente una cantidad muy pequeña de adyuvante de copolímero, pueden utilizarse a los mismos niveles de utilización que los productos pesticidas estándares sin adyuvante. Estos niveles varían entre diferentes pesticidas, y los niveles de uso son bien conocidos en la técnica. Sin embargo, debido a los efectos sinérgicos de los copolímeros, pueden ser apropiados menores niveles de uso.

45 Las composiciones y procedimientos de la invención proporcionan una mayor eficacia pesticida en comparación con la utilización de una cantidad igual del pesticida seleccionado solo. Preferentemente, este aumento deberá ser de por lo menos aproximadamente tres veces mayor eficacia, y más preferentemente un aumento de cuatro veces mayor en eficacia.

50 Los siguientes ejemplos exponen composiciones preferidas de la invención y utilidades pesticidas de los mismos.

**Ejemplo de referencia 1**

En este ejemplo, una serie de insecticidas disponibles comercialmente se analizaron a varios niveles de dilución y con y sin un copolímero preferido, a saber, el copolímero AVAIL® descrito anteriormente (una composición acuosa del 40%-60% p/p de una sal de sodio saturada de un copolímero de anhídrido maleico/ácido itacónico en agua). En cada serie de ejecuciones de ensayos, el insecticida seleccionado se analizó con una población de hormigas rojas para determinar el tiempo necesario para matar a toda la población. Como se explicó anteriormente, la presencia del copolímero proporcionó un efecto adyuvante distinto y aumentó significativamente la potencia de los insecticidas.

En particular, en cada ejecución de ensayo, se añadieron 20 ml de la composición insecticida líquida respectiva a un frasco y se removieron en su fondo interior. Después, el líquido se retiró vertiéndolo y el resto se dejó secar en la superficie interior del tarro, creando sustancialmente una capa seca monomérica. Después, la superficie exterior del cuello del frasco se cubrió con talco y el extremo abierto del frasco se dispuso en un nido de hormigas rojas. El recubrimiento de talco evitó que las agresivas hormigas rojas escalaran la superficie exterior del frasco. Así, se estableció una población de hormigas rojas en cada frasco, y el frasco se tapó después con una tapa para frascos con aberturas. Se registró el tiempo hasta la muerte de todas las hormigas rojas.

En cada caso, se preparó la concentración recomendada de insecticida (registrada como "1X"), seguido de diluciones con agua para crear las composiciones diluidas. Cuando se usó copolímero, el copolímero se añadió al insecticida mezclando suavemente, a un nivel de 30 ml por galón. En caso deseado, se podrían utilizar cantidades menores de copolímero, por ejemplo, 20 ml por galón.

La tabla siguiente muestra los resultados de estos ensayos.

Tabla 1

| COMPOSICION DE INSECTICIDA | TIEMPO HASTA LA MUERTE (MIN) |
|----------------------------|------------------------------|
| malatión 1X                | 1                            |
| malatión 1/10X             | 2                            |
| malatión 1/20X             | 5                            |
| malatión 1/100X            | 30                           |
| malatión + AVAIL®          | 7                            |
| permetrina 1X              | 5                            |
| permetrina 1/3X            | 5                            |
| permetrina 1/10X           | 5                            |
| permetrina 1/20X           | 20                           |
| permetrina + AVAIL®        | 2                            |
| bifentrina 1/20X           | 15                           |
| bifentrina + AVAIL®        | 5                            |

Los datos de la tabla 1 establecen claramente el efecto adyuvante del copolímero con los insecticidas analizados. En todos los casos, la presencia del copolímero redujo materialmente el tiempo hasta la muerte para el nivel eficaz más bajo de insecticida. Aunque el mecanismo de este efecto no se entiende completamente, se cree que los insecticidas analizados, que tienen una carga positiva o anfótera, son modificados por el copolímero para cambiar su potencial de membrana; por ejemplo, el copolímero añade la carga, lo que hace que la mezcla de insecticida/copolímero sea más eficaz. Esto se confirma mediante una serie de ensayos con un insecticida con carga negativa (Diazinon®) en el que el copolímero no disminuyó los tiempos hasta la muerte en comparación con el insecticida por sí mismo.

**Ejemplo 2**

En otra serie de ensayos, los insecticidas se sometieron a ensayo con varios copolímeros que tienen diferentes proporciones de restos de anhídrido maleico y ácido itacónico, y a diferentes niveles de pH. En particular, se prepararon composiciones copoliméricas respectivas compuestas por ácido polimaleico, una relación en peso 1:3 de anhídrido maleico con respecto a ácido itacónico, una relación en peso 1:1 de anhídrido maleico con respecto a ácido itacónico, una relación en peso 3:1 de anhídrido maleico con respecto a ácido itacónico y una relación en peso de 7:1 de anhídrido maleico con respecto a ácido itacónico. Se modificó después el pH de las porciones individuales de cada uno de estos copolímeros utilizando hidróxido de sodio para proporcionar, para cada copolímero, porciones sin ajuste de pH y con un ajuste del pH a 6, 7 y 8. Estos copolímeros de ensayo con el pH modificado se mezclaron con una dilución 1/100X de malatión a un nivel de 30 ml de copolímero por galón de insecticida. De forma similar, los mismos copolímeros con un pH ajustado se mezclaron con diluciones en agua de 1/20X de permetrina, de nuevo a un nivel de 30 ml de copolímero por galón de insecticida.

Los productos de ensayo se utilizaron después en el mismo experimento para causar la muerte de hormigas rojas del ejemplo 1, que proporciona los datos de las tablas 2 y 3.

5 Tabla 2

| COMPOSICION DE INSECTICIDA   | pH | TIEMPO HASTA LA MUERTE (MIN) |
|--|----|------------------------------|
| 1/100X de malatión   | -  | 14                           |
| Poli(ácido maleico) + 1/100X de malatión                                 | 6  | 9.5                          |
| Poli(ácido maleico) + 1/100X de malatión                                 | 7  | 9                            |
| Poli(ácido maleico) + 1/100X de malatión                                 | 8  | 8                            |
| Copolímero de anhídrido maleico/ácido itacónico 1:3 + 1/100X de malatión | -  | 8                            |
| Copolímero de anhídrido maleico/ácido itacónico 1:3 + 1/100X de malatión | 6  | 7                            |
| Copolímero de anhídrido maleico/ácido itacónico 1:3 + 1/100X de malatión | 7  | 5                            |
| Copolímero de anhídrido maleico/ácido itacónico 1:3 + 1/100X de malatión | 8  | 8                            |
| Copolímero de anhídrido maleico/ácido itacónico 1:1 + 1/100X de malatión | -  | 12                           |
| Copolímero de anhídrido maleico/ácido itacónico 1:1 + 1/100X de malatión | 6  | 8                            |
| Copolímero de anhídrido maleico/ácido itacónico 1:1 + 1/100X de malatión | 7  | 8.5                          |
| Copolímero de anhídrido maleico/ácido itacónico 1:1 + 1/100X de malatión | 8  | 8.5                          |
| Copolímero de anhídrido maleico/ácido itacónico 3:1 + 1/100X de malatión | -  | 7.5                          |
| Copolímero de anhídrido maleico/ácido itacónico 3:1 + 1/100X de malatión | 6  | 6                            |
| Copolímero de anhídrido maleico/ácido itacónico 3:1 + 1/100X de malatión | 7  | 7                            |
| Copolímero de anhídrido maleico/ácido itacónico 3:1 + 1/100X de malatión | 8  | 5                            |
| Copolímero de anhídrido maleico/ácido itacónico 7:1 + 1/100X de malatión | -  | 9                            |
| Copolímero de anhídrido maleico/ácido itacónico 7:1 + 1/100X de malatión | 6  | 4                            |
| Copolímero de anhídrido maleico/ácido itacónico 7:1 + 1/100X de malatión | 7  | 6.5                          |
| Copolímero de anhídrido maleico/ácido itacónico 7:1 + 1/100X de malatión | 8  | 6                            |

Tabla 3

| COMPOSICION DE INSECTICIDA   | pH | TIEMPO HASTA LA MUERTE (MIN) |
|--|----|------------------------------|
| Poli(ácido maleico) + 1/20X de permetrina  | -  | Todavía vivas, 33            |
| Poli(ácido maleico) + 1/20X de permetrina  | 6  | 10                           |
| Poli(ácido maleico) + 1/20X de permetrina  | 7  | 10.5                         |
| Poli(ácido maleico) + 1/20X de permetrina  | 8  | 12                           |
| Copolímero de anhídrido maleico/ácido itacónico 1:3 + 1/20X de permetrina                      | -  | Todavía vivas, 27            |
| Copolímero de anhídrido maleico/ácido itacónico 1:3 + 1/20X de permetrina                      | 6  | 16                           |
| Copolímero de anhídrido maleico/ácido itacónico 1:3 + 1/20X de permetrina                      | 7  | 15                           |
| Copolímero de anhídrido maleico/ácido itacónico 1:3 + 1/20X de permetrina                      | 8  | 13                           |
| Copolímero de anhídrido maleico/ácido itacónico 1:1 + 1/20X de permetrina                      | -  | Todavía vivas, 37            |
| Copolímero de anhídrido maleico/ácido itacónico 1:1 + 1/20X de permetrina                      | 6  | 35                           |
| Copolímero de anhídrido maleico/ácido itacónico 1:1 + 1/20X de permetrina                      | 7  | 19.5                         |
| Copolímero de anhídrido maleico/ácido itacónico 1:1 + 1/20X de permetrina                      | 8  | 19                           |
| Copolímero de anhídrido maleico/ácido itacónico 3:1 + 1/20X de permetrina                      | -  | Todavía vivas, 32            |
| Copolímero de anhídrido maleico/ácido itacónico 3:1 + 1/20X de permetrina                      | 6  | 29                           |
| Copolímero de anhídrido maleico/ácido itacónico 3:1 + 1/20X de permetrina                      | 7  | 27                           |
| Copolímero de anhídrido maleico/ácido itacónico 3:1 + 1/20X de permetrina                      | 8  | 17                           |
| Copolímero de anhídrido maleico/ácido itacónico 7:1 + 1/20X de permetrina                      | -  | Todavía vivas, 20            |
| Copolímero de anhídrido maleico/ácido itacónico 7:1 + 1/20X de permetrina                      | 6  | 15                           |
| Copolímero de anhídrido maleico/ácido itacónico 7:1 + 1/20X de permetrina + NaOH<br>permetrina | 7  | 13                           |
| Copolímero de anhídrido maleico/ácido itacónico 7:1 + 1/20X de permetrina                      | 8  | 13                           |

10

Los datos de las tablas 2 y 3 demuestran que los copolímeros preferidos son útiles a lo largo de un amplio intervalo de diferentes proporciones de anhídrido maleico/ácido itacónico, y que los copolímeros son igualmente eficaces en amplios intervalos de pH.

**Ejemplo 3**

5 En este ejemplo, la eficacia de los copolímeros de la invención se analizó con un herbicida glifosato. Se utilizó como campo de ensayo un campo de Iowa que presentaba una mezcla de bromo y pasto ovillo de aproximadamente 18 pulgadas de altura que se estaba preparando para la siembra de maíz. Para poder sembrar, era necesario destruir las malas hierbas. Es conocido que una eliminación eficaz es muy difícil utilizando solo una aplicación de glifosato.

10 En el ensayo, dos cuartos de galón de glifosato comercial estándar se mezclaron con 40 galones de fertilizante líquido de nitrógeno al 28% compuesto por 1/3 de urea en peso, 1/3 de nitrato de amonio en peso y 1/3 de agua en peso. Como comparación, se añadieron dos cuartos de galón de un copolímero de anhídrido maleico/ácido itacónico con el 40% en peso de sólidos (Nutrisphere® para líquidos comercializados por Specialty Fertilizer Products, LLC, una sal de calcio de copolímero maleico-itacónico, en forma de solución al 30%-60% p/p en agua, pH 1.5) a una cantidad separada del fertilizante suplementado con glifosato.

15 Ambas composiciones de ensayo se pulverizaron sobre parcelas de ensayo adyacentes del campo a una tasa de 10 galones por acre. Después de diez días, la parcela pulverizada con el glifosato y el fertilizante suplementado con copolímero mostró esencialmente la destrucción completa de las hierbas. Con el fertilizante suplementado con glifosato sin el copolímero, se requirió una segunda aplicación de pulverización con glifosato para una eliminación completa.

20 Por lo tanto, el copolímero de la invención permitió la siembra en un momento anterior con un consumo reducido de glifosato.

25

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición pesticida que comprende unas fracciones respectivas de pesticida y polímero, en la que dicha fracción de polímero comprende por lo menos 60% en peso de un copolímero que incluye unos restos maleicos e itacónicos, en la que el peso total de la fracción de polímero se asume como 100% en peso, incluyendo dicha fracción de pesticida un pesticida seleccionado de entre el grupo que consiste en herbicidas o mezclas de herbicidas e insecticidas; encontrándose dicho copolímero en una forma de ácido o de sal; y siendo dicho herbicida un herbicida organofosforado.
- 10 2. Composición según la reivindicación 1, incluyendo dicha fracción de pesticida un pesticida seleccionado de entre el grupo que consiste en mezclas de herbicidas e insecticidas.
3. Composición según la reivindicación 1 o 2, comprendiendo dicho herbicida un glifosato.
- 15 4. Composición según la reivindicación 2, presentando dicha fracción de pesticida un pesticida seleccionado de entre el grupo que consiste en piretroides y organofosfatos.
5. Composición según la reivindicación 1, que incluye un tensioactivo.
- 20 6. Composición según la reivindicación 1, estando dicho copolímero presente a un nivel desde 0.05 a 10% en peso, sobre la base del peso total de la composición asumido como 100% en peso.
7. Composición según la reivindicación 6, estando dicho copolímero presente a un nivel de 0,2 a 2% en peso.
- 25 8. Composición según la reivindicación 1, conteniendo dicho copolímero por lo menos 93% en peso de restos itacónicos y maleicos.
9. Composición según la reivindicación 8, por lo menos 80% de dicha fracción de polímero y más preferentemente por lo menos 90%, siendo dicho copolímero que contiene restos itacónicos y maleicos, en la que el peso total de la fracción de polímero se asume como 100% en peso y todavía más preferentemente consistiendo dicha fracción de polímero esencialmente en un copolímero que contiene restos itacónicos y maleicos.
- 30 10. Composición según la reivindicación 8, consistiendo dicha fracción de polímero esencialmente en un copolímero que contiene por lo menos 93% en peso de restos itacónicos y maleicos.
- 35 11. Procedimiento de tratamiento pesticida que comprende la etapa de aplicar una composición pesticida a una superficie, comprendiendo dicha composición unas fracciones respectivas de pesticida y polímero, comprendiendo dicha fracción de polímero por lo menos 60% en peso de un copolímero que incluye restos maleicos e itacónicos, en el que el peso total de la fracción de polímero se asume como 100% en peso, incluyendo dicha fracción de pesticida un pesticida seleccionado de entre el grupo que consiste en herbicidas o mezclas de herbicidas e insecticidas; encontrándose dicho copolímero en una forma de ácido o de sal; y siendo dicho herbicida un herbicida organofosforado.
- 40 12. Procedimiento según la reivindicación 11, incluyendo dicha fracción de pesticida un pesticida seleccionado de entre el grupo que consiste en mezclas de herbicidas e insecticidas.
- 45 13. Procedimiento según la reivindicación 11 o 12, comprendiendo dicho herbicida un glifosato.
14. Procedimiento según la reivindicación 12, presentando dicha fracción de pesticida un pesticida seleccionado de entre el grupo que consiste en piretroides y organofosfatos.
- 50 15. Procedimiento según la reivindicación 11, que incluye un tensioactivo.
16. Procedimiento según la reivindicación 11, estando dicho copolímero presente a un nivel desde 0.05 a 10% en peso, sobre la base del peso total de la composición asumido como 100% en peso.
- 55 17. Procedimiento según la reivindicación 16, estando dicho copolímero presente a un nivel de 0.2 a 2% en peso.
18. Procedimiento según la reivindicación 11, conteniendo dicho copolímero por lo menos 93% en peso de restos itacónicos y maleicos.
- 60 19. Procedimiento según la reivindicación 18, por lo menos 80% de dicha fracción de polímero y más preferentemente por lo menos 90%, siendo dicho copolímero que contiene restos itacónicos y maleicos, en el que el peso total de la fracción de polímero se asume como 100% en peso y todavía más preferentemente consistiendo dicha fracción de polímero esencialmente en un copolímero que contiene restos itacónicos y maleicos.
- 65

20. Procedimiento según la reivindicación 18, en el que dicha fracción de polímero consiste esencialmente en un copolímero que contiene por lo menos 93% en peso de restos itacónicos y maleicos.