

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 794 528**

51 Int. Cl.:

C08F 228/02 (2006.01)

C08F 222/02 (2006.01)

A01N 25/00 (2006.01)

A01N 25/02 (2006.01)

A01N 25/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.08.2014** **E 16161783 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020** **EP 3095801**

54 Título: **Producto pesticida que incluye polímeros polianiónicos**

30 Prioridad:

27.08.2013 US 201361870472 P

10.04.2014 US 201461978011 P

21.05.2014 US 201462001110 P

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

18.11.2020

73 Titular/es:

VERDESIAN LIFE SCIENCES, LLC (100.0%)
1001 Winstead Drive Suite 480
Cary, North Carolina 27513, US

72 Inventor/es:

SANDERS, JOHN LARRY;
MAZO, JACOB y
MAZO, GRIGORY

74 Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

ES 2 794 528 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

Producto pesticida que incluye polímeros polianiónicos

5 Antecedentes de la invención

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere en general a una nueva clase de polímeros polianiónicos biodegradables, sustancialmente solubles en agua, y la síntesis de los mismos que encuentran utilidad particular en usos agrícolas como adyuvantes de pesticidas. Con mayor particularidad, la invención se refiere a polímeros que son al menos tetrapolímeros y preferentemente contienen tipos específicos de unidades repetitivas carboxílicas y sulfonato, así como los métodos para sintetizar polímeros de dicarboxilato/sulfonato que incluyen los polímeros de los mismos. También se describen otros usos de los polímeros polianiónicos, solos o en combinación con otros polímeros polianiónicos (por ejemplo, dicarboxílico) y/u otros ingredientes funcionales.

15 Descripción de la Técnica Anterior

20 Durante varios años, Specialty Fertilizer Products, LLC de Leawood, Kansas, ha comercializado una serie de dispersiones acuosas de polímeros maleico-itacónicos en forma de sal parcial. Estos productos incluyen AVAIL® para usar con fertilizantes granulares y líquidos (las sales parciales de sodio y amonio, respectivamente) y NUTRISPHERE-N® para usar con fertilizantes granulares y líquidos (la sal parcial de calcio). Por ejemplo, estos productos se pueden rociar o aplicar de cualquier otra manera a la superficie de fertilizantes sólidos, tales como urea, sales de amonio, fosfato monoamónico (MAP), fosfato diamónico (DAP), potasa, y yeso, o mezclarse con fertilizantes líquidos, tales como UAN y polifosfato de amonio.

25 Se ha demostrado que estos productos anteriores tienen una serie de propiedades agrícolas sobresalientes, que incluyen la capacidad de aumentar la absorción de nutrientes fertilizantes (por ejemplo, fosfatos, nitrógeno, potasio, y micronutrientes), para actuar como adyuvantes para pesticidas tales como herbicidas de glifosato, y, cuando se complementa con un agente de secado orgánico, se seca muy rápidamente al aplicarse a fertilizantes sólidos, por lo que facilita la producción de productos fertilizantes sólidos con recubrimiento final. Además, se ha demostrado que los polímeros de preferencia tienen una mayor actividad cuando se emplean formulaciones de fertilizantes que contienen diferentes tipos de sales parciales de polímeros (documento de patente publicada de los Estados Unidos núm. 2009-0217723). Esta tecnología se describe, además, en los documentos de las patentes de los Estados Unidos núms. 30 6,515,090; 7,655,597; 7,736,412 y 8,043,995, y patentes relacionadas.

35 El documento US 7,655,597 describe una composición de pesticida que comprende cantidades respectivas de un pesticida y un copolímero que consiste en cantidades individuales de restos maleicos e itacónicos, en donde dichas cantidades totalizan al menos 93 % en peso de los restos itacónicos y maleicos. El documento US 2010/0167975 A1 describe una formulación de detergente para lavavajillas que contiene copolímeros de monómero maleico/sulfonado y monómero ácido itacónico/sulfonado, y el documento US 5536 311 A describe composiciones de cemento retardado que contienen un terpolímero de ácido itacónico, ácido 2-acrilamido-2-metil propano sulfónico y anhídrido maleico.

40 A pesar del éxito de los polímeros maleico-itacónicos anteriores, sería conveniente que los polímeros de uso agrícola tuvieran una actividad aún mayor.

45 Resumen de la invención

50 La presente invención supera los problemas descritos anteriormente y usa una clase de polímeros que tienen preferentemente un alto contenido de carboxilato y de unidades repetitivas de sulfonato, que son muy solubles en agua y biodegradables. Como se usa en el presente documento, "polímero" es un término amplio, que abarca homopolímeros y copolímeros, conteniendo este último cualquier número de unidades o restos repetitivos diferentes, tales como terpolímeros o tetrapolímeros.

55 La invención proporciona un producto que comprende un pesticida y un polímero, siendo dicho polímero un polímero aniónico que comprende al menos cuatro unidades repetitivas diferentes distribuidas a lo largo de la cadena del polímero, dichas al menos cuatro unidades repetitivas que incluyen al menos una de las unidades repetitivas tipo B y tipo C y tipo G,

60 dichas unidades repetitivas tipo B seleccionadas del grupo que consiste en unidades repetitivas derivadas de monómeros sustituidos y no sustituidos de ácido y/o anhídrido maleico, ácido y/o anhídrido fumárico, ácido y/o anhídrido mesacónico, mezclas de los anteriores y cualquiera de isómeros, ésteres, cloruros de ácido y sales parciales o completas de cualquiera de los anteriores, en donde las unidades repetitivas tipo B pueden estar sustituidas con uno o más grupos alquilo C1-C6 de cadena lineal o ramificada sustancialmente libres de estructuras de anillo y átomos de halo, y en donde las sales tienen cationes formadores de sales seleccionados del grupo que consiste en metales, 65 aminas y mezclas de los mismos,

dichas unidades repetitivas tipo C seleccionadas del grupo que consiste en unidades repetitivas derivadas de monómeros sustituidos o no sustituidos de ácido itacónico, anhídrido itacónico y cualquiera de isómeros, ésteres y las sales parciales o completas de cualquiera de los anteriores, y mezclas de cualquiera de los anteriores, en donde las unidades repetitivas tipo C pueden estar sustituidas con uno o más grupos alquilo C1-C6 de cadena lineal o ramificada sustancialmente libres de estructuras de anillo y átomos de halo, y en donde las sales tienen cationes formadores de sales seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas, y mezclas de los mismos,

dichas unidades repetitivas tipo G seleccionadas del grupo que consiste en unidades repetitivas derivadas de monómeros sulfonados sustituidos o no sustituidos que poseen al menos un doble enlace carbono-carbono y al menos un grupo sulfonato y que están sustancialmente libres de anillos aromáticos y grupos amida, y cualquiera de isómeros, y las sales parciales o completas de cualquiera de los anteriores, y mezclas de cualquiera de los anteriores, en donde las unidades repetitivas tipo G pueden estar sustituidas con uno o más grupos alquilo C1-C6 de cadena lineal o ramificada sustancialmente libres de estructuras de anillo y átomos de halo, y en donde las sales de las unidades repetitivas tipo G tienen cationes formadores de sales seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas y mezclas de los mismos,

dicho polímero aniónico contiene no más de aproximadamente el 10 por ciento en moles de olefinas no carboxilatos y/o éteres.

Los polímeros de preferencia de este documento son al menos tetrapolímeros que tienen al menos cuatro unidades repetitivas diferentes distribuidas a lo largo de las cadenas del polímero, preferentemente con al menos una unidad repetitiva de cada una de las unidades repetitivas maleico, itacónico, y sulfonato. Las unidades repetitivas se derivan ventajosamente de los monómeros correspondientes usados en la síntesis de los polímeros, y tienen al menos una unidad repetitiva de cada una de las tres categorías definidas de unidades de repetitivas por separado, referidas en el presente documento como unidades repetitivas tipo B, tipo C, y tipo G y que se explican en detalle a continuación.

La invención tiene varios aspectos, relacionados con los polímeros, la síntesis de polímeros polianiónicos y diversos usos de los nuevos polímeros, solos o en combinación con otros polímeros aniónicos.

1. Los Polímeros

Los polímeros aniónicos comprenden al menos cuatro unidades repetitivas distribuidas a lo largo de la cadena de polímero, las al menos cuatro unidades repetitivas diferentes que incluyen al menos una de las unidades repetitivas tipo B, tipo C y tipo G,

las unidades repetitivas tipo B seleccionadas del grupo que consiste en unidades repetitivas derivadas de monómeros sustituidos y no sustituidos de ácido y/o anhídrido maleico, ácido y/o anhídrido fumárico, ácido y/o anhídrido mesacónico, mezclas de los anteriores y cualquier isómero, ésteres, cloruros de ácido y sales parciales o completas de cualquiera de los anteriores, en donde las unidades repetitivas tipo B pueden estar sustituidas con uno o más grupos alquilo C1-C6 de cadena lineal o ramificada sustancialmente libres de estructuras de anillo y átomos de halo, y en donde las sales tienen cationes formadores de sales seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas, y mezclas de los mismos,

las unidades repetitivas tipo C seleccionadas del grupo que consiste en unidades repetitivas derivadas de monómeros sustituidos o no sustituidos de ácido itacónico, anhídrido itacónico, y cualquier isómero, éster y las sales parciales o completas de cualquiera de los anteriores, y mezclas de cualquiera de los anteriores, en donde las unidades repetitivas tipo C pueden estar sustituidas con uno o más grupos alquilo C1-C6 de cadena lineal o ramificada sustancialmente libres de estructuras de anillo y átomos de halo, y en donde las sales tienen cationes formadores de sales seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas, y mezclas de los mismos,

las unidades repetitivas tipo G seleccionadas del grupo que consiste en unidades repetitivas derivadas de monómeros sulfonados sustituidos o no sustituidos que poseen al menos un doble enlace carbono-carbono y al menos un grupo sulfonato y que están sustancialmente libres de anillos aromáticos y grupos amida, y cualquier isómero, y las sales parciales o completas de cualquiera de los anteriores, y mezclas de cualquiera de los anteriores, en donde las unidades repetitivas tipo G pueden estar sustituidas con uno o más grupos alquilo C1-C6 de cadena lineal o ramificada sustancialmente libres de estructuras de anillo y átomos de halo, y en donde las sales de las unidades repetitivas tipo G tienen cationes formadores de sales seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas y mezclas de los mismos,

al menos el 90 por ciento en moles de las unidades repetitivas en el mismo se seleccionan del grupo que consiste en unidades repetitivas tipo B, C y G, y mezclas de los mismos,

las unidades repetitivas se localizan aleatoriamente a lo largo del polímero,

el polímero no contiene más del 10 por ciento en moles de cualquiera de (i) las unidades repetitivas de olefina no carboxilato, (ii) las unidades repetitivas de éter y (iii) las unidades repetitivas monocarboxílicas no sulfonadas.

5 Preferentemente, los polímeros comprenden al menos el 96 por ciento en moles de las unidades repetitivas en el mismo seleccionadas del grupo que consiste en unidades repetitivas tipo B, C y G, y mezclas de las mismas, y aún más preferentemente consisten esencialmente en unidades repetitivas seleccionadas del grupo que consiste en unidades repetitivas tipo B, C y G, y sus mezclas. Los polímeros, además, están sustancialmente libres de grupos éster y de grupos de olefina no carboxilato.

10 Los polímeros especialmente preferentes tienen una unidad repetitiva tipo B, una unidad repetitiva tipo C, y dos unidades repetitivas tipo G diferentes, especialmente donde la unidad repetitiva tipo B se deriva del ácido maleico, la unidad repetitiva tipo C se deriva del ácido itacónico, y las dos unidades repetitivas tipo G se derivan del ácido metalilsulfónico y el ácido alilsulfónico, respectivamente. En estos polímeros, la unidad repetitiva tipo B está presente a un nivel de 35-55 por ciento en moles, la unidad repetitiva tipo C está presente a un nivel de 20-55 por ciento en moles, la unidad repetitiva tipo G derivada del ácido metilsulfónico está presente a un nivel de 1-25 por ciento en moles, y la unidad repetitiva tipo G derivada del ácido alilsulfónico está presente a un nivel de 1-25 por ciento en moles, donde se toma la cantidad total de todas las unidades repetitivas en el polímero como 100 por ciento en moles. Otros polímeros útiles comprenden dos unidades repetitivas tipo B diferentes, una unidad repetitiva tipo C, y una unidad repetitiva tipo G, y donde el polímero tiene al menos una unidad repetitiva no seleccionada del grupo que consiste en unidades repetitivas tipo B, tipo C, y tipo G.

20 Ventajosamente, la cantidad total de unidades repetitivas tipo B en el polímero es de 1-70 por ciento en moles, la cantidad total de unidades repetitivas tipo C en el polímero es de 1-80 por ciento en moles, y la cantidad total de unidades repetitivas tipo G en el polímero es de 0,1-65 por ciento en moles, donde la cantidad total de todas las unidades repetitivas en el polímero se toma como 100 por ciento en moles. Aún más preferentemente, la cantidad total de unidades repetitivas tipo B en el polímero es de 20-65 por ciento en moles, la cantidad total de unidades repetitivas tipo C en el polímero es de 15-75 por ciento en moles, y la cantidad total de unidades repetitivas tipo G en el polímero es de 1-35 por ciento en moles, donde la cantidad total de todas las unidades repetitivas en el polímero se toma como 100 por ciento en moles.

30 Los polímeros generalmente tienen un peso molecular de 800-50 000, y más preferentemente de 1000-5000. Los polímeros pueden estar en forma de ácido libre o en forma de sal parcial o completa, incluyendo uno o más cationes formadores de sales unidos al polímero. Estos cationes formadores de sales generalmente se seleccionan del grupo que consiste en cationes de metales, aminas, micronutrientes, y mezclas de los mismos, y especialmente aquellos seleccionados del grupo que consiste en cationes alcalinos, alcalinotérreos, y de metales de transición.

35 Los polímeros se pueden usar solos o en combinación con otro polímero aniónico que incluye unidades repetitivas maleico e itacónico. Además, se pueden preparar las formulaciones que contienen polímeros que comprenden un polímero de acuerdo con la invención en una combinación con uno o más ingredientes adicionales, seleccionados del grupo que consiste en ácido bórico, compuestos que contienen boro, solventes de sales bóricos, alcoholes, dioles, polioles, ácidos orgánicos, alcoholes polivinílicos, colorantes y mezclas de los mismos.

40 2. Síntesis de Polímeros

La aplicación también proporciona los métodos de síntesis de polímeros útiles para la producción de una variedad de polímeros que contienen unidades repetitivas de dicarboxilato y de sulfonato, que incluyen los nuevos polímeros de la invención. Estos métodos comprenden las etapas de:

45 formar una dispersión acuosa que contiene monómeros de la unidad repetitiva de dicarboxilato y sulfonato,

los monómeros de la unidad repetitiva de dicarboxilato seleccionados del grupo que consiste en monómeros de la unidad repetitiva tipo B, monómeros de la unidad repetitiva tipo C, y mezclas de los mismos,

50 los monómeros de la unidad repetitiva tipo B seleccionados del grupo que consiste en monómeros sustituidos y no sustituidos de ácido y/o anhídrido maleico, ácido y/o anhídrido fumárico, ácido y/o anhídrido mesacónico, mezclas de los anteriores, y cualquier isómero, éster, cloruros de ácido, y sales parciales o completas de cualquiera de los anteriores, en donde los monómeros de la unidad repetitiva tipo B pueden estar sustituidos con uno o más grupos alquilo C1-C6 de cadena lineal o ramificada sustancialmente libres de estructuras de anillo y átomos de halo, y en donde las sales tienen cationes formadores de sales seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas y mezclas de los mismos,

60 los monómeros de la unidad repetitiva tipo C seleccionados del grupo que consiste en monómeros sustituidos o no sustituidos de ácido itacónico, anhídrido itacónico y cualquier isómero, éster y las sales parciales o completas de cualquiera de los anteriores, y mezclas de cualquiera de los anteriores, en donde los monómeros de unidad repetida de tipo C pueden estar sustituidos con uno o más grupos alquilo C1-C6 de cadena lineal o ramificada sustancialmente libres de estructuras de anillo y átomos de halo, y en donde las sales tienen cationes formadores de sales seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas, y mezclas de los mismos, los monómeros de la unidad repetida de sulfonato seleccionados del grupo que consiste en monómeros de unidad repetida tipo G,

65

los monómeros de la unidad repetitiva tipo G seleccionados del grupo que consiste en monómeros sulfonados sustituidos o no sustituidos que poseen al menos un doble enlace carbono-carbono y al menos un grupo sulfonato y que están sustancialmente libres de anillos aromáticos y grupos amida, y cualquier isómero, y las sales parciales o completas de cualquiera de los anteriores, y mezclas de cualquiera de los anteriores, en donde los monómeros de la unidad repetitiva tipo G pueden estar sustituidos con uno o más grupos alquilo C1-C6 de cadena lineal o ramificada sustancialmente libres de estructuras de anillo y átomos de halo, y en donde las sales de los monómeros de la unidad repetitiva tipo G tienen cationes formadores de sales seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas y mezclas de estos;

calentar la dispersión a una temperatura elevada de 50-125 °C y adicionar un compuesto de vanadio a la dispersión; y

a continuación, se adiciona un iniciador de radicales libres que comprende al menos el 95 % en peso de peróxido de hidrógeno a la dispersión, y provoca que los monómeros dentro de la dispersión se polimericen en un ambiente que contiene oxígeno hasta que al menos el 90 % en peso de los monómeros se hayan convertido en el polímero.

En formas preferentes, el compuesto de vanadio se adiciona a la dispersión después de la etapa de calentamiento, y el iniciador de radicales libres se adiciona durante un período de 30 minutos a 24 horas mientras se mantiene la dispersión a la temperatura elevada. Además, preferentemente, el iniciador de radicales libres consiste esencialmente en peróxido de hidrógeno. La síntesis se realiza mejor con la exclusión de cantidades sustanciales de especies de hierro disueltas y sales de sulfato, y en un entorno de aire exterior. La polimerización se realiza generalmente hasta que al menos el 98 % en peso de los monómeros se han convertido en el polímero.

En las formas preferentes, los monómeros comprenden monómeros maleicos, monómeros itacónicos, monómeros de alilsulfonato, y monómeros de metalilsulfonato, y el compuesto de vanadio es oxisulfato de vanadio. Los polímeros se pueden recuperar en forma ácida o ser convertidos en sales parciales o completas.

Para obtener los mejores resultados, las unidades repetitivas tipo B están presentes a un nivel inferior al 50 por ciento en moles, y las unidades repetitivas se dispersan aleatoriamente a lo largo de todo el polímero.

En otro aspecto del método de síntesis, puede prepararse un polímero que contiene unidades repetitivas de dicarboxilato y de sulfonato mediante un método que comprende las etapas de:

formar una dispersión acuosa que contiene monómeros de dicarboxilato y sulfonato;

calentar la dispersión a una temperatura elevada de 50-125 °C y adicionar un compuesto de vanadio a la dispersión; y

a continuación, se adiciona un iniciador de radicales libres que comprende al menos el 95 % en peso de peróxido de hidrógeno a la dispersión, y provoca que los monómeros dentro de la dispersión se polimericen en un ambiente que contiene oxígeno hasta que al menos el 90 % en peso de los monómeros se hayan convertido en el polímero.

En las formas preferentes de este método, el compuesto de vanadio se adiciona a la dispersión después de la etapa de calentamiento, y el iniciador de radicales libres se adiciona durante un período de 30 minutos a 24 horas mientras se mantiene la dispersión a la temperatura elevada. Preferentemente, el iniciador de radicales libres consiste esencialmente en peróxido de hidrógeno, y la dispersión se prepara con la exclusión de cantidades sustanciales de especies de hierro disueltas y sales de sulfato.

La polimerización se realiza mejor en entornos de aire exterior, y hasta que al menos el 98 % en peso de los monómeros se hayan convertido en el polímero. Los monómeros comprenden monómeros maleicos, monómeros itacónicos, monómeros de alilsulfonato, y monómeros de metalilsulfonato, y el compuesto de vanadio es oxisulfato de vanadio. Como antes, los polímeros se pueden recuperar en forma ácida o como sales parciales o completas.

34. Productos pesticidas

La invención proporciona productos pesticidas que comprenden un pesticida y un polímero, siendo el polímero un polímero aniónico que comprende al menos cuatro unidades repetitivas diferentes distribuidas a lo largo de la cadena del polímero, las al menos cuatro unidades repetitivas diferentes que incluyen al menos una de las unidades repetitivas tipo B, tipo C y tipo G,

las unidades repetitivas tipo B seleccionadas del grupo que consiste en unidades repetitivas derivadas de monómeros sustituidos y no sustituidos de ácido y/o anhídrido maleico, ácido y/o anhídrido fumárico, ácido y/o anhídrido mesacónico, mezclas de los anteriores y cualquier isómero, ésteres, cloruros de ácido y sales parciales o completas de cualquiera de los anteriores, en donde las unidades repetitivas tipo B pueden estar sustituidas con uno o más grupos alquilo C1-C6 de cadena lineal o ramificada sustancialmente libres de estructuras de anillo y átomos de halo, y en donde las sales tienen cationes formadores de sales seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas, y mezclas de los mismos,

5 las unidades repetitivas tipo C seleccionadas del grupo que consiste en unidades repetitivas derivadas de monómeros sustituidos o no sustituidos de ácido itacónico, anhídrido itacónico, y cualquier isómero, éster y las sales parciales o completas de cualquiera de los anteriores, y mezclas de cualquiera de los anteriores, en donde las unidades repetitivas tipo C pueden estar sustituidas con uno o más grupos alquilo C1-C6 de cadena lineal o ramificada sustancialmente libres de estructuras de anillo y átomos de halo, y en donde las sales tienen cationes formadores de sales seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas, y mezclas de los mismos,

10 las unidades repetitivas tipo G seleccionadas del grupo que consiste en unidades repetitivas derivadas de monómeros sulfonados sustituidos o no sustituidos que poseen al menos un doble enlace carbono-carbono y al menos un grupo sulfonato y que están sustancialmente libres de anillos aromáticos y grupos amida, y cualquier isómero, y las sales parciales o completas de cualquiera de los anteriores, y mezclas de cualquiera de los anteriores, en donde las unidades repetitivas tipo G pueden estar sustituidas con uno o más grupos alquilo C1-C6 de cadena lineal o ramificada sustancialmente libres de estructuras de anillo y átomos de halo, y en donde las sales de las unidades repetitivas tipo G tienen cationes formadores de sales seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas y mezclas de los mismos,

15 el polímero aniónico no contiene más del 10 por ciento en moles de olefinas no carboxilato y/o éteres.

20 Se puede usar una amplia variedad de pesticidas en estos productos, tales como los seleccionados del grupo que consiste en herbicidas, insecticidas, fungicidas y nematocidas. El producto completo puede estar en forma sólida, líquida o en aerosol, y también puede incluir otro polímero que incluye unidades repetitivas maleico e itacónico. Los polímeros pueden estar en forma ácida, o como sales parciales o completas.

25 Más en general, la invención proporciona productos pesticidas que comprenden un pesticida y un polímero, siendo el polímero un polímero aniónico que comprende al menos cuatro unidades repetitivas diferentes distribuidas a lo largo de la cadena del polímero, las unidades repetitivas incluyen al menos una de una unidad repetitiva maleico, itacónico y sulfonato.

30 Las composiciones particularmente preferentes comprenden un polímero mezclado con glifosato y micronutrientes, el polímero es un polímero aniónico que comprende al menos cuatro unidades diferentes repetitivas distribuidas a lo largo de la cadena del polímero, las unidades repetitivas incluyen al menos una de una unidad repetitiva maleico, itacónico y sulfonato. De nuevo, los polímeros de estas composiciones pueden estar en combinación con otro polímero aniónico que incluye unidades repetitivas maleico e itacónico, y los micronutrientes pueden formar complejos con el polímero. Los polímeros pueden estar en forma ácida, o como sales parciales o completas.

35 Todos los productos pesticidas de la invención se pueden usar en métodos pesticidas que comprenden la etapa de aplicar los productos al suelo, superficies duras o las hojas de plantas.

40 Descripción detallada de las realizaciones preferentes

Los Polímeros

45 Los polímeros polianiónicos (a veces referidos en el presente documento como polímeros de "Clase I") son al menos tetrapolímeros, es decir, están compuestos de al menos cuatro unidades repetitivas diferentes seleccionadas individualmente e independientemente del grupo que consiste en unidades repetitivas tipo B, tipo C y tipo G, y mezclas de las mismas, descritas en detalle a continuación. Sin embargo, los polímeros comprenden polímeros que tienen más de cuatro unidades repetitivas distintas, seleccionándose las unidades repetitivas en exceso del grupo que consiste en unidades repetitivas tipo B, tipo C, y tipo G, y mezclas de las mismas, así como también otros monómeros o unidades repetitivas que no son unidades repetitivas tipo B, C, o G.

50 Los polímeros preferentes contienen al menos una unidad repetitiva de cada uno de los tipos B, C, y G, otra unidad repetitiva seleccionada del grupo que consiste en unidades repetitivas tipo B, tipo C, y tipo G, y opcionalmente otras unidades repetitivas no seleccionadas de las unidades repetitivas tipo B, tipo C, y tipo G. De manera particular los polímeros preferentes comprenden una única unidad repetitiva tipo B, una única unidad repetitiva tipo C y dos unidades repetitivas tipo G diferentes, o dos unidades repetitivas tipo B diferente, una única unidad repetitiva tipo C, y una o más unidades repetitivas tipo G diferentes.

60 Sin embargo, los polímeros preferentes contienen al menos el 90 por ciento en moles (más preferentemente al menos el 96 por ciento en moles) de unidades repetitivas seleccionadas del grupo que consiste en unidades repetitivas tipo B, C y G (es decir, los polímeros no deben contener más del 10 por ciento en moles (preferentemente no más del 4 por ciento en moles) de unidades repetitivas no seleccionadas de los tipos B, C y G). Los polímeros finales de mayor preferencia deben estar sustancialmente libres de grupos éster (es decir, no más del 5 por ciento en moles de grupos éster, más preferentemente no más del 1 por ciento en moles).

65 Los polímeros se pueden convertir en una amplia gama de sales, ya sea completamente saturadas (en donde todos los grupos aniónicos están emparejados con un catión adecuado, por ejemplo, un metal o una amina) o parcial (en donde no

5 todos los grupos aniónicos están emparejados), y se pueden hacer mediante el uso o de un solo catión (por ejemplo, sodio), o mediante el uso de cualquier número de cationes diferentes a cualquier nivel (por ejemplo, cationes de sodio y amonio mezclados). Los cationes metálicos pueden ser cationes simples tales como sodio o calcio, pero, además, se pueden usar cationes más complejos, tales como los cationes que contienen un átomo metálico y también otros átomos, por ejemplo, cationes vanadilo. Entre los cationes metálicos preferentes (para usarse solos o como sales mixtas) se encuentran los derivados de metales alcalinos, alcalinotérreos, y de transición. Los polímeros pueden estar, además, en forma de sales de amina parcial o completa (como se usa en la presente descripción, "aminas" se refiere a aminas primarias, secundarias o terciarias, monoaminas, diaminas, y triaminas, así como también, amoníaco, iones de amonio, aminas cuaternarias, iones de amonio cuaternario, alcanolaminas (por ejemplo, etanolamina, dietanolamina, y trietanolamina), y especies de tetraalquilamonio). La clase de aminas de mayor preferencia son las alquilaminas, donde el grupo(s) alquilo tienen de 1-30 átomos de carbono y tienen una configuración de cadena lineal o ramificada. Estas aminas deberían estar esencialmente libres de anillos aromáticos (no más del 5 por ciento en moles de anillos aromáticos, y más preferentemente no más del 1 por ciento en moles de los mismos). Una alquilamina particularmente adecuada es la isopropilamina.

15 El grado de sustitución del catión y la identidad del catión(s) pueden variar completamente independientemente uno del otro. Esta flexibilidad permite la producción de muchos polímeros salinos completos o parciales diferentes de propiedades deseadas. La solubilidad y otras propiedades de los polímeros se pueden modificar mediante una selección juiciosa de los tipos y cantidades de cationes formadores de sales. Por ejemplo, al aumentar el nivel de cationes divalentes (por ejemplo, Ca, Mg) y elevar el pH de las dispersiones acuosas de los polímeros por encima de pH 1, las sales poliméricas resultantes son especialmente útiles como películas y recubrimientos.

1. Unidades repetitivas tipo B

25 Las unidades repetitivas tipo B de acuerdo con la invención son unidades repetitivas de dicarboxilato derivadas de monómeros de ácido y/o anhídrido maleico, ácido y/o anhídrido fumárico, ácido y/o anhídrido mesacónico, ácido y/o anhídrido maleico sustituido, ácido y/o anhídrido fumárico sustituido, ácido y/o anhídrido mesacónico sustituido, mezclas de los anteriores, y cualquier isómero, ésteres, cloruros de ácido, y sales parciales o completas de cualquiera de los anteriores. Como se usa en el presente documento con respecto a las unidades repetitivas tipo B, la especie "sustituida" se refiere a sustituyentes alquilo (preferentemente grupos alquilo C1-C6 de cadena lineal o ramificada sustancialmente libres de estructuras de anillo) y sustituyentes halo (es decir, no más del 5 por ciento en moles o de las estructuras de anillo o sustituyentes halo, preferentemente no más del 1 por ciento en moles de cualquiera); los sustituyentes están normalmente unidos a uno de los carbonos de un doble enlace carbono-carbono del monómero(s) empleado(s). De manera similar, las "sales" de las unidades repetitivas tipo B se refieren a sales parciales o completas preparadas mediante el uso de cationes formadores de sales seleccionados del grupo que consiste en, aminas, y mezclas de los mismos. En formas preferentes, la cantidad total de unidades repetitivas tipo B en los polímeros de la invención debe oscilar de 1-70 por ciento en moles, más preferentemente de 20-65 por ciento en moles, y lo más preferentemente de 35-55 por ciento en moles, donde la cantidad total de todas las unidades repetitivas en el polímero se toma como 100 por ciento en moles.

40 El ácido maleico, el ácido metilmaleico, el anhídrido maleico, el anhídrido metilmaleico y el ácido mesacónico (ya sea solos o como diversas mezclas) son los monómeros de mayor preferencia para la generación de unidades repetitivas tipo B. Los expertos en la técnica apreciarán la utilidad de la conversión *in situ* de anhídridos de ácido a ácidos en un recipiente de reacción justo antes o incluso durante una reacción. Sin embargo, se entiende, además, que cuando los ésteres correspondientes (por ejemplo, los ésteres maleicos o citracónicos) se usan como monómeros durante la polimerización inicial, esto debe continuarse con la hidrólisis (ácida o básica) de los grupos éster colgantes para generar un polímero carboxilado final sustancialmente libre de grupos éster.

2. Unidades repetitivas tipo C

50 Las unidades repetitivas tipo C de acuerdo con la invención se derivan de monómeros de ácido y/o anhídrido itacónico, ácido y/o anhídrido itacónico sustituido, así como también de isómeros, ésteres, cloruros de ácido, y sales parciales o completas de cualquiera de los anteriores. Las unidades repetitivas tipo C están presentes en los polímeros preferentes de la invención a un nivel de 1-80 por ciento en moles, más preferentemente de 15-75 por ciento en moles, y lo más preferentemente de 20-55 por ciento en moles, donde la cantidad total de todos de las unidades repetitivas en el polímero se toma como 100 por ciento en moles.

60 El monómero de ácido itacónico usado para formar la unidad repetitiva tipo C tiene un grupo carboxilo, que no está unido directamente al doble enlace carbono-carbono insaturado usado en la polimerización del monómero. Por lo tanto, la unidad repetitiva tipo C preferente tiene un grupo carboxilo unido directamente a la cadena principal del polímero, y otro grupo carboxilo separado por un átomo de carbono de la cadena principal del polímero. Las definiciones y la discusión relacionadas a "sustituido", "sal", y cationes útiles formadores de sales (metales, aminas y mezclas de los mismos) con respecto a las unidades repetitivas tipo C, son las mismas descritas para las unidades repetitivas tipo B.

65 El ácido itacónico no sustituido y el anhídrido itacónico, ya sea solos o en diversas mezclas, son los monómeros de mayor preferencia para la generación de unidades repetitivas tipo C. De nuevo, si se usa anhídrido itacónico como un monómero

de partida, normalmente es útil para convertir el monómero de anhídrido itacónico a la forma ácida en un recipiente de reacción justo antes o incluso durante la reacción de polimerización. Cualquier grupo éster restante en el polímero normalmente se hidroliza, de manera que el polímero carboxilado final está sustancialmente libre de grupos éster.

5 3. Unidades repetitivas tipo G

Las unidades repetitivas tipo G según la invención se derivan de monómeros que tengan sulfonato sustituido o no sustituido que posean al menos un doble enlace carbono-carbono y al menos un grupo sulfonato, en ácido, sal parcial o completa, u otra forma, y que son sustancialmente libre de anillos aromáticos y grupos amida (es decir, no más del 5 por ciento en moles de o anillos aromáticos o grupos amida, preferentemente no más del 1 por ciento en moles de cualquiera). Las unidades repetitivas tipo G se seleccionan de manera preferente del grupo que consiste en alqueniilsulfonatos C1-C8 de cadena lineal o ramificada, formas sustituidas de los mismos, y cualquier isómero o sales de cualquiera de los anteriores; de manera preferente son los alqueniilsulfonatos especialmente seleccionados del grupo que consiste en ácidos o sales de vinilo, alilo, y metalilsulfónico. La cantidad total de unidades repetitivas tipo G en los polímeros de la invención debe oscilar de 0,1-65 por ciento en moles, más preferentemente de 1-35 por ciento en moles, y lo más preferentemente de 1-25 por ciento en moles, donde la cantidad total de todas las unidades repetitivas en el polímero se toman como 100 por ciento en moles. Las definiciones y la discusión relacionadas al "sustituido", "sal", y cationes formadores de sales útiles (metales, aminas y mezclas de los mismos) con respecto a las unidades repetitivas tipo G, son las mismas que descritas para las unidades repetitivas tipo B.

El ácido vinilsulfónico, el ácido alilsulfónico y el ácido metalilsulfónico, ya sea solos o en diversas mezclas, se consideran los monómeros de mayor preferencia para la generación de unidades repetitivas tipo G. Se encontró, además, que las sales de metales alcalinos de estos ácidos también son muy útiles como monómeros. Con respecto a esto, se descubrió inesperadamente que durante las reacciones de polimerización que producen los polímeros novedosos de la invención, la presencia de mezclas de sales de metales alcalinos de estos monómeros con las formas ácidas de los mismos no inhibe la terminación de la reacción de polimerización. Por la misma razón, las mezclas de los monómeros de ácido maleico, ácido itacónico, alilsulfonato sódico, y metalilsulfonato sódico no inhiben la reacción de polimerización.

30 Características Preferentes Adicionales de los Polímeros

Como se señaló anteriormente, la abundancia total de unidades repetitivas tipo B, C y G en los polímeros de la invención es preferentemente al menos el 90 por ciento en moles, más preferentemente al menos el 96 por ciento en moles, y lo más preferentemente los polímeros consisten esencialmente en o son 100 porcentaje molar de unidades repetitivas tipo B, C y G. Se entenderá que las cantidades e identidades relativas de las unidades repetitivas del polímero pueden variar, en dependencia de las propiedades específicas deseadas en los polímeros resultantes. Además, es preferente que los polímeros de la invención contengan no más del 10 por ciento en moles (más preferentemente no más del 5 por ciento en moles) de cualquiera de (i) unidades repetitivas de olefina no carboxilato, (ii) unidades repetitivas de éter, (iii) unidades repetitivas de éster, (iv) unidades repetitivas monocarboxílicas no sulfonadas y (v) unidades repetitivas que contienen amida. "No carboxilato" y "no sulfonado" se refiere a unidades repetitivas que esencialmente no tienen grupos carboxilatos o grupos sulfonatos en las unidades repetitivas correspondientes. Ventajosamente, la relación molar de las unidades repetitivas tipo B y tipo C en combinación con las unidades repetitivas tipo G (es decir, la relación molar de (B + C)/G) debe ser de 0,5 - 20:1, más preferentemente de 2:1 - 20:1, y aún más preferentemente de 2,5:1 - 10:1. Aún más, los polímeros deben ser esencialmente libres (por ejemplo, menor de aproximadamente el 1 por ciento en moles) de unidades repetitivas que contienen óxido de alquileo o alquiloilato (por ejemplo, óxido de etileno), y más deseado que sean completamente libres de los mismos.

Los polímeros preferentes tienen las unidades repetitivas de los mismos ubicadas aleatoriamente a lo largo de la cadena de polímero sin ninguna secuencia ordenada de unidades repetitivas. Por lo tanto, los polímeros de este documento no se alternan, por ejemplo, con diferentes unidades repetitivas en una secuencia definida a lo largo de la cadena del polímero.

También se ha determinado que los polímeros preferentes deben tener un porcentaje muy alto de las unidades repetitivas de los mismos que tengan al menos un grupo aniónico, por ejemplo, al menos el 80 por ciento en moles, más preferentemente al menos el 90 por ciento en moles, aún más preferentemente al menos el 95 por ciento en moles, y lo más preferentemente esencialmente todas las unidades repetitivas contienen al menos un grupo aniónico. Se apreciará que las unidades repetitivas B y C tienen dos grupos aniónicos por unidad repetitiva, mientras que las unidades repetitivas de sulfonato preferentes tienen un grupo aniónico por la unidad repetitiva.

Para una diversidad de aplicaciones, son preferentes determinadas composiciones de tetrapolímeros, es decir, un intervalo preferente de composición de la cadena principal de polímero (en porcentaje en moles, mediante el uso de los nombres de monómero parental de las unidades repetitivas correspondientes) es: ácido maleico al 35-50 %; ácido itacónico al 20-55 %; ácido metalilsulfónico al 1-25 %; y ácido alilsulfónico sulfónico al 1-20 %, donde la cantidad total de todas las unidades repetitivas en el polímero se toma como 100 por ciento en moles. Se encontró, además, que incluso pequeñas cantidades de unidades repetitivas, que no son unidades repetitivas B ni C, pueden impactar significativamente las propiedades de los polímeros finales, en comparación con los polímeros BC anteriores. Por lo tanto, incluso el 1 por

ciento en moles de cada una de las 2 unidades repetitivas G diferentes puede resultar en un tetrapolímero que exhibe comportamientos drásticamente diferentes, en comparación con los polímeros BC.

5 Además, el peso molecular de los polímeros es altamente variable, lo que nuevamente depende principalmente de las propiedades deseadas. Generalmente, la distribución de peso molecular para los polímeros de acuerdo con la invención se mide de manera conveniente mediante la cromatografía de exclusión por tamaño. En términos generales, el peso molecular de los polímeros oscila desde 800-50 000, y más preferentemente de 1000-5000. Para algunas aplicaciones, es ventajoso que al menos el 90 % del polímero terminado sea igual o superior a un peso molecular de 1000 medido por cromatografía de exclusión por tamaño en solución de nitrato de sodio 0,1 M mediante detección del índice de refracción a 35 °C usando patrones de polietilenglicol. Por supuesto, además también se pueden emplear otras técnicas para tal medición.

15 Los polímeros se pueden mezclar o formar complejos con iones metálicos o no metálicos, y especialmente aquellos seleccionados del grupo de cationes simples tales como las aminas, metales alcalinos, Fe, Mn, Mg, Zn, Cu, Ni, Co, Mo, V, Cr, Si, B, Ca y compuestos que contienen estos cationes, por ejemplo, ácido bórico, boratos, molibdatos, cationes más complejos tales como iones de vanadilo $[VO]^{2+}$, y otros iones complejos que contienen vanadio, y mezclas de cualquiera de los anteriores.

20 Los polímeros también se pueden usar en formulaciones que contienen una amplia variedad de otros ingredientes, que incluyen alcoholes, dioles, polioles, ácidos orgánicos, alcoholes polivinílicos, colorantes, plásticos y mezclas de los mismos.

Síntesis de los polímeros

25 Prácticamente cualquier método convencional de polimerización por radicales libres puede ser adecuado para la síntesis de los polímeros. Sin embargo, se puede usar una síntesis preferente, que es aplicable no solo para la producción de los polímeros utilizados en la invención, sino también para la síntesis de polímeros que contienen unidades repetitivas de dicarboxilato y unidades repetitivas de sulfonato y que contienen preferentemente al menos un doble enlace carbono-carbono. Tales tipos de polímeros se describen en las patentes de los Estados Unidos núms. 5,536,311 y 5,210,163.

30 En términos generales, los métodos de síntesis comprenden realizar una reacción de polimerización por radicales libres entre unidades repetitivas de dicarboxilato y de sulfonato en presencia de peróxido de hidrógeno y especies que contienen vanadio para lograr una conversión a polímero en exceso del 90 %, y con mayor preferencia en exceso del 98 %, por mol. Esto es que, se crea una dispersión de dicarboxilato y los monómeros sulfonados y se adicionan iniciadores de radicales libres seguido de permitir que los monómeros se polimericen.

35 Por supuesto, las unidades repetitivas preferentes de dicarboxilato y sulfonato son las descritas anteriormente como unidades repetitivas B, C, y G. Además, se encontró que los polímeros adecuados se pueden sintetizar teniendo cantidades relativamente bajas de unidades repetitivas tipo B de maleico, sin crear un exceso de monómeros sin reaccionar. El documento de patente de Estados Unidos núm. 5,135,677 describe la síntesis de polímeros que contienen ácido maleico y otras unidades de repetitivas solubles en agua. El documento de patente '677 enseña que la cantidad de unidades repetitivas maleico es de al menos el 50 por ciento en peso, con mayor preferencia al menos el 75 por ciento en peso, y que, si se emplean cantidades más pequeñas de unidades repetitivas maleico, se crean grandes cantidades de monómeros residuales y los polímeros resultantes son pobres en biodegradabilidad. Sin embargo, se encontró que mediante la selección juiciosa de las unidades repetitivas B, C, y G de la invención, se logra una polimerización esencialmente completa incluso con unidades repetitivas tipo B de maleico por debajo del 50 por ciento en moles de la mezcla de reacción, como se señaló anteriormente.

50 Preferentemente, el peróxido de hidrógeno es el único iniciador utilizado en la reacción, pero, en cualquier caso, es ventajoso llevar a cabo la reacción en ausencia de cualquier cantidad sustancial de otros iniciadores (es decir, el peso total de las moléculas iniciadoras utilizadas debería ser del 95 % en peso de peróxido de hidrógeno, más preferentemente 98 % en peso, y lo más preferentemente 100 % en peso del mismo). Se pueden emplear diversas fuentes de vanadio, siendo preferentes los oxisulfatos de vanadio.

55 Se ha descubierto que es más ventajoso realizar estas reacciones de polimerización en dispersiones sustancialmente acuosas (por ejemplo, los dispersantes son al menos 95 % en peso de agua, más preferentemente al menos 98 % en peso de agua, y lo más preferentemente 100 % en peso de agua). Además, las dispersiones acuosas pueden contener monómero(s) adicional(es), pero solo en menor medida.

60 Se encontró, además, que las reacciones de polimerización preferente se pueden realizar sin el uso de atmósferas inertes, por ejemplo, en un entorno de aire exterior. Como es bien conocido en la técnica, las reacciones de polimerización por radicales libres en dispersiones se realizan normalmente de una manera que excluye la presencia significativa de oxígeno. Como resultado, estas técnicas anteriores implican etapas tan necesarias y laboriosas como la desgasificación, la cobertura de gas inerte del contenido del reactor, los tratamientos de los monómeros para evitar la presencia de aire. Estos expedientes anteriores aumentan el costo y la complejidad de las polimerizaciones, y pueden presentar riesgos de

seguridad. Sin embargo, en las polimerizaciones de los polímeros de la presente invención, requieren gases no inertes u otras etapas relacionadas, aunque se pueden emplear si es adecuado.

5 Una realización preferente comprende la creación de dispersiones acuosas altamente concentradas de partículas de monómero sólido (incluidas dispersiones saturadas que contienen monómeros no disueltos) a una temperatura de 50-125 °C, más preferentemente de 75-110 °C, y la adición de oxisulfato de vanadio para dar una concentración de vanadio en la dispersión de 1-1000 ppm, y más preferentemente de 5-500 ppm (base de metales). Esto es seguido por la adición de peróxido de hidrógeno durante un período de 30 minutos - 24 horas (más preferentemente de 1-5 horas) en una cantidad efectiva para lograr la polimerización. Este proceso se realiza comúnmente en un reactor de tanque agitado equipado con instalaciones para controlar la temperatura y la composición, pero puede emplearse cualquier equipo adecuado usado para la polimerización.

15 Otra realización altamente preferente y eficiente implica cargar un reactor de tanque agitado con agua, seguido de calentamiento y la adición de monómeros para dar una dispersión que tiene de 40-75 % p/p de concentración de sólidos. Cuando se emplean monómeros maleico y/o itacónico, estos se pueden derivar ya sea de los monómeros de los ácidos correspondientes, o de la conversión *in situ* de los anhídridos a ácido en el agua. Los monómeros carboxilatos y sulfonados son preferentes en su forma ácida y/o anhídrida, aunque también se pueden usar sales. Sorprendentemente, se encontró que la disolución incompleta del monómero no es severamente perjudicial para la polimerización; de hecho, la fracción de monómeros inicialmente no disuelta se disolverá en algún momento después de que se haya iniciado la polimerización.

20 Después del calentamiento inicial y de la introducción de monómeros, el contenido del reactor se mantiene a una temperatura entre 80-125 °C, con la posterior adición de oxisulfato de vanadio. Hasta este punto en el protocolo de reacción, el orden de adición de los materiales no es crítico. Después de la introducción de oxisulfato de vanadio, se adiciona una solución de peróxido de hidrógeno en el tiempo hasta que sustancialmente todos los monómeros se convierten en polímero. La adición de peróxido puede realizarse a una velocidad constante, una velocidad variable, y con o sin pausas, a una temperatura fija o variable. La concentración de la solución de peróxido usada no es altamente crítica, aunque la concentración en el extremo inferior no debe diluir el contenido del reactor hasta el punto donde la reacción se vuelve excesivamente lenta o prácticamente no se diluye. En el extremo superior, la concentración no debe causar dificultades para realizar la polimerización de forma segura en el equipo que se usa.

30 Después de completar la polimerización, los cationes presentes se pueden dejar como están, o se pueden adicionar cationes adicionales. Por ejemplo, el contenido del reactor puede ser neutralizado a un pH más alto mediante la adición de diversos cationes de metales alcalinos o alcalinotérreos, amoniaco, aminas, o cualquier otra fuente de cationes adecuada, proporcionan de esta manera, si se desea, diversas sales mezcladas del polímero.

35 Preferentemente, las reacciones de polimerización se realizan para excluir cantidades sustanciales de especies de hierro disuelto (es decir, más del 5 % en peso de tales especies, y con mayor preferencia sustancialmente menos, en el orden por debajo de 5 ppm, y con la máxima ventaja por debajo de 1 ppm). Esto es distinto a determinadas técnicas anteriores que requieren la presencia de materiales que contienen hierro. No obstante, es aceptable llevar a cabo la polimerización en reactores de acero inoxidable 304 o 316. Además, es preferente excluir de la reacción de polimerización cualquier cantidad significativa (no más del 5 % en peso) de las sales de sulfato de amonio, amina, metales alcalinos y alcalinotérreos, así como también sus precursores y sales relacionadas que contienen azufre, tales como bisulfitos, sulfitos, y metabisulfitos. Se encontró que el uso de estos compuestos relacionados con el sulfato deja una cantidad relativamente alta de sulfatos en los polímeros finales, que deben separarse o dejarse como un contaminante del producto.

45 Las altas eficiencias de polimerización de las síntesis preferentes resultan del uso de agua como un solvente y sin necesidad de otros solventes, la eliminación de otros iniciadores (por ejemplo, azo, hidroperóxido, persulfato, peróxidos orgánicos) ingredientes de hierro y sulfato, la falta de bucles de reciclaje, de manera que sustancialmente todos los monómeros se convierten en los polímeros finales en un solo reactor. A esto se añade el hecho de que los polímeros se forman primero y posteriormente, si se desea, se pueden crear sales parciales o completas. Los factores importantes son la presencia simultánea del solvente acuoso, el iniciador de peróxido, el compuesto de vanadio, y los monómeros proporcionados en los momentos apropiados y a temperaturas útiles. Esto puede organizarse en cualquier equipo y de cualquier manera conocida en la técnica, es decir, la manera en la que se organiza esto no es crítico. Por ejemplo, una determinada proporción de los monómeros puede estar en solución de agua en un recipiente de reacción, mientras se 50 adicionan monómeros adicionales y el peróxido al recipiente a medida que la reacción avanza en presencia de niveles apropiados de compuesto de vanadio.

Ejemplos

60 Los siguientes Ejemplos 1-4 describen técnicas de síntesis preferentes para preparar polímeros; sin embargo, debe entenderse que estos ejemplos se proporcionan solo a modo de ilustración.

Ejemplo 1 - Síntesis Ejemplar

65 Aparato:

Se usa un reactor cilíndrico, capaz de ser calentado y enfriado, y equipado con agitador mecánico eficiente, condensador, salida de gas (abierto a la atmósfera), puerto de carga de sólidos, puerto de carga de líquidos, termómetro y tubo de alimentación de peróxido.

5 Procedimiento: se carga agua en el reactor, se inicia la agitación junto acompañado de calentamiento a una temperatura diana de 95 °C. Durante esta fase, se adicionan ácido itacónico, metalilsulfonato de sodio, alilsulfonato de sodio, y anhídrido maleico para hacer una dispersión de sólidos al 50 % p/p con las siguientes fracciones molares de monómero:

10 maleico: 45 %

itacónico: 35 %

metalilsulfonato: 15 %

15 alilsulfonato: 5 %

20 Cuando la temperatura del reactor alcanza 95°C, se adiciona oxisulfato de vanadio para dar una concentración de metal de vanadio de 25 ppm en peso. Después de disolver completamente la sal de vanadio, se adiciona peróxido de hidrógeno (como al 50 % p/p de la dispersión) continuamente durante 3 horas, mediante el uso del tubo de alimentación. La cantidad total de peróxido de hidrógeno añadido es 5 % del peso de la dispersión en el reactor antes de la adición de peróxido. Después de completada la adición de peróxido, el reactor se mantiene a 95 °C durante dos horas, seguido de enfriamiento a temperatura ambiente.

25 Se encuentra que la dispersión polimérica resultante tiene menos del 2 % p/p del total de los monómeros residuales según se determina mediante análisis cromatográfico.

Ejemplo 2 - Síntesis Ejemplar

30 Aparato:

Igual que en el Ejemplo 1

35 Procedimiento: se carga agua en el reactor, se inicia la agitación acompañado de calentamiento a una temperatura diana de 100 °C. Durante esta fase, se añaden ácido itacónico, metalilsulfonato de sodio, alilsulfonato de sodio, y anhídrido maleico para hacer una dispersión de sólidos al 70 % p/p con las siguientes fracciones molares de monómero:

40 maleico: 45 %

itacónico: 50 %

metalilsulfonato: 4 %

alilsulfonato: 1 %

45 Cuando la temperatura del reactor alcanza 100 °C, se adiciona oxisulfato de vanadio para dar una concentración de metal de vanadio de 25 ppm en peso. Después de disolver completamente la sal de vanadio, se adiciona peróxido de hidrógeno (como al 50 % p/p de la dispersión) continuamente durante 3 horas, mediante el uso del tubo de alimentación. La cantidad total de peróxido de hidrógeno añadido es del 7,5 % del peso de la dispersión en el reactor antes de la adición de peróxido. Una vez completada la adición de peróxido, el reactor se mantiene a 100 °C durante dos horas, seguido de enfriamiento a temperatura ambiente.

50 Se encuentra que la dispersión polimérica resultante tiene menos del 1 % p/p del total de los monómeros residuales según se determina mediante análisis cromatográfico.

55 Ejemplo 3 - Síntesis ejemplar

60 Se prepara una dispersión de sal de terpolímero que contiene el 70 % en peso de los sólidos poliméricos en agua, mediante el uso de un reactor cilíndrico capaz de ser calentado y enfriado, y equipado con un agitador mecánico eficiente, un condensador, una salida de gas abierta a la atmósfera, puertos respectivos para cargar líquidos y sólidos en el reactor, un termómetro y un tubo de alimentación de peróxido.

65 Se carga agua (300 g) en el reactor con agitación y calentamiento a una temperatura diana de 95 °C. Durante el calentamiento, se adicionan ácido itacónico, metilsulfonato de sodio y anhídrido maleico para hacer una dispersión de sólidos al 75 % p/p con las siguientes fracciones molares del monómero: anhídrido maleico – 20 %; ácido itacónico – 60 %; sal de sodio de metilsulfonato – 20 %. Cuando los monómeros se adicionan inicialmente, están en suspensión en el agua. A medida que la temperatura aumenta, los monómeros se disuelven más completamente antes de que se inicie la

polimerización, y el anhídrido maleico se hidroliza a ácido maleico. Cuando la temperatura del reactor alcanza 95 °C, se adiciona oxisulfato de vanadio para producir una concentración de metal de vanadio de 50 ppm en peso del contenido del reactor en el momento de la adición de la sal de vanadio. Después de disolver completamente la sal de vanadio, se adiciona peróxido de hidrógeno, como un 50 % p/p de la dispersión en agua, continuamente durante dos horas. En el momento de la adición de peróxido de hidrógeno, no todos los monómeros se disuelven por completo, logrando lo que a veces se denomina "polimerización en suspensión"; los monómeros inicialmente no disueltos se disuelven posteriormente durante el curso de la reacción. La cantidad total de peróxido de hidrógeno adicionado equivale al 5 % del peso de la dispersión en el reactor antes de la adición del peróxido.

Después de completar la adición de peróxido, la mezcla de reacción se mantiene a 95 °C durante dos horas y después se deja enfriar a temperatura ambiente. La dispersión de polímero resultante tiene un pH ligeramente inferior a 1,0 y es una sal parcial de sodio debido al catión de sodio en los monómeros de sulfonato. Se encuentra que la dispersión tiene un contenido de monómero de menos del 2 % p/p, calculado como una fracción de los sólidos totales en la mezcla de reacción, según se determina mediante análisis cromatográfico. En consecuencia, más del 98 % p/p de los monómeros adicionados inicialmente se convierten en polímero.

Ejemplo 4 - Preparación de Sales Parciales de Tetrapolímero

Se prepara una dispersión de sal parcial sódica de tetrapolímero que contiene el 40 % en peso de sólidos poliméricos en agua mediante la síntesis de polimerización por radicales libres preferente, usando una mezcla de reacción de monómero acuoso que tiene el 45 por ciento en moles de anhídrido maleico, el 35 por ciento en moles de ácido itacónico, el 15 por ciento en moles de sal de sodio de metilsulfonato y el 5 por ciento en moles de alilsulfonato. La dispersión final de tetrapolímero tiene un pH ligeramente inferior a 1,0 y es una sal parcial de sodio debido al catión de sodio en los monómeros de sulfonato. Al menos aproximadamente el 90 % de los monómeros se polimerizan en la reacción.

Esta sal parcial de sodio de tetrapolímero se usa para crear una serie de sales parciales al 40 % de sólidos en agua. En cada caso, aparte del sodio presente en la mezcla de tetrapolímeros, se adicionan bases apropiadas o precursores de bases (por ejemplo, carbonatos) o mezclas de los mismos al tetrapolímero acuoso a temperatura ambiente para generar las sales correspondientes. En todos los casos, excepto para la sal A más abajo, el sodio resultante *in situ* de la síntesis es la fuente primaria de sodio usada en las conversiones; en la sal A, la mayor parte del sodio proviene del uso de NaOH. Específicamente, los siguientes reactivos básicos se emplean con cantidades del tetrapolímero para dar las siguientes sales:

Sal A - hidróxido de sodio, pH 7.

Sal B: hidróxido de amonio y una pequeña cantidad de hidróxido de sodio, pH 2.

Sal C - carbonato de calcio y una pequeña cantidad de hidróxido de sodio, pH 1,5.

Sal D - carbonato de calcio y una pequeña cantidad de hidróxido de sodio, pH 3,5.

Sal E - isopropilamina, pH 4,8.

Sal F - trietanolamina, pH 7.

Sal G: carbonato de zinc, carbonato de manganeso, carbonato básico cúprico, e hidróxido de sodio, pH 6 (contenido de Zn 2 % en peso, contenido de Mn 1 % en peso, contenido de Cu 250 ppm).

Sal H - carbonato de zinc, pH 3 (contenido de Zn 5 % en peso).

Sal I - carbonato de manganeso, pH 4 (contenido de Mn 5 % en peso).

Mezclas de los Polímeros de la Invención con Otros Polímeros

Los polímeros de este documento pueden ser parte de mezclas o fracciones de polímeros, que incluyen otros tipos de polímeros, especialmente polímeros de dicarboxilato, y particularmente aquellos que contienen unidades repetitivas maleico e itacónico. Estas formulaciones de polímeros mezclados se pueden usar en todos los contextos descritos a continuación.

Los tipos preferentes de diferentes polímeros útiles en los productos poliméricos mezclados se refieren a los polímeros de "Clase IA" y "Clase II".

Polímeros de Clase IA

Los polímeros de Clase IA contienen ambos grupos funcionales carboxilato y sulfonato, pero no son los polímeros de orden tetra y superior de Clase I. Por ejemplo, los terpolímeros de unidades repetitivas maleico, itacónico y alilsulfónico,

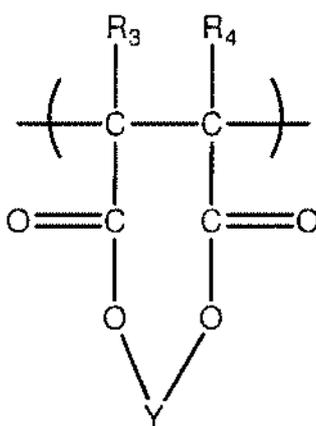
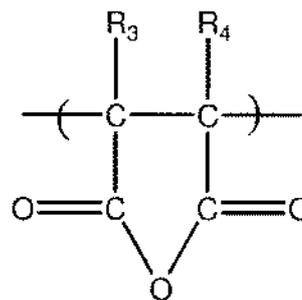
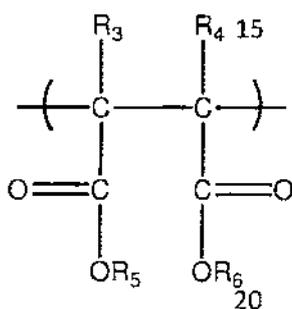
que son conocidas *per se* en la técnica anterior, funcionarán como el componente polimérico polianiónico de las composiciones de la invención. Los polímeros de Clase IA son normalmente homopolímeros, copolímeros, y terpolímeros, que incluyen ventajosamente unidades repetitivas individualmente e independientemente seleccionadas del grupo que consiste en unidades repetitivas tipo B, tipo C, y tipo G, sin la necesidad de cualquiera de las unidades repetitivas adicionales. Estos polímeros se pueden sintetizar de cualquier manera conocida, y además se pueden producir mediante el uso de la síntesis de polímeros de Clase I descrita anteriormente.

Los polímeros de Clase IA tienen, preferentemente, los mismos intervalos de peso molecular y los otros parámetros específicos (por ejemplo, pH y carga de sólidos del polímero) descritos anteriormente en relación con los polímeros de Clase I, y se pueden convertir en sales parciales o completas mediante el uso de las mismas técnicas descritas con referencia a los polímeros de Clase I. Los polímeros de Clase IA se sintetizan más ventajosamente mediante el uso de las técnicas descritas anteriormente en relación con los polímeros de clase I.

Polímeros de Clase II

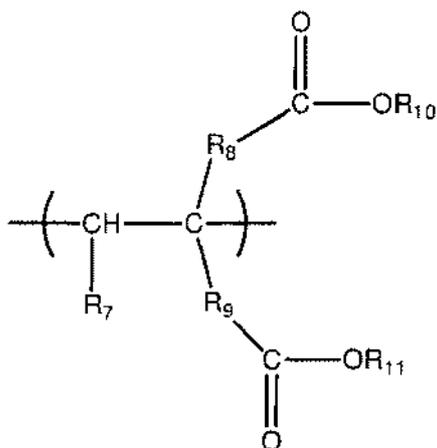
En términos generales, los polímeros polianiónicos de esta clase son del tipo descrito en el documento de patente de los Estados Unidos Núm. 8,043,995. Los polímeros incluyen unidades repetitivas derivadas de al menos dos monómeros diferentes individualmente y respectivamente tomados del grupo que consiste en lo que han sido denominados para facilitar la referencia como monómeros B' y C'; alternativamente, los polímeros se pueden formar como homopolímeros o copolímeros a partir de monómeros C' recurrentes. Las unidades repetitivas se pueden sustituir aleatoriamente a lo largo de las cadenas de polímero.

En detalle, la unidad repetitiva B' es de la fórmula general



y la unidad repetitiva C' es de la fórmula general

5

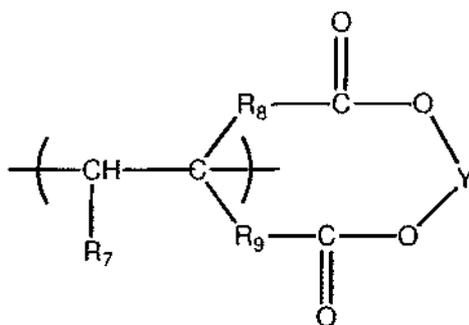


10

15

20

25

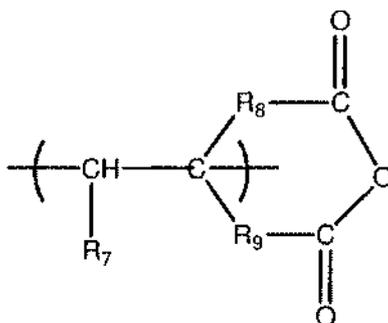


30

35

40

45



en donde cada R_7 se selecciona individualmente y respectivamente del grupo que consiste en H, OH, grupos arilo o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ de cadena lineal, ramificada y cíclica, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ de cadena lineal, ramificada y cíclica, o aril formato (C_0), acetato (C_1), propionato (C_2), butirato (C_3), etcétera, hasta C_{30} en base a grupos ésteres, grupos $\text{R}'\text{CO}_2$, grupos OR' y grupos COOX , en donde R' se selecciona del grupo que consiste en grupos arilo o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ de cadena lineal, ramificada y cíclica y X se selecciona del grupo que consiste en H, metales alcalinos, NH_4 y grupos alquilamonio $\text{C}_1\text{-C}_4$, R_3 y R_4 se seleccionan individualmente y respectivamente del grupo que consiste en H, grupos arilo o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ de cadena lineal, ramificada y cíclica, R_5 , R_6 , R_{10} y R_{11} se seleccionan individualmente y respectivamente del grupo que consiste en H, metales alcalinos, NH_4 y grupos alquilamonio $\text{C}_1\text{-C}_4$, Y se selecciona del grupo que consiste en Fe, Mn, Mg, Zn, Cu, Ni, Co, Mo, V, W, los metales alcalino térreos, cationes poliatómicos que contienen cualquiera de los anteriores (por ejemplo, VO^{+2}), aminas, y mezclas de los mismos; y R_8 y R_9 se seleccionan, individualmente y respectivamente, del grupo que consiste en nada (es decir, los grupos no existen), CH_2 , C_2H_4 , y C_3H_6 .

Como puede apreciarse, los polímeros de Clase II, típicamente, tienen diferentes tipos y secuencias de unidades repetitivas. Por ejemplo, un polímero de Clase II que comprende unidades repetitivas B' y C' puede incluir todas las tres formas de unidades repetitivas B' y todas las tres formas de las unidades repetitivas C' . Sin embargo, por razones de costo y facilidad de síntesis, los polímeros de Clase II más útiles se hacen de unidades repetitivas B' y C' . En el caso de los polímeros de Clase II hechos principalmente por unidades repetitivas B' y C' , R_5 , R_6 , R_{10} , y R_{11} se seleccionan individualmente y respectivamente del grupo que consiste en H, los metales alcalinos, NH_4 , y los grupos alquilo amonio

C₁-C₄. Este polímero particular de Clase II a veces se refiere a un copolímero de ácido butanodioico metilen-succínico y puede incluir diversas sales y derivados de los mismos.

Los polímeros de Clase II pueden tener un amplio intervalo de concentraciones de unidades repetitivas en el polímero. Por ejemplo, los polímeros de Clase II que tienen relaciones variables de B':C' (por ejemplo, 10:90, 60:40, 50:50 e incluso 0: 100) están contemplados y abarcados por la presente invención. Estos polímeros se producirían mediante la variación de las cantidades de monómero en la mezcla de reacción a partir de la cual, finalmente, se produce el producto final y las unidades repetitivas tipo B' y C' se pueden disponer en la cadena principal del polímero en orden aleatorio o en un patrón alternante.

Los polímeros de Clase II pueden tener una amplia diversidad de pesos moleculares, que oscilan, por ejemplo, de 500-5 000 000, en dependencia, principalmente, del uso final adecuado. Además, n puede oscilar de 1-10 000 y más preferentemente de aproximadamente 1-5000.

Los polímeros de Clase II preferentes se sintetizan usualmente mediante el uso de monómeros de ácido dicarboxílico, así como también de precursores y derivados de los mismos. Por ejemplo, se contemplan polímeros que contienen unidades repetitivas de ácido mono y dicarboxílico con unidades repetitivas de éster vinílico y unidades repetitivas de alcohol vinílico; sin embargo, son preferentes los polímeros compuestos principalmente por unidades repetitivas de ácido dicarboxílico (por ejemplo, al menos el 85 %, y más preferentemente al menos el 93 %, de las unidades repetitivas son de este tipo). Los polímeros de Clase II pueden formar complejos fácilmente con cationes formadores de sales mediante el uso de métodos y reactivos convencionales.

Síntesis de los Polímeros de Clase II

En general, los polímeros de Clase II se hacen mediante polimerización por radicales libres que sirve para convertir los monómeros seleccionados en los polímeros con unidades repetitivas deseadas. Estos polímeros se pueden modificar adicionalmente para impartir estructuras y/o propiedades particulares. Se pueden usar una diversidad de técnicas para generar radicales libres, como la adición de peróxidos, hidroperóxidos, iniciadores azo, persulfatos, percarbonatos, per-ácido, complejos de transferencia de carga, irradiación (por ejemplo, UV, haz de electrones, rayos X, radiación gamma y otros tipos de radiación ionizante), y combinaciones de estas técnicas. Por supuesto, una amplia diversidad de métodos y técnicas son bien conocidas en la técnica de la química de polímeros para iniciar las polimerizaciones de radicales libres. Los enumerados en el presente documento son solo algunos de los métodos y técnicas más frecuentemente usados. Es probable que cualquier técnica adecuada para realizar la polimerización por radicales libres sea útil para los fines de la práctica de la presente invención.

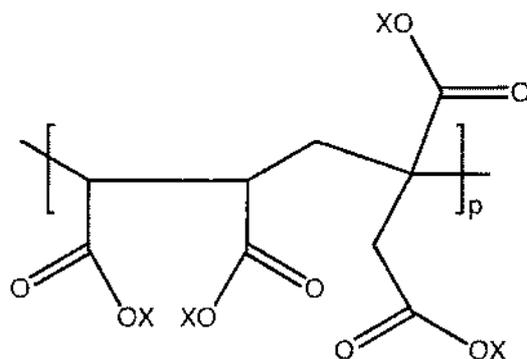
Las reacciones de polimerización se realizan en un sistema compatible de solvente, específicamente un sistema que no interfiere indebidamente con la polimerización deseada, usando esencialmente, cualquier concentración del monómero deseado. Se pueden emplear numerosos sistemas de solventes acuosos o no acuosos adecuados, tales como cetonas, alcoholes, ésteres, éteres, solventes aromáticos, agua y mezclas de los mismos. El agua sola y las cetonas y alcoholes inferiores (C₁-C₄) son especialmente preferentes, y si se desea, estos se pueden mezclar con agua. En algunos casos, las reacciones de polimerización se realizan con la exclusión sustancial de oxígeno, y más generalmente bajo un gas inerte tal como nitrógeno o argón. No existe una crítica particular en el tipo de equipo usado en la síntesis de los polímeros, es decir, se pueden emplear reactores de tanque agitado, reactores de tanque agitado continuo, reactores de flujo de enchufe, reactores de tubo y cualquier combinación de los anteriores dispuestos en serie. Una amplia gama de disposiciones de reacciones adecuadas es bien conocida en la técnica de la polimerización.

En general, la etapa de polimerización inicial se realiza a una temperatura desde 0 °C hasta 120 °C (con mayor preferencia desde 30 °C hasta 95 °C durante un período desde 0,25 horas hasta 24 horas e incluso con mayor preferencia desde 0,25 horas hasta 5 horas). Usualmente, la reacción se realiza con agitación continua.

Después de completar la reacción de polimerización, los polímeros de Clase II se pueden convertir en sales parciales o saturadas usando técnicas y reactivos convencionales.

Polímeros Preferentes de Clase II Maleico-Itacónico

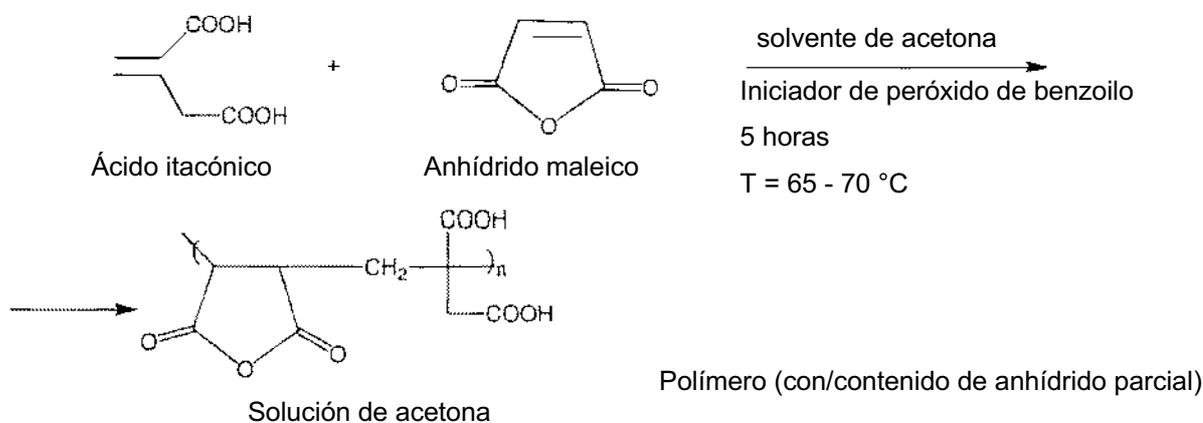
Los polímeros Clase II de mayor preferencia están compuestos de unidades repetitivas B' y C' maleico e itacónico y tienen la fórmula generalizada



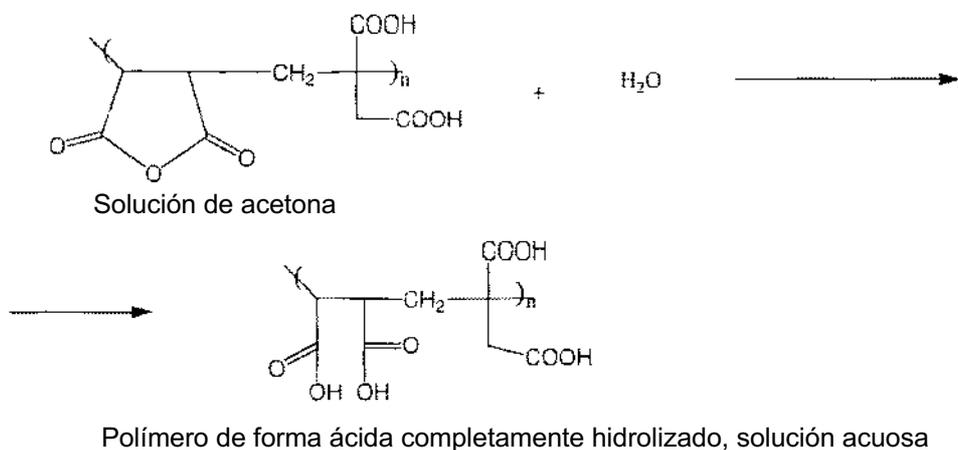
donde X es o H u otro catión formador de sal, en dependencia del nivel de formación de sal.

En un ejemplo específico de la síntesis de un polímero de clase II maleico-itaconico, la acetona (803 g), el anhídrido maleico (140 g), el ácido itacónico (185 g) y el peróxido de benzoilo (11 g) se agitaron juntos bajo gas inerte en un reactor. El reactor provisto incluía un reactor de vidrio con camisa cilíndrica de tamaño adecuado con agitador mecánico, un dispositivo de medición de temperatura del contenido en contacto con el contenido del reactor, una entrada de gas inerte, y un condensador de reflujo extraíble. Esta mezcla se calentó mediante la circulación de aceite calentado en la camisa del reactor y se agitó vigorosamente a una temperatura interna de 65-70 °C. Esta reacción se llevó a cabo durante un periodo de 5 horas. En este punto, los contenidos del recipiente de reacción se vertieron en 300 g de agua con mezcla vigorosa. Esto proporcionó una solución clara. La solución se sometió a destilación a presión reducida para eliminar el exceso de solvente y agua. Después de eliminar el solvente suficiente y el agua, el producto sólido de la reacción precipita de la solución concentrada, y se recupera. Los sólidos se secaron posteriormente *in vacuo*. Una representación esquemática de esta reacción se muestra más abajo.

Etapa 1



Etapa 2



Usos Preferentes de los Polímeros de la Invención

Los polímeros (clase I) ya sea solos, como parte de un producto polimérico mixto, y/o con otros ingredientes, se pueden usar en una variedad de contextos, algunos de los cuales se describen a continuación. Todas las descripciones anteriores relacionadas con los polímeros de Clase I, IA, y II son aplicables a cada uno de los usos descritos más abajo, es decir, la totalidad de las descripciones de los polímeros anteriores deben considerarse como incorporadas mediante la referencia en cada una de las siguientes categorías de uso. Asimismo, cualquier definición establecida en las categorías de uso se considerará aplicable a todas esas categorías.

1. Activos Agrícolas

Los polímeros de Clase I de este documento (con o sin iones formando complejos) se pueden usar directamente como activos agrícolas. Por ejemplo, estos polímeros se pueden dispersar en un medio acuoso líquido y aplicarse foliarmente a las hojas de las plantas o aplicarse a la tierra adyacente a las plantas en crecimiento. Se ha encontrado que los polímeros aumentan la absorción por parte de la planta tanto de los nutrientes metálicos transportados por polímeros como de los nutrientes ambientales no poliméricos que se encuentran en el suelo adyacente. En estos usos, se emplean cantidades efectivas de las composiciones que comprenden los polímeros definidos anteriormente, ya sea en dispersiones líquidas o en forma granular seca. Por lo tanto, la aplicación de polímero solo resulta en características mejoradas de crecimiento de la planta, presumiblemente porque aumenta la disponibilidad de nutrientes ambientales de forma natural. Típicamente, los polímeros se aplican a un nivel desde 0,0004536 hasta 45,36 kg (0,001 a 100 lbs.) de polímero por 0,41 ha (acre) de tierra o plantas en crecimiento, y más preferentemente desde 0,002268 hasta 22,68 kg (0,005 a 50 lbs.) de polímero por 0,41 ha (acre), y aún más preferentemente desde 0,004536 hasta 0,91 kg (0,01 a 2 libras).

2. Adyuvantes de pesticidas

Los polímeros de Clase I se pueden usar para mejorar la efectividad de un amplio espectro de pesticidas. Como se usa en el presente documento, "pesticida" se refiere a cualquier agente con actividad pesticida (por ejemplo, herbicidas, insecticidas, fungicidas, y nematocidas) y se selecciona, preferentemente, del grupo que consiste en insecticidas, herbicidas, y mezclas de estos, pero normalmente excluye materiales que seguramente tienen un efecto fertilizante de plantas, por ejemplo, borato de sodio y compuestos de zinc tales como óxido de zinc, sulfato de zinc, y cloruro de zinc. Los pesticidas bien conocidos de piretroides y organofosfatos son adecuados para usar en la invención, así como también los herbicidas de glifosato y glufosinato.

En algunos casos, el polímero, que puede estar en forma de ácido libre, sal parcial o completa, está en dispersión acuosa y tiene un pH de 1-10, con mayor preferencia de 2-7, y con la máxima preferencia de 2-4, 7, y 8-9; el pH a menudo se determina por el tipo de pesticida empleado, ya que algunos pueden ser inestables en intervalos de pH bajos, mientras que otros se descomponen en intervalos de pH más altos. Los polímeros se pueden mezclar con el pesticida para formar una mezcla que después puede aplicarse 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 donde es conveniente la actividad pesticida. Alternativamente, el pesticida y el polímero se pueden aplicar simultánea o secuencialmente (típicamente dentro de las 24 horas entre sí) al suelo. Cuando se emplean composiciones mezcladas, típicamente, están en forma de dispersiones acuosas, que generalmente tienen fracciones de agua, pesticidas, y polímeros. Además, en las composiciones se pueden usar otros ingredientes menores tales como tensioactivos y agentes de ajuste de pH, o cualquiera de los otros adyuvantes o aditivos mencionados anteriormente conocidos en la técnica. Las composiciones que comprenden un polímero de la invención y micronutrientes, además, han demostrado ser muy eficaces, con micronutrientes seleccionados del grupo que consiste en Mn, Zn, Cu, Ni, Co, Mo, V, Cr, Fe y B, con una combinación de Mn, Zn y Cu son particularmente preferentes. Los polímeros complementados con micronutrientes se pueden usar con glifosato, para evitar las reacciones de bloqueo características entre el glifosato y los micronutrientes.

La cantidad de polímero en las composiciones pesticidas de la invención puede variar en amplios límites, y la consideración principal es el costo del polímero. Generalmente, el polímero debe estar presente a un nivel de 0,05-10% en peso (más preferentemente de 0,1-4% en peso, y lo más preferentemente de 0,2-2% en peso) basado en el peso total de la composición de pesticida tomada como 100% en peso.

Los pesticidas usados en las composiciones de la invención se seleccionan ampliamente de insecticidas y herbicidas. En el contexto de los insecticidas, son particularmente preferentes los piretroides sintéticos y los organofosfatos. Por ejemplo, permetrina (C₂₁H₂₀Cl₂O₃, (3-fenoxifenil) metil 3-(2,2-dicloroetenil)-2,2-dimetil-ciclopropano-1-carboxilato, CAS#52645-53-1) y bifentrina (C₂₃H₂₂C₁F₃O₂, (2-metil-3-fenilfenil) metil (1S, 3S)-3-[(Z)-2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-enil]-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxilato, CAS#82657-04-3) son piretroides adecuados. Un pesticida organofosforado típico útil en la invención es el malatión (C₁₀H₁₉O₆PS₂, éster dietílico de ácido 2-(dimetoxifosfinotioil)io) butanodioico, CAS#121-75-5).

Más generalmente, los siguientes insecticidas son útiles en la invención:

insecticidas antibióticos: alosamidina, thuringiensina

insecticidas macrocíclicos de lactona

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

5 insecticidas de milbemicina: lepimectina, ilbemectina, milbemicina oxima, insecticidas de moxidectina espinosina: espinetoram, espinosad

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

10

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

insecticidas carbamatos: bendiocarb, carbaril

15

insecticidas de metilcarbamato de benzofuranilo: benfuracarb, carbofurano, carbosulfán, decarbofurano, furatiocarb

insecticidas de dimetilcarbamato: dimetan, dimetilan, hiquincarb, pirimicarb

20

insecticidas de carbamato oxima: alanicarb, aldicarb, aldoxicarb, butocarboxim, butoxicarboxim, metomilo, nitrilacarb, oxamilo, tazimcarb, tiocarboxima, tiodicarb, tiofanox

25

insecticidas de fenil metilcarbamato: alixicarb, aminocarb, bufencarb, butacarb, carbanolato, cloetocarb, dicresil, dioxacarb, EMPC, etiofencarb, fenetacarb, fenobucarb, isoprocarb, metiocarb, metolcarb, mexacarbato, promacil, promecarb, propoxur, trimetacarb, XMC, xililcarb

insecticidas desecantes: ácido bórico, tierra de diatomeas, gel de sílice

insecticidas de diamida: clorantraniliprol, ciantraniliprol, flubendiamida

30

insecticidas de dinitrofenol: dinex, dinoprop, dinosam, DNOC

insecticidas de flúor: hexafluorosilicato de bario, criolita, fluoruro de sodio, hexafluorosilicato de sodio, sulfluramida

35

insecticidas de formamidina: amitraz, clordimeform, formetanato, formparanato

insecticidas fumigantes: acrilonitrilo, disulfuro de carbono, tetracloruro de carbono, cloroformo, cloropicrina, para-diclorobenceno, 1,2-dicloropropano, formato de etilo, dibromuro de etileno, dicloruro de etileno, óxido de etileno, cianuro de hidrógeno, yodometano, bromuro de metilo, cloruro de metilo, cloroformo, metilcloroformo naftaleno, fosfina, fluoruro de sulfurilo, tetracloroetano

40

insecticidas inorgánicos: bórax, ácido bórico, polisulfuro de calcio, oleato de cobre, tierra de diatomeas, cloruro mercúrico, tiocianato de potasio, gel de sílice, tiocianato de sodio, *ver además* insecticidas arsenicales, *ver además* insecticidas de flúor

45

reguladores del crecimiento de insectos

inhibidores de la síntesis de quitina: bistriflurón, buprofezin, clorfluazurón, ciromazina, diflubenzurón, flucicloxurón, flufenoxurón, hexaflumurón, lufenurón, novalurón, noviflumurón, penflurón, teflubenzurón, triflumurón

50

miméticos de hormonas juveniles: epofenonano, fenoxicarb, hidropreno, kinopreno, metopreno, piriproxifeno, tripreno

hormonas juveniles: hormona juvenil I, hormona juvenil II, hormona juvenil III

55

agonistas de la hormona muda: cromafenozida, halofenozida, metoxifenozida, tebufenozida

hormonas de la muda: a-ecdisona, ecdisterona

inhibidores de la muda: diofenolan

60

precocenos: precoceno I, precoceno II, precoceno III

reguladores no clasificados del crecimiento de insectos: dicitlanil

65

insecticidas análogos de nereistoxina: bensultap, cartap, tiociclam, tiosultap

insecticidas nicotinoideas: flonicamida

insecticidas de nitroguanidina: clotianidina, dinotefuran, imidacloprid, tiametoxam

5 insecticidas de nitrometileno: nitenpiram, nitiazina

insecticidas de piridilmetilamina: acetamiprid, imidacloprid, nitenpiram, tiacloprid

insecticidas organoclorados: bromo-DDT, camfecloro, DDT (pp'-DDT), etil-DDD, HCH

10 (gamma-HCH, lindano), metoxicloro, pentaclorofenol, TDE

insecticidas de ciclodieno: aldrin, bromociclono, clorbiciclono, clordano, clordecona, dieldrin, dilor, endosulfan (alfa-endosulfan), endrin, HEOD, heptacloro, HHDN, isobenzano, isodrin, kelevan, mirex

insecticidas organofosforados

insecticidas de organofosfato: bromfenvinfos, clorfenvinfos, crotoxifos, diclorvos, dicrotofos, dimetilvinfos, fospirato, heptenofos, metocrotofos, mevinfos, monocrotofos, naled, naftalofos, fosfamidon, propafos, TEPP, tetraclorvinfos

20 insecticidas de organotiofosfatos: dioxabenzofos, fosmetilano, fentoato

insecticidas de organotiofosfatos alifáticos: 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-metilsulfón, disulfoton, etion, etoprofos, IPSP, isotioato, malatión, metacrifos, oxidemeton-metil, oxidedeprofos, oxidisulfotón, forato, sulfotep, terbufos, tiometon

25

– insecticidas de organotiofosfato de amida alifática: amidition, ciantoato, dimetoato, metiletoato, formotion, mecarbam, ometoato, protoato, sofamida, vamidotion

30

– insecticidas de organotiofosfato de oxima: clorofoxim, foxim, metilfoxim

insecticidas heterocíclicos de organotiofosfato: azametifos, coumafos, cumadioato, dioxatión, endotión, menazón, morfotión, fosalona, piracofos, piridafenón, quinotión

35

– insecticidas organotiofosfato de benzotiopirano: diticrofos, ticrofos

– insecticidas de organotiofosfato de benzotriazina: etilazinfos, metilazinfos

40

– insecticidas de isoindol organotiofosfato: dialifos, fosmet

– insecticidas de organotiofosfato de isoxazol: isoxatión, zolaprofos

45

– insecticidas de organotiofosfato de pirazolopirimidina: clorprazofos, pirazofos

– insecticidas de piridina organotiofosfato: clorpirifos, metilclorpirifos

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

50

– insecticidas de organotiofosfato de quinoxalina: quinalfos, metilquinalfos

– insecticidas de organotiofosfato de tiadiazol: atidation, litidation, metidation, protidation

55

– insecticidas de organotiofosfato de triazol: isazofos, triazofos

insecticidas de organotiofosfato fenilo: azotoato, bromofos, bromofos-etilo, carbofenotion, clortiofos, cianofos, citioato, dicapton, diclofention, etafos, famfur, fenclofos, fenitrotion, fensulfotion, fention, fention-etilo, heterofos, jodfenfos, mesulfenfos, paration, metilparation, fenkapton, fosniclor, profenofos, protiofos, sulprofos, temefos, triclormetafos-3, trifenofos

60

insecticidas de fosfonato: butonato, triclorfon

insecticidas de fosfonotioato: mecarfon

65

insecticidas de fenil etilfosfonotioato: fonofos, tricloronato

insecticidas de fenil fenilfosfonotioato: cianofenfos, EPN, leptofos

5 insecticidas de fosforamidato: crufomato, fenamifos, fostietan, mefosfolan, fosfolan, pirimetafos

insecticidas de fosforamidotioato: acetato, isocarbofos, isofenfos, metilisofenfos, metamidofos, propetamfos

10 insecticidas de fosforodiamida: dimefox, mazidox, mipafox, schradan

insecticidas de oxadiazina: indoxacarb

insecticidas de oxadiazolona: metoxadiazona

15 **insecticidas de ftalimida**: dialifos, fosmet, tetrametrina

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

20 insecticidas de fenilpirazol: acetoprol, etiprol, fipronil, piraclufos, pirafluprol, piriprol, vaniliprol

insecticidas piretroides

25 **insecticidas de ésteres de piretroides**: acrinatrina, aletrina (bioaletrina), bartrina, bifentrina, bioetanometrina, ciclotrina, cicloprotrina, ciflutrina (beta-ciflutrina), cihalotrina, (gamma-cihalotrina, lambda-cihalotrina), cipermetrina, (alfa-cipermetrina, alfa-cipermetrina, alfa-cipermetrina, alfa-cipermetrina teta-cipermetrina, zeta-cipermetrina), cifenotrina, deltametrina, dimeflutrina, dimetrina, empentrina, fenflutrina, fenpiritrina, fenpropatrina, fenvalerato (esfenvalerato), flucitrinato, fluvalinato (tau-fluvalinato), furetrina, imiprotrina, metoflutrina, permetrina (biopermetrina, transpermetrina) fenotrina, pralletrina, proflutrina, piresmetrina, resmetrina (bioresmetrina, cismetrina), teflutrina, teralletrina, tetrametrina, tralometrina, transflutrina

30 **insecticidas de éter piretroide**: etofenprox, flufenprox, halfenprox, protrifenbuto, silafluofen

insecticidas de pirimidinamina: flufenerim, pirimidifen

35 **insecticidas de pirrol**: clorfenapir

insecticidas de ácido tetrámico: espirotetramato

40 **insecticidas de ácido tetrónico**: espiromesifeno

insecticidas de tiazol: clotianidina, tiametoxam

insecticidas de tiazolidina: tazimcarb, tiacloprid

45 **insecticidas de tiourea**: diafentiuron

insecticidas de urea: flucofuron, sulcofuron, *ver además* inhibidores de la síntesis de quitina

50 **insecticidas no clasificados**: closantel, naftenato de cobre, crotamitón, EXD, fenazaflor, fenoxacrim, hidrametilnon, isoprotilano, malonoben, metaflumizona, nifluridida, plifenato, piridaben, piridalil, pirifluquinazon, rafoxanida, sulfoxaflor, triarateno, triazamato.

55 Los insecticidas anteriores, y enlaces para una identificación y descripción de los insecticidas, se pueden encontrar en http://www.alanwood.net/pesticides/class_insecticidas.html, los cuales se incorporan en su totalidad en el presente documento.

Un herbicida particularmente preferente es el glifosato (ácido C₃H₈NO₅P, [(fosfometil) amino] acético, CAS#1071-83-6). Otros herbicidas que se pueden usar en la invención incluyen:

60 **herbicidas de amida**: alidocloro, amicarbazona, beflubutamida, benzadox, benzipram, bromobutida, cafenstrol, CDEA, ciprazol, dimetenamida (dimetenamida-P), difenamida, epronaz, etnipromid, fentrazamida, flucarbazona, flupoxam, fomesafen, halosafen, isocarbamida, isoxaben, napropamida, naptalam, petoxamida, propizamida, quinonamida, saflufenacilo, tebutam

herbicidas de anilida: cloranocriilo, cisanilida, clomeprop, cipromida, diflufenican, etobenzanid, fenasulam, flufenacet, flufenican, ipfencarbazona, mefenacet, mefluidida, metamifop, monalida, naproanilida, pentanoclor, picolinafen, propanil, sulfentrazona, herbicidas de arilalanina: benzoilprop, flamprop (flamprop-M),

5 herbicidas de cloroacetanilida: acetocloro, alacloro, butacloro, butenacloro, delacloro, dietalilo, dimetacloro, metazacloro, metolacloro (S-metolacloro), pretilacloro, propacloro, propisocloro, prinacloro, terbucloro, tenilcloro, xilacloro

10 herbicidas de sulfonanilida: benzofluor, cloransulam, diclosulam, florasulam, flumetsulam, metosulam, perfluidona, pirimisulfan, profluzol

herbicidas de sulfonamida: asulam, carbasulam, fenasulam, orizalin, penoxsulam, piroxsulam, ver además herbicidas de sulfonilurea

15 herbicidas de tioamida: bencarbazona, clortiamida

herbicidas antibióticos: bilanafos

herbicidas de ácidos aromático:

20 herbicidas de ácido benzoico: clorambeno, dicamba, 2,3,6-TBA, tricamba

herbicidas de ácido pirimidiniloxibenzoico: bispiribac, piriminobac

25 herbicidas de ácido pirimidiniltiobenzoico: piritiobac

herbicidas de ácido ftálico: clortal

30 herbicidas de ácido picolínico: aminopirialid, clopiralid, picloram

herbicidas de ácido quinolincarboxílico: quinclorac, quinmerac

herbicidas arsenicales: ácido cacodílico, CMA, DSMA, hexaflurato, MAA, MAMA, MSMA, arsenito de potasio, arsenito de sodio

35 **herbicidas de benzoilciclohexanodiona:** mesotriona, sulcotriona, tefuriltriona, tembotriona

herbicidas de alquilsulfonato de benzofuranilo: benfuresato, etofumesato

40 **herbicidas de benzotiazol:** benazolina, benztiazuron, fentiaprop, mefenacet, metabenztiazuron

herbicidas de carbamato: asulam, carboxazol, clorprocarb, diclormato, fenasulam, karbutilato, terbucarb

45 **herbicidas de carbanilato:** barban, BCPC, carbasulam, carbetamida, CEPC, clorbufam, clorprofam, CPPC, desmedifam, fenisofam, fenmedifam, fenmedifam-etil, profam, swep

herbicidas de ciclohexeno oxima: aloxidim, butroxidim, cletodim, cloproxidim, cicloxidim, profoxidim, setoxidim, tepraloxidim, tralkoxidim

50 **herbicidas de ciclopropilisoxazol:** isoxaclortol, isoxaflutol

herbicidas de dicarboximida: cinidon-etilo, flumezina, flumiclorac, flumioxazina, flumipropina, *ver además* herbicidas de uracilo

55 **herbicidas de dinitroanilina:** benfluralina, butralina, dinitramina, etalfluralina, flucloralina, isopropalina, metalpropalina, nitalina, orizalina, pendimetalina, prodiamina, profluralina, trifluralina

herbicidas de dinitrofenol: dinofenato, dinoprop, dinosam, dinoseb, dinoterb, DNOC, etinofeno, medinoterb

60 **herbicidas de difenil éter:** etoxifeno

herbicidas de nitrofenil éter: acifluorfen, aclonifen, bifenox, clometoxifen, clornitrofen, etnipromid, fluorodifen, fluoroglicofen, fluoronitrofen, fomesafen, furiloxifen, halosafen, lactofen, nitrofen, nitrofluorfen, oxifluorfen

65 **herbicidas de ditiocarbamato:** dazomet, metam

- herbicidas alifáticos halogenados:** alorac, cloropón, dalapon, flupropanato, hexacloroacetona, yodometano, bromuro de metilo, ácido monocloroacético, SMA, TCA
- 5 **herbicidas de imidazolinona:** imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin, imazetapir
- herbicidas inorgánicos:** sulfato de amonio, bórax, clorato de calcio, sulfato de cobre, sulfato ferroso, azida de potasio, cianato de potasio, azida de sodio, clorato de sodio, ácido sulfúrico
- 10 **herbicidas de nitrilo:** bromobonil, bromoxinil, cloroxinil, diclobenil, yodobonil, ioxinil, piraclonil
- herbicidas organofosforados:** amiprofos-metilo, anilofos, bensulida, bilanafos, butamifos, 2,4-DEP, DMPA, EBEP, fosamina, glufosinato (glufosinato-P), glifosato, piperofos
- 15 **herbicidas de oxadiazolona:** dimefurón, metazol, oxadiargilo, oxadiazón
- herbicidas de oxazol:** carboxazol, fenoxasulfona, isouron, isoxaben, isoxaclortol, isoxaflutol, monisouron, piroxasulfona, topramezona
- 20 **herbicidas de fenoxi:** bromofenoxim, clomeprop, 2,4-DEB, 2,4-DEP, difenopenten, disul, erbon, etnipromid, fenteracol, trifopsima
- herbicidas fenoxiacéticos: 4-CPA, 2,4-D, 3,4-DA, MCPA, MCPA-tioetilo, 2,4,5-T
- herbicidas fenoxibutíricos: 4-CPB, 2,4-DB, 3,4-DB, MCPB, 2,4,5-TB
- 25 herbicidas fenoxipropiónicos: cloprop, 4-CPP, diclorprop (diclorprop-P), 3,4-DP, fenoprop, mecoprop, (mecoprop-P)
- herbicidas ariloxifenoxipropiónicos: clorazifop, clodinafop, clofop, cihalofop, diclofop, fenoxaprop, (fenoxaprop-P), fentiaprop, fluazifop, (fluazifop-P), haloxifop, (haloxifop-P), isoxapirifop, metamifop, propaquizafop, quizalofop, (quizalofop-P), trifop
- 30 **herbicidas de fenilendiamina:** dinitramina, prodiamina
- 35 **herbicidas de pirazol:** azimsulfuron, difenzoquat, halosulfuron, metazacloro, metazosulfuron, pirazosulfuron, piroxasulfona
- herbicidas de benzoilpirazol: benzofenap, pirarasulfotol, pirazolinato, pirazoxifeno, topramezona herbicidas de fenilpirazol: fluazolato, nipiracofeno, pinoxaden, piraflufeno
- 40 **herbicidas de piridazina:** credazina, piridafol, piridato
- herbicidas de piridazinona:** brompirazon, cloridazon, dimidazon, flufenpir, metflurazon, norflurazon, oxapirazon, pidanon
- 45 **herbicidas de piridina:** aminopirialid, clodinato, clopiralid, diflufenican, ditiopir, flufenican, fluoxipir, haloxidina, picloram, picolinafen, piriclor, piroxsulam, tiazopir, triclopir
- 50 **herbicidas de pirimidinediamina:** iprimidam, tioclorim
- herbicidas de amonio cuaternario:** ciperquat, dietamquat, difenzoquat, diquat, morfamquat, paraquat
- herbicidas de tiocarbamato:** butilato, cicloato, di-alato, EPTC, esprocarb, etiolato, isopolinato, metiobencarb, molinato, orbencarb, pebulato, prosulfocarb, piributicarb, sulfalato, tiobencarb, tiocarbazil, tri-alato, vernolato
- 55 **herbicidas de tiocarbonato:** dimexano, EXD, proxan
- herbicidas de tiourea:** metiuron
- 60 **herbicidas de triazina:** dipropetrin, indaziflam, triaziflam, trihidroxitriazina
- herbicidas de clorotriazina: atrazina, clorazina, cianazina, ciprazina, eglinazina, ipazina, mesoprazina, prociazina, proglinazina, propazina, sebutilazina, simazina, terbutilazina, trietazina
- 65 herbicidas de metoxitriazina: atraton, metometon, prometon, sebumeton, simeton, terbumeton

herbicidas de metiltio-triazina: ametrina, aziprotrina, cianatrina, desmetrina, dimetametrina, metoprotrina, prometrina, simetrina, terbutrina

herbicidas de triazinona: ametriona, amibuzin, hexazinona, isometiozin, metamitron, metribuzin

herbicidas de triazol: amitrol, cafenstrol, epronaz, flupoxam

herbicidas de triazolona: amicarbazona, bencarbazona, carfentrazona, flucarbazona, ipfencarbazona, propoxicarbazona, sulfentrazona, tiencarbazona

herbicidas de triazolopirimidina: cloransulam, diclosulam, florasulam, flumetsulam, metosulam, penoxsulam, piroxsulam

herbicidas de uracilo: benzfendizona, bromacilo, butafenacilo, fluproacilo, isocilo, lenacilo, saflufenacilo, terbacilo urea

herbicidas: benztiiazuron, cumiluron, cicluron, diclorourea, diflufenzopyr, isonoruron, isouron, metabenztiiazuron, monisouron, noruron

herbicidas de fenilurea: anisuron, buturon, clorbromuron, cloreturon, clorotoluron, cloroxuron, daimuron, difenoxuron, dimefuron, diuron, fenuron, fluometuron, fluotiuron, isoproturon, linuron, metiuron, metildimron, metobenzuron, metobromuron, metoxuron, monolinuron, monuron, neburon, parafluron, fenobenzuron, siduron, tetrafluron, tidiazuron

herbicidas de sulfonilurea:

herbicidas de pirimidinilsulfonilurea: amidosulfuron, azimsulfuron, bensulfuron, clorimuron, ciclosulfamuron, etoxisulfuron, flazasulfuron, flucetosulfuron, flupirsulfuron, foramsulfuron, halosulfuron, imazosulfuron, mesosulfuron, metazosulfuron, nicosulfuron, ortosulfamuron, oxasulfuron, primisulfuron, propirisulfuron, pirazosulfuron, rimsulfuron, sulfometuron, sulfosulfuron, trifloxisulfuron

herbicidas de triazinilsulfonilurea: clorsulfuron, cinosulfuron, etametsulfuron, iodosulfuron, metsulfuron, prosulfuron, tifensulfuron, triasulfuron, tribenuron, triflusulfuron, tritosulfuron

herbicidas de tiadiazolilurea: butiuron, etidimuron, tebutiuron, tiazafurón, tidiazuron

herbicidas no clasificados: acroleína, alcohol alílico, aminociclopiraclo, azafenidina, bentazón, benzobiclon, biciclopirona, butidazol, cianamida de calcio, cambendicloro, clorfenac, clorfenprop, clorflurazol, clorflurenol, cinmetilin, clomazona, CPMF, cresol, cianamida, orto-diclorobenceno, dimepiperato, endotal, fluoromidina, fluridona, flurocloridona, flurtamona, flutiacet, indanofano, isotiocianato de metilo, OCH, oxaziclomefona, pentaclorofenol, pentoxazona, acetato de fenilmercurio, prosulfalina, piribenzasima, piriftalida, quinoclamina, rodetanil, sulglicapina, tidiacimina, tridifana, trimeturon, tripropindano, trictac.

Los herbicidas anteriores, y enlaces para una identificación y descripción posterior de los herbicidas, se pueden encontrar en http://www.alanwood.net/pesticides/class_herbicidas.html, los cuales se incorporan en su totalidad en el presente documento.

Los siguientes son los insecticidas de mayor preferencia para usar en la invención: botánico, carbamato, diamida, fumigante, reguladores del crecimiento de insectos, nicotinoide, organoclorado, organofosforado, ftalimida, pirazol, piretroide, éster piretroide, éter piretroide, pirimidinamina, pirrol, tiazol, tiazolidina, y tiourea.

Los siguientes son los herbicidas de mayor preferencia para usar en la invención: amida, ácido aromático, benzotiazol, carbamato, carbanilato, ciclohexeno oxima, dicarboximida, dinitroanilina, dinitrofenol, difenil éter, imidazolinona, organofosforado, oxadiazolona, oxazol, fenoxi, fenilenediamina, pirazol, piridina, piridazinona, amonio cuaternario, tiocarbamato, tiocarbonato, tiourea, triazina, triazinona, triazol, triazolona, triazolopirimidina, urea, y no clasificados.

Los siguientes son los fungicidas de mayor preferencia para usar en la invención: Ditiocarbamatos, Nitrial, Bencimidazoles, Dicarboximidias, Inhibidores de Esteroles (SI)/Inhibidores de Desmetilasa (DMI), Carboxamidas/Anilidas, Estrobilurinas, Fenilpirrol, Finilamida, Hidrocarburo Aromático, Polioxin, Piridinamina, Cianoimidazol, Carbamato, y Fosfonato.

Ejemplo 5 - Evaluación de sal parcial de tetrapolímero como adyuvante de pesticida

En esta prueba, la efectividad de la sal B parcial del tetrapolímero de amonio/sodio previamente descrita como un adyuvante de glifosato se comparó con una mezcla acuosa que contenía el 40 % en peso de una sal parcial de amonio del polímero maleico-itacónico, que tiene cantidades equimolares de restos maleico e itacónico, y un pH de aproximadamente 2 (denominado en el presente documento como "sal parcial de amonio M-I").

ES 2 794 528 T3

Los tratamientos de dispersión de la prueba de glifosato se prepararon de la siguiente manera, mediante el uso de 50 mL de dispersión de glifosato en cada tratamiento:

- 5 Tratamiento A - glifosato solo
- Tratamiento B - glifosato + 1,0 % (v/v) de MSO
- Tratamiento C - glifosato + 0,50 % (v/v) de sal parcial de amonio M-I: + 1,0 % (v/v) MSO
- 10 Tratamiento D - glifosato + 0,50 % (v/v) de sal del tetrapolímero B + 1,0 % (v/v) MSO
- Tratamiento E - glifosato + 0,50 % (v/v) de CS
- 15 Tratamiento F - glifosato + 0,50 % (v/v) sal parcial de amonio M-I + 0,50 % (v/v) de CS
- Tratamiento G - glifosato + 0,50 % (v/v) de sal del tetrapolímero B + 0,50 % (v/v) de CS
- 20 Tratamiento H - glifosato + 0,50 % (v/v) de sal del tetrapolímero B

El glifosato usado en todas las formulaciones era un glifosato de isopropilamina vendido bajo la designación "Glifosato Star Gold", y se preparó como una dispersión acuosa en un tubo de 50 ml, utilizando la concentración comercial convencional, concretamente 946 ml (32 oz) de glifosato por 0,41 ha (acre). Los otros ingredientes se mezclaron con el glifosato para completar los tratamientos. Los materiales añadidos fueron sal parcial de amonio M-I, tensioactivo metilado de aceite de semilla (MSO), y ChemSurf 90 (CS). El último producto es un tensioactivo acuoso disponible comercialmente que contiene 90 % de éter de alquilarilpolioxicano, isopropanol y ácidos grasos libres, y es fabricado por Chemorse, Ltd. de Des Moines, IA.

Veinticuatro macetas de tierra de 17,14 cm (6,75 pulgadas) fueron plantadas con vainas pregerminadas que contienen dos plantas de cáñamo de agua (*Amaranthus rudis*) que se sabe que son resistentes a los herbicidas de glifosato. A las plantas se les permitía alcanzar entre 10 y 15 cm de altura, con lo cual se las rociaba con los tratamientos anteriores usando un rociador manual de boquillas cónicas de CO₂ presurizadas y calibradas para entregar 0,230 mL de tratamiento a cada maceta, lo que equivale a 37,85 litros (diez/galón) mezcla de tanque rociada sobre 0,41 ha (un acre).

Se usó una escala numérica basada en observaciones de plantas vivas para medir la efectividad de cada tratamiento, con el 0,0 siendo ningún efecto y 5,0 completamente efectivo. Se realizaron tres réplicas de observaciones al día 6 y el día 12 después del rociado, con las medias acumulativas de todas las réplicas que representan la efectividad del tratamiento correspondiente. Los resultados de esta serie de pruebas se exponen en las tablas 1 y 2 a continuación.

Ejemplo 5, Tabla 1 - Observaciones del día 6

Identificación del grupo	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Media
Tratamiento A	3,0	4,0	0,0	2,3
Tratamiento B	5,0	4,0	0,5	3,2
Tratamiento C	3,0	3,0	0,5	2,2
Tratamiento D	4,0	4,0	4,0	4,0
Tratamiento E	5,0	3,0	3,0	3,7
Tratamiento F	4,5	5,0	5,0	4,8
Tratamiento G	5,0	1,0	3,0	3,0

Ejemplo 5, Tabla 2 - Observaciones del día 12

Identificación del grupo	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Media
Tratamiento A	3,0	3,5	0	2,2
Tratamiento B	5,0	5,0	0,5	3,5
Tratamiento C	5,0	2,5	0	2,5
Tratamiento D	3,5	3,0	5,0	3,8
Tratamiento E	5,0	3,0	5,0	4,3
Tratamiento F	5,0	5,0	5,0	5,0
Tratamiento G	5,0	2,5	3,0	3,5

Como se ilustra en los datos anteriores, los productos del tetrapolímero de la invención proporcionaron un aumento de la actividad adyuvante en casi todos los casos, en comparación con las pruebas de sal parcial de amonio M-I y sin polímero. Este resultado fue especialmente evidente con los tratamientos D y F, donde las observaciones que comenzaron en el Día 1 presentaron diferencias fácilmente discernibles entre los tratamientos con y sin el aditivo del tetrapolímero.

5

Ejemplo 69 - Tetrapolímeros de Clase I como adyuvantes herbicidas

Ensayo de Glufosinato

10

En esta serie de pruebas, el herbicida de glufosinato Liberty disponible en el mercado, obtenido de Bayer CropScience, se complementó con un polímero T5 de la sal parcial de sodio y amonio (pH 2,5) a dos velocidades diferentes.

15

Las mezclas del tanque se hicieron primero mezclando entre sí 37,85 litros (10 galones) de agua desionizada y herbicida Liberty a una velocidad igual a 858 mL por 0,41 ha (29 onzas por acre). Después se añadió el polímero a una proporción de 0,50 % v/v o 1 % v/v inmediatamente antes de la aplicación por rociado.

20

Las mezclas de herbicidas líquidos se dirigieron al Cábano (Amaranthus rudis) de 30,48 cm (12 pulgadas) de altura que tiene una resistencia conocida a los herbicidas de glifosato y triazina. Todos los tratamientos se aplicaron a 37,85 L/0,41 ha (10 gal/acre) usando una boquilla teejet 8002 EVS en un DeVries Research Sprayer, a una velocidad de 858 mL por 0,41 ha (29 onza líquida por acre) de herbicida Liberty. Después de 15 días, se midió el porcentaje en peso de biomasa restante para cada planta. El control (sin polímero) exhibió un 45 % de biomasa restante, mientras que la prueba del tetrapolímero al 0,5 % dio un 20 % de biomasa restante, y la prueba del tetrapolímero al 1 % dio un 10 % de biomasa restante.

25

Ensayo de Dicamba

En esta serie de pruebas, el herbicida Clarity Dicamba disponible comercialmente obtenido de BASF Corporation se complementó con un polímero T5 de la sal parcial de sodio (pH 8,0) a dos proporciones diferentes.

30

Las mezclas del tanque se hicieron primero mezclando entre sí 37,85 litros (10 galones) de agua desionizada y el herbicida Clarity en una proporción igual a 473 mL por 0,41 ha (16 onzas por acre). Después se añadió el polímero a una proporción de 0,50 % v/v o 1 % v/v inmediatamente antes de la aplicación por rociado.

35

Las mezclas de herbicidas líquidos se dirigieron al Marestail (Conyza canadensis) en la etapa de floración completa que tiene resistencia conocida a los herbicidas de glifosato. Todos los tratamientos se aplicaron a 37,85 L/0,41 ha (10 gal/acre) usando una boquilla teejet 8002 EVS en un DeVries Research Sprayer, a una velocidad de 473 mL por 0,41 ha (16 onza líquida por acre) de herbicida Clarity. Después de 7 días, se midió el porcentaje en peso de biomasa restante para cada planta. El control (sin polímero) exhibió 65 % de biomasa restante, mientras que la prueba del tetrapolímero al 0,5 % dio 45 % de biomasa restante, y la prueba del tetrapolímero al 1% dio 50 % de biomasa restante. Después de 14 días, el control tenía el 20 % de biomasa restante, la prueba del tetrapolímero al 0,5 % dio 5 % de biomasa restante, y la prueba del tetrapolímero al 1% dio 15 % de biomasa restante.

40

Ensayo 2,4-D

45

En esta serie de pruebas, el herbicida de la sal de 2,4-D dietilamina disponible comercialmente se complementó con un polímero T5 de la sal parcial de sodio y amonio (pH 2,5) a dos velocidades diferentes.

50

Las mezclas del tanque se hicieron primero mezclando entre sí 37,85 litros (10 galones) de agua desionizada y herbicida 2,4-D a una velocidad igual a 946 mL (32 onzas) por 0,41 ha (acre). Después se añadió el polímero a una proporción de 0,50 % v/v o 1 % v/v inmediatamente antes de la aplicación por rociado.

55

Las mezclas de herbicidas líquidos se dirigieron al Marestail (Conyza canadensis) en la etapa de floración completa que tiene resistencia conocida a los herbicidas de glifosato. Todos los tratamientos se aplicaron a 37,85 L/0,41 ha (10 gal/acre) usando una boquilla teejet 8002 EVS en un DeVries Research Sprayer, a una velocidad de 946 ml por 0,41 ha (32 onza líquida por acre) de herbicida. Después de 7 días, se midió el porcentaje en peso de biomasa restante para cada planta. El control (sin polímero) exhibió un 70 % de biomasa restante, mientras que la prueba del tetrapolímero al 0,5 % dio 60 % de biomasa restante, y la prueba del tetrapolímero al 1 % dio 65 % de biomasa restante. Después de 14 días, el control tenía el 25% de biomasa restante, la prueba del tetrapolímero al 0,5% dio 10 % de biomasa restante, y la prueba del tetrapolímero al 1% dio 15 % de biomasa restante.

60

REIVINDICACIONES

1. Un producto que comprende un pesticida y un polímero, dicho polímero es un polímero aniónico que comprende al menos cuatro unidades repetitivas diferentes distribuidas a lo largo de la cadena del polímero, dichas al menos cuatro unidades repetitivas incluyen al menos cada una de las unidades repetitivas tipo B, tipo C, y tipo G,
- dichas unidades repetitivas tipo B seleccionadas del grupo que consiste en unidades repetitivas derivadas de monómeros sustituidos y no sustituidos de ácido y/o anhídrido maleico, ácido y/o anhídrido fumárico, ácido y/o anhídrido mesacónico, mezclas de los anteriores y cualquiera de isómeros, ésteres, cloruros de ácido y sales parciales o completas de cualquiera de los anteriores, en donde las unidades repetitivas tipo B pueden estar sustituidas con uno o más grupos alquilo C1-C6 de cadena lineal o ramificada sustancialmente libres de estructuras de anillo y átomos de halo, y en donde las sales tienen cationes formadores de sales seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas y mezclas de los mismos,
- dichas unidades repetitivas tipo C seleccionadas del grupo que consiste en unidades repetitivas derivadas de monómeros sustituidos o no sustituidos de ácido itacónico, anhídrido itacónico y cualquiera de isómeros, ésteres y las sales parciales o completas de cualquiera de los anteriores, y mezclas de cualquiera de los anteriores, en donde las unidades repetitivas tipo C pueden estar sustituidas con uno o más grupos alquilo C1-C6 de cadena lineal o ramificada sustancialmente libres de estructuras de anillo y átomos de halo, y en donde las sales tienen cationes formadores de sales seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas, y mezclas de los mismos,
- dichas unidades repetitivas tipo G seleccionadas del grupo que consiste en unidades repetitivas derivadas de monómeros sulfonados sustituidos o no sustituidos que poseen al menos un doble enlace carbono-carbono y al menos un grupo sulfonato y que están sustancialmente libres de anillos aromáticos y grupos amida, y cualquiera de isómeros, y las sales parciales o completas de cualquiera de los anteriores, y mezclas de cualquiera de los anteriores, en donde las unidades repetitivas tipo G pueden estar sustituidas con uno o más grupos alquilo C1-C6 de cadena lineal o ramificada sustancialmente libres de estructuras de anillo y átomos de halo, y en donde las sales de las unidades repetitivas tipo G tienen cationes formadores de sales seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas y mezclas de los mismos,
- dicho polímero aniónico contiene no más de aproximadamente el 10 por ciento en moles de olefinas no carboxilatos y/o éteres.
2. El producto de la reivindicación 1, dichas unidades repetitivas incluyen al menos cada uno de monómero maleico, itacónico y sulfonato.
3. El producto de la reivindicación 1 o 2, dicho pesticida es seleccionado del grupo que consiste en herbicidas, insecticidas, fungicidas y nematocidas.
4. El producto de la reivindicación 1 o 2, dicho producto está en forma sólida.
5. El producto de la reivindicación 1 o 2, dicho producto está en forma líquida o en aerosol.
6. El producto de la reivindicación 1 o 2, dicho polímero está en combinación con otro polímero que incluye unidades repetitivas de maleico e itacónico.
7. El producto de la reivindicación 1 o 2, dicho polímero está en forma ácida, o como una sal parcial o completa.
8. El producto de la reivindicación 1 o 2, dicho polímero se mezcla con glifosato y micronutrientes.
9. La composición de la reivindicación 8, dichos micronutrientes forman complejo con dicho polímero.
10. Un método pesticida que comprende la etapa de aplicar el producto de la reivindicación 1 o 2 al suelo, superficies duras o las hojas de las plantas.