

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 410 829**

51 Int. Cl.:

A01N 25/30	(2006.01) C08F 20/42	(2006.01)
A01N 25/02	(2006.01) C08F 22/30	(2006.01)
A01N 47/24	(2006.01)	
A61K 8/04	(2006.01)	
A61K 8/81	(2006.01)	
A61K 9/14	(2006.01)	
A61K 47/34	(2006.01)	
A61Q 19/00	(2006.01)	
C08F 26/02	(2006.01)	
C08F 28/02	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.06.2005 E 05761142 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2013 EP 1763300**

54 Título: **Uso de polímeros que contienen grupos éter como solubilizantes**

30 Prioridad:

28.06.2004 DE 102004031158

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

03.07.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen , DE**

72 Inventor/es:

**PIEROBON, MARIANNA;
BOUILLO, NATHALIE;
KLÜGLEIN, MATTHIAS;
LANGE, RONALD FRANS MARIA;
KÖHLE, HARALD;
SCHERER, MARIA;
KRÜGER, CHRISTIAN;
KOLTZENBURG, SEBASTIAN;
BRATZ, MATTHIAS;
OETTER, GÜNTER y
ZUAZO, IZASKUN MANTECA DI**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 410 829 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

Uso de polímeros que contienen grupos éter como solubilizantes

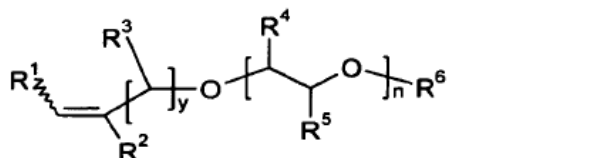
Esta solicitud reivindica la prioridad del documento DE 10 2004 031 158.7.

La presente invención se refiere al uso de de polímeros que contienen grupos éter como solubilizantes, en particular en cosméticos, fármacos, alimentos, suplementos alimenticios y piensos, de manera muy especialmente preferible en la producción de productos fitosanitarios, pudiéndose obtener los polímeros mediante copolimerización de

(A) ácido (met)acrílico o anhídrido del ácido maleico,

(B) estireno,

(C) al menos un éter insaturado alcoxilado de fórmula general I



(D) opcionalmente monómeros monoetilénicamente insaturados adicionales,

definiéndose en la fórmula I las variables tal como sigue:

R^1 y R^3 son hidrógeno;

R^2 se selecciona de hidrógeno o metilo;

R^4 , R^5 son en cada caso hidrógeno;

R^6 se selecciona de hidrógeno o alquilo C_1 - C_4 ,

nes un número entero desde 3 hasta 100,

yes 1.

Por el estado de la técnica se conocen los más diversos polímeros para las más diversas aplicaciones.

En el documento EP 0 628 085 se describe el uso de copolímeros de anhídrido del ácido maleico y opcionalmente un segundo monómero, por ejemplo estireno, isobuteno o acetato de vinilo, en el que los copolímeros se hacen reaccionar antes de su uso para la recurtición y la carga, con alcoholes alcoxilados.

Por el documento EP 0 792 377 se conoce un procedimiento, en el que se realiza el curtido y dado el caso también el precurtido mediante aldehídos u otros compuestos de carbonilo reactivos en presencia de polímeros, por ejemplo terpolímeros de anhídrido del ácido maleico-alfa olefina-estireno (variante I).

Por los documentos US 5.646.225 y US 5.728.777 se conocen copolímeros de estireno, ácido metacrílico y alcohol alílico mono y doropoxilado así como el uso de los copolímeros en tintas de base acuosa y a base de disolventes (documento US 5.728.777).

Los documentos US 4.847.410 y US 4.959.156 describen la producción de copolímeros a partir de alcoxilatos de alcohol alílico y ácido (met)acrílico y su utilización como agentes dispersantes.

En el documento EP 0 601 536 se describen además copolímeros por injerto solubles en agua, que pueden usarse como agentes dispersantes en aglutinantes inorgánicos acuosos.

Por el documento WO 01/96007 se conocen copolímeros solubles en agua, que se producen mediante copolimerización de ácido (met)acrílico o de semiésteres del ácido maleico, un semiéster alcoxilado con extremos ocupados con alquilo y opcionalmente un ácido dicarboxílico así como opcionalmente estireno, y su uso como agentes dispersantes para pigmentos como por ejemplo $CaCO_3$.

Además, en el campo de las sustancias activas incluyendo el campo de la protección fitosanitaria existen numerosos polímeros con las más diversas posibilidades de aplicación. A modo de ejemplo se remite al documento WO 03/043420. Describe el uso de copolímeros como adyuvantes en el tratamiento de plantas. Los copolímeros se componen de olefinas y/o vinil éteres, así como de ácidos dicarboxílicos o derivados de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados y comonómeros adicionales.

También hay que destacar el documento DE 103 38 437, que describe la formulación de sustancias activas agrícolas con adyuvantes a base de copolímeros de bloque.

De igual manera, el documento DE 103 51 004 describe polimerizados por radicales estadísticos a base de acrilatos que contienen sulfonato y su uso para la formulación de sustancias activas en particular en el campo de la protección fitosanitaria.

Por el documento EP 002820951 se conocen además preparaciones de acción retardada para sustancias activas, que consisten en un copolímero compuesto de alcoxilatos de alcohol alílico y anhídrido del ácido maleico.

Por el documento US 5.770.555 se conocen composiciones de purificación, que incluyen polímeros a base de polioli.

Finalmente se indica que por el documento US 2.872.369 se conocen copolímeros, que aumentan la solubilidad de componentes difícilmente solubles en disolventes polares.

El objetivo de la presente invención es transformar ahora sustancias activas y de efecto solubles en agua, hidrófobas, con ayuda de polímeros en una formulación acuosa estable.

Estable significa en el sentido de la invención, que las formulaciones son estables a la sedimentación y flotación en un periodo de tiempo e intervalo de temperatura suficientes para la respectiva aplicación. A este respecto, por flotación (*creaming*) se entiende la acumulación de las gotas de aceite dispersadas, más específicamente las más ligeras, en la parte superior de una emulsión de aceite en agua. Así por ejemplo, es condición previa para una aplicación en la protección fitosanitaria la estabilidad de una formulación de sustancia activa durante uno o más años. Para aumentar la acción y la biodisponibilidad de sustancias activas y de efecto de solubilidad en agua reducida, éstas pueden solubilizarse con ayuda de los polímeros en caso extremo.

Como ejemplo se menciona la solubilización de sustancias activas en micelas de polímeros tensioactivas, mediante las cuales las sustancias activas están estabilizadas de manera molecularmente dispersa en la formulación acuosa. De manera molecularmente dispersa significa en este contexto, que no puede detectarse ningún cristal de sustancia activa en microscopio electrónico de transmisión.

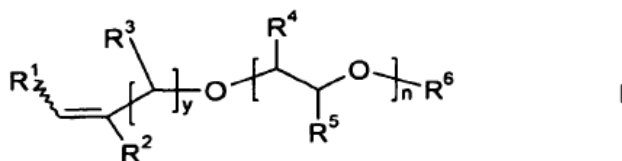
Por tanto, el objetivo de la presente invención era poner a disposición polímeros, que pueden utilizarse como solubilizantes en particular en cosméticos, fármacos, alimentos, suplementos alimenticios y piensos, muy especialmente en la producción de productos fitosanitarios.

El objeto según la invención se soluciona mediante el uso de polímeros que contienen grupos éter como solubilizantes, en particular en cosméticos, fármacos, alimentos, suplementos alimenticios y piensos, muy especialmente en la producción de productos fitosanitarios pudiéndose obtener los polímeros mediante la copolimerización de

(A) del 5 al 30% en peso de ácido (met)acrílico o anhídrido del ácido maleico, preferiblemente ácido (met)acrílico,

(B) del 5 al 80% en peso de estireno,

(C) del 10 al 90% en peso de al menos un éter insaturado alcoxilado de fórmula general I



(D) opcionalmente del 0 al 20% en peso de monómeros monoetilénicamente insaturados adicionales, definiéndose en la fórmula I las variables tal como sigue:

R¹ y R³ son hidrógeno;

R² se selecciona de hidrógeno o metilo;

R⁴, R⁵ son en cada caso hidrógeno;

R⁶ se selecciona de hidrógeno o alquilo C₁-C₄, preferiblemente hidrógeno,

nes un número entero desde 3 hasta 100, preferiblemente de 10 a 40, en particular de 3 a 40

y es 1.

En el caso del término solubilizantes de trata de la denominación de agentes tensioactivos habituales, que mediante

su presencia hacen que otros compuestos prácticamente insolubles en un disolvente determinado, sean solubles o emulsionables (solubilización) en este disolvente. Existen solubilizantes, que con la sustancia difícilmente soluble forman una unión molecular y aquéllos, que actúan mediante la formación de micelas o también aquéllos, que confieren a un denominado disolvente latente su poder de disolución.

- 5 Polímeros de este tipo ya se conocen por el documento DE 103 33 749. Sin embargo, en esta solicitud sólo se describe el uso para el procesamiento del cuero. No se mencionan posibilidades de uso adicionales.

Según la invención es ahora sorprendente, que los copolímeros descritos también son adecuados como solubilizantes, en particular en cosméticos, fármacos, alimentos, suplementos alimenticios y piensos, muy especialmente en la producción de productos fitosanitarios.

- 10 El contenido en sustancia activa y/o de efecto puede variarse a lo largo de intervalos amplios. En particular las composiciones de polímeros anfífilos permiten la producción de los denominados concentrados de sustancia activa, que contienen la sustancia activa en una cantidad de al menos el 5% en peso, por ejemplo en una cantidad de desde el 5 hasta el 50% en peso y en particular en una cantidad de desde el 5 hasta el 20% en peso, con respecto al peso total de la composición.

- 15 Ventajosamente las composiciones acuosas de sustancia activa según la invención pueden formularse sin disolvente o con poco disolvente, es decir el porcentaje de disolventes orgánicos en la composición acuosa de sustancia activa asciende habitualmente a no más del 10% en peso, en particular no más del 5% en peso y en particular no más del 1% en peso, con respecto al peso total de la composición.

- 20 En las composiciones acuosas según la invención pueden formularse un gran número de sustancias activas y de efecto distintas. Una forma de realización especial de la invención se refiere a la formulación de sustancias activas para la protección fitosanitaria, es decir de herbicidas, fungicidas, nematocidas, acaricidas, insecticidas así como sustancias activas que regulan el crecimiento vegetal.

Ejemplos de sustancias activas fungicidas, que pueden formularse como composición acuosa de sustancia activa según la invención, comprenden:

- 25 El experto en la técnica conoce los pesticidas de la bibliografía. El término "pesticida" significa en el presente documento al menos una sustancia activa seleccionado del grupo de los insecticidas, fungicidas, herbicidas y/o protectores, reguladores del crecimiento (véase Pesticide Manual, 13ª ed. (2003),

Insecticidas

- 30 • organo(tio)fosfatos tales como acefato, azametifos, azinfós-metilo, clorpirifós, clorpirifós-metilo, clorfenvinfós, diazinón, diclorfós, dicrotofós, dimetoato, disulfoton, etión, EPN, fenitrotión, fentión, isoxatión, malatión, metamidofós, metidatión, metil-paratión, mevinfós, monocrotofós, oxidemetón-metilo, paraoxón, paratión, fentoato, fosadona, fosmet, fosfamidón, forato, foxim, pirimifós-metilo, profenofós, protiofós, pirimifós-etilo, piraclofós, piridafentión, sulprofós, triazofós, triclorfón, tetraclovinfós, vamidotión;

- 35 • carbamatos tales como alanicarb, benfuracarb, bendiocarb, carbarilo, carbofurano, carbosulfan, fenoxicarb, furatiocarb, indoxacarb, metiocarb, metomilo, oxamilo, pirimicarb, propoxur, tiodicarb, triazamato;

• piretroides tales como aletrina, bifentrina, ciflutrina, cicloprotrina, cifenotrina, cipermetrina así como los alfa-, beta-, theta- y zeta-isómeros, deltametrina, esfenvalerato, etofenprox, fenpropatrina, fenvalerato, cihalotrina, lambda-cihalotrina, imiprotrina, permetrina, praletrina, piretrina I, piretrina II, silafluofen, tau-fluvalinato, teflutrina, tetrametrina, tralometrina, alfa-cipermetrina, transflutrina, zeta-cipermetrina;

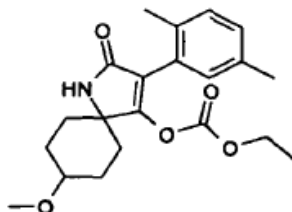
- 40 • reguladores del crecimiento de artrópodos tales como a) inhibidores de la síntesis de quitina; por ejemplo benzoilureas tales como clorfluazurón, ciromazina, diflubenzurón, flucicloxurón, flufenoxurón, hexaflumurón, lufenurón, novalurón, teflubenzurón, triflumurón; buprofezina, diofenolano, hexitiazox, etoxazol, clofentezina; b) antagonistas de ecdisona tales como halofenozida, metoxifenozida, tebufenozida; c) juvenoides tales como piriproxién, metopreno, fenoxicarb; d) inhibidores de la biosíntesis de lípidos tales como espirodiclofeno;

- 45 • neonicotinoides tales como flonicamid, clotianidina, dinotefurano, imidacloprid, tiametoxam, nitenpiram, nitiazina, acetamiprid, tiacloprid;

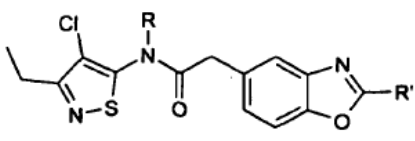
• insecticidas de pirazol tales como acetoprol, etiprol, fipronil, tebufenpirad, tolfenpirad y vaniliprol;

- 50 • insecticidas no clasificados adicionales tales como abamectina, acequinocilo, acetamiprid, amitraz, azadiractina, bensutap, bifenazato, cartap, clorfenapir, clordimeform, ciromazina, diafentiurón, dinetofurán, diofenolan, emamectina, endosulfano, etiprol, fenazaquina, fipronil, formetanato, clorhidrato de formetanato, gamma-HCH, hidrametilnona, imidacloprid, indoxacarb, isoprocarb, metolcarb, butóxido de piperonilo, piridaben, pimetrozina, espinosad, tebufenpirad, tiametoxam, tiociclam, XMC y xililcarb, piridalilo, piridililo, flonicamid, fluacipirim, milbemectina, espiromesifeno, flupirazofós, NC 512, tolfenpirad, flubendiamida, bistriflurón, benclotiaz, pirafluprol, piriprol, amidoflumet, flufenerim, ciflumetofén, acequinocilo, lepimectina, proflutrina, dimeflutrina, metaflumizona, N-

R1-2,2-dihalo-1-R2-ciclo-propancarboxamid-2-(2,6-dicloro-a,a,a-tri-fluoro-p-tolil)hidrazona, N-R1-2,2-di-R3-propionamid-2-(2,6-dicloro-a,a,a-trifluoro-p-tolil)-hidrazona, en las que R1 es metilo o etilo, halo es cloro o bromo, R2 es H (hidrógeno) o metilo y R3 es metilo o etilo, preferiblemente N-etil-2,2-dicloro-1-metilciclo-propanocarboxamid-2-(2,6-dicloro-a,a,a-tri-fluoro-p-tolil)hidrazona, N-etil-2,2-dimetilpropionamida-2-(2,6-dicloro-a,a,a-trifluoro-p-tolil)-hidrazona, ácidos de la siguiente fórmula



aminoisotiazol de fórmula

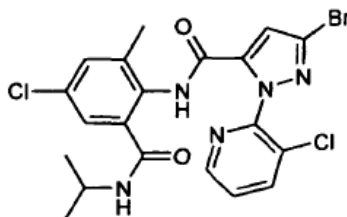


en la que

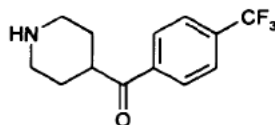
10 R = -CH₂OCH₃ o H y

R = -CF₂CF₂ CF₃;

antranilamida de fórmula



y un compuesto de acción insecticida de la siguiente fórmula



15

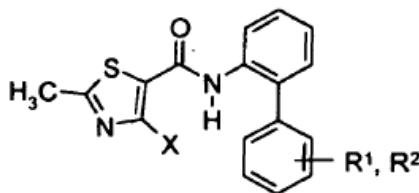
La siguiente lista de fungicidas muestra posibles sustancias activas, pero no pretende limitarse a éstos:

- acilalaninas, por ejemplo benalaxil, furalaxil, metalaxil, ofurace, oxadixil,
- derivados de amina, por ejemplo aldimorf, dodina, dodemorf, fenpropimorf, fenpropidina, guazatina, iminoctadina, espiroamina, tridemorf;
- anilino pirimidinas, por ejemplo pirimetanil, mepanipirim o cirodinil,
- antibióticos, por ejemplo cicloheximida, griseofulvina, kasugamicina, natamicina, polioxina o estreptomina, validamicina A
- azoles, por ejemplo bitertanol, bromuconazol, ciazofamida, ciproconazol, difenoconazol, dinitroconazol, epoxiconazol, etridazol, fenbuconazol, fluquiconazol, flusilazol, flutriafol, fuberidazol, hexaconazol, himexazol, imazalil, imibenconazol, metconazol, miclobutanil, penconazol, perfurazoato, propiconazol, procloraz, protioconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, tiabendazol, triadimefona, triadimenol, triflumizol, triticonazol, 5-cloro-7-(4-metil-piperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluoro-fenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina, 2-butoxi-6-yodo-3-propil-cromen-4-ona, dimetilamida del ácido 3-(3-bromo-6-fluoro-2-metil-indol-1-sulfonil)-[1,2,4]triazol-1-sulfónico,

25

- dicarboximidas, por ejemplo iprodiona, miclozolina, procimidona, vinclozolina,
- ditiocarbamatos, por ejemplo ferbam, nabam, maneb, mancozeb, metam, metiram, propineb, polycarbamato, tiram, ziram, zineb,
- compuestos heterocíclicos tales como anilazina, benomilo, boscalid, carbendazima, carboxina, oxicarboxina, ciazofamida, dazomet, ditianona, etirimol, dimetirimol, famoxadona, fenamidona, fenarimol, fuberidazol, flutolanil, furametpir, isoprothiolano, mepronil, nuarimol, octilinona, picobezamid, probenazol, proquinazid, pirifenox, piroquilona, quinoxifeno, siltiofam, tiabendazol, tfluzamid, tiofanato-metilo, tiadinil, triciclazol, triforina, 3-[5-(4-clorofenil)-2,3-dimetil-isoxazolidin-3-il]-piridina, bupirinato
- fungicidas de cobre, por ejemplo mezcla de Burdeos, acetato de cobre, hidróxido de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre básico,
- derivados de nitrofenilo, por ejemplo binapacril, dinocap, dinobutona, nitroftalisopropilo
- fenilpirroles, por ejemplo fenpiclonil o fludioxonil,
- azufre
- compuestos metálicos orgánicos, por ejemplo sales de fentina
- compuestos organofosforados, por ejemplo edifenfos, edifenfos, iprobenfos, pirazofos, tolclofos-metilo, fosetil, fosetil-aluminio, ácido fosforoso
- otros fungicidas, por ejemplo acibenzolar-S-metilo, bentiavalicarb, carpropamida, clorotatonil, ciflufenamida, cimoxanil, dazomet, diclomezina, diclocimet, dietofencarb, edifenfos, etaboxam, fenhexamida, acetato de fentina, fenoxanil, ferimzona, fluazinam, fosetil, fosetil-aluminio, iprovalicarb, hexaclorobenceno, metrafenona, pencicurón, propamocarb, ftalida, tolclofos-metilo, quintozeno, zoxamid, isoprothiolano, probenfos, zoxamida, fluopicolida (picobenzamida); carpropamida, mandipropamida, N-(2-{4-[3-(4-clorofenil)-prop-2-inilo]x-3-metoxi-fenil}-etil)-2-metanosulfonilamino-3-metil-butiramida, N-(2-{4-[3-(4-cloro-fenil)-prop-2-inilo]x-3-metoxifenil}-etil)-2-etanosulfonilamino-3-metil-butiramida; furametpir, tfluzamida, pentiopirad, fenhexamida, (2-ciano-fenil)-amida del ácido 3,4-dicloro-isotiazol-5-carboxílico, flubentiavalicarb, éster metílico del ácido 3-(4-cloro-fenil)-3-(2-isopropoxycarbonilamino-3-metil-butirilamino)-propiónico, éster metílico del ácido {2-cloro-5-[1-(6-metil-piridin-2-ilmetoxiimino)-etil]-bencil}-carbámico, éster metílico del ácido {2-cloro-5-[1-(3-metil-benciloxiimino)-etil]-bencil}-carbámico, flusulfamida, ftalida, hexaclorobenceno

amidas de fórmula



- 30 en la que

X representa CHF_2 o CH_3 ; y

R^1, R^2 independientemente entre sí representan halógeno, metilo o halometilo;

- estrobilurinas, por ejemplo azoxistrobina, dimoxistrobina, enestroburina, fluoxastrobina, kresoxim-metilo, metominostrobrina, orisastrobina, picoxistrobina, piraclostrobina o trifloxistrobina,
 - derivados del ácido sulfénico, por ejemplo captafol, captan, diclofluanida, folpet, tolilfluanida,
 - cinamamidas y análogos, por ejemplo dimetomorf, flumetover o flumorf,
- fungicidas de amida, por ejemplo ciclofenamida o (Z)-N-[α -(ciclopropilmetoxiimino)-2,3-difluoro-6-(difluorometoxi)bencil]-2-fenilacetamida;

La siguiente lista de herbicidas muestra posibles sustancias activas, pero no pretende limitarse a éstas:

- 40 compuestos que inhiben la biosíntesis de lípidos, por ejemplo clorazifop, clodinafop, clofop, cihalofop, ciclofop, fenoxaprop, fenoxaprop-p, fentiaprop, fluzifop, fluzifop-p, haloxifop, haloxifop-P, isoxapirifop, metamifop, propaquizafop, quizalofop, quizalofop-p, trifop, aloxidim, butoxidim, cletodim, cloproxidim, cicloxidim, profoxidim, setoxidim, tepraloxidim, tralcoxidim, butilato, cicloato, dialato, dimepiperato, EPTC, esprocarb, etiolato, isopolinato,

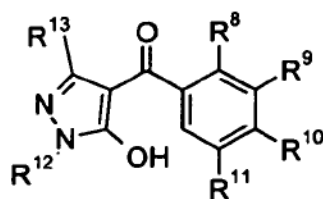
metiobencarb, molinato, orbencarb, pebulato, prosulfocarb, sulfalato, tiobencarb, tiocarbazil, trialato, vernolato, benfuresato, etofumesato y bensulida;

inhibidores de ALS tales como amidosulfurón, azimsulfurón, bensulfurón, clorimurón, clorsulfurón, cinosulfurón, ciclosulfamurón, etametsulfurón, etoxisulfurón, flazasulfurón, flupirsulfurón, foramsulfurón, halosulfurón, imazosulfurón, yodosulfurón, mesosulfurón, metsulfurón, nicosulfurón, oxasulfurón, primisulfurón, prosulfurón, pirazosulfurón, rimsulfurón, sulfometurón, sulfosulfurón, tifensulfurón, triasulfurón, tribenurón, trifloxisulfurón, triflusulfurón, tritosulfurón, imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquina, imazetapir, cloransulam, diclosulam, florasulam, flumetsulam, metosulam, penoxsulam, bispiribac, piriminobac, propoxycarbazona, flucarbazona, piribenzoxim, piriftalid y piritiobac;

compuestos que inhiben la fotosíntesis tales como atraton, atrazina, ametrina, aziprotrina, cianazina, cianatrina, clorazina, ciprazina, desmetrina, dimetametrina, dipropetrina, eglinazina, ipazina, mesoprazina, metometona, metoprotrina, prociazina, proglinazina, prometona, prometrina, propazina, sebutilazina, sebumetona, simazina, simetona, simetrina, terbumetona, terbutilazina y terbutrina;

inhibidores de la protoporfirinógeno-IX oxidasa tales como acifluorfenó, bifenox, clometoxifeno, clomitrofenó, etoxifeno, fluorodifeno, fluoroglucofenó, fluoronitrofenó, fomesafeno, furiloxifeno, halosafeno, lactofeno, nitrofenó, nitrofluorfenó, oxifluorfenó, fluazoloto, piraflufeno, cinidón-etilo, flumiclorac, flumioxazina, flumipropina, flutiacet, tidiazimina, oxadiazón, oxadiargilo, azafenidina, carfentrazona, sulfentrazona, pentoxazona, benzofendizona, butafenacilo, piraclonilo, profluzol, flufenpir, flupropacilo, nipiraclofenó y etnipromid;

herbicidas tales como metflurazón, norflurazón, flufenicán, diflufenicán, picolinafenó, beflubutamid, fluridona, flurocloridona, flurtamona, mesotriona, sulcotriona, isoxaclorol, isoxaflutol, benzofenap, pirazolinato, pirazoxifeno, benzobiciclón, amitrol, clomazona, aclonifén, 4-(3-trifluorometilfenoxi)-2-(4-trifluorometilfenil)pirimidina y derivados de benzoilo sustituidos con 3-heterociclilo de fórmula (véanse los documentos WO-A-96/26202, WO-A-97/41116, WO-A-97/41117 y WO-A-97/41118)



en la que los sustituyentes de R^8 a R^{13} tienen el siguiente significado:

R^8 , R^{10} son hidrógeno, halógeno, alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , alcoxilo C_1-C_6 , haloalcoxilo C_1-C_6 , alquiltio C_1-C_6 , alquilsulfínilo C_1-C_6 o alquilsulfonilo C_1-C_6 ;

R^9 significa un radical heterocíclico del grupo que consiste en tiazol-2-ilo, tiazol-4-ilo, tiazol-5-ilo, isoxazol-3-ilo, isoxazol-4-ilo, isoxazol-5-ilo, 4,5-dihidroisoxazol-3-ilo, 4,5-dihidroisoxazol-4-ilo y 4,5-dihidroisoxazol-5-ilo, pudiendo portar dichos radicales uno o varios sustituyentes, por ejemplo pueden estar mono, di, tri o tetrasustituidos con halógeno, alquilo C_1-C_4 , alcoxilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , haloalcoxilo C_1-C_4 o alquiltio C_1-C_4 ;

R^7 = hidrógeno, halógeno o alquilo C_1-C_6 ;

R^{12} = alquilo C_1-C_6 ;

R^{13} = hidrógeno o alquilo C_1-C_6 .

herbicidas adecuados adicionales son inhibidores de la EPSP sintasa tales como glifosato;

inhibidores de la glutamina sintasa tales como glufosinato y bilanafos;

inhibidores de la DHP sintasa tales como asulam;

inhibidores de la mitosis tales como benfluralina, butralina, dinitramina, etalfluralina, flucloalrina, isopropalina, metalpropalina, nitalina, orizalina, pendimetalina, prodiamina, profluralina, trifluralina, amiprofos-metilo, butamifos, ditiopir, tiazopir, propizamida, tebutam, clortal, carbetamida, clorbufam, clorprofam y profam;

inhibidores de VLCFA tales como acetocloro, alacloro, butacloro, butenacoloro, delacloro, dietatil, dimetacloro, dimetenamida, dimetenamida-p, metazacloro, metolacloro, s-metolacloro, pretilacloro, propacloro, propisocloro, prinacloro, terbucloro, tenilcloro, xilacloro, alidocloro, CDEA, epronaz, difenamid, napropamida, naproanilida, petoxamid, flufenacet, mefenacet, fentrazamida, anilofos, piperofos, cafenstrol, indanofan y tridifan;

inhibidores de la biosíntesis de celulosa tales como diclobenilo, clortiamida, isoxabén y flupoxam;

herbicidas tales como dinofenato, dinoprop, dinosam, dinoseb, dinoterb, DNOC, etinofeno y medinoterb;

herbicidas de auxina tales como clomeprop, 2,4-D, 2,4,5-T, MCPA, MCPA tioetilo, diclorprop, diclorprop-p, mecoprop, mecoprop-p, 2,4-DB, MCPB, clorambeno, dicamba, 2,3,6-TBA, tricamba, quinclorac, quinmerac, clopiralid, fluroxipir, picloram, triclopir y benazolina;

5 inhibidores del transporte de auxina tales como naptalam, diflufenzopir;

Además: benzoilprop, flamprop, flamprop-m, bromobutida, clorflurenol, cinmetilina, metildimron, etobenzanid, fosamina, metam, piributicarb, oxaziclomefona, dazomet, triaziflam y bromuro de metilo.

10 El término "protector" tiene el siguiente significado: Se conoce, que en algunos casos puede conseguirse mejor compatibilidad de los herbicidas mediante la aplicación conjunta de herbicidas de acción específica con compuestos activos orgánicos, que pueden actuar por sí mismos como herbicidas. En estos casos estos compuestos actúan como antídoto o antagonista y se denominan "protectores" debido al hecho de que reducen o evitan el daño de plantas útiles.

La siguiente lista muestra posibles protectores, pero no pretende limitarse a éstos:

15 benoxacor, cloquintocet, ciometrinil, diclormid, diciclonon, dietolato, fenclorazol, fenclorim, flurazol, fluxofenim, furilazol, isoxadifeno, mefenpir, mefenato, anhídrido naftálico, 2,2,5-trimetil-3-(dicloroacetil)-1,3-oxazolidina (R-29148), 4-(dicloroacetil)-1-oxa-4-azaspiro[4.5]decano (AD-67; MON 4660) y oxabetrinil.

La siguiente lista de compuestos con acción reguladora del crecimiento muestra posibles sustancias activas, pero no pretende limitarse a éstos:

20 1-naftilacetamida, ácido 1-naftilacético, ácido 2-naftiloxiacético, 3-CPA, 4-CPA, ancimidol, antraquinona, BAP, butifos; tribufos, butralina, clorflurenol, cloromequat, clofencet, ciclanilida, daminozida, dicamba, dikegulac-sodio, dimetipina, clorfenetol, etacelasil, etefon, eticlozato, fenoprop, 2,4,5-TP, fluoridamida, flurprimidol, flutriafol, ácido giberélico, giberilina, guazatina, imazalil, ácido indolilbutírico, ácido indolilacético, karectazan, quinetina, lactidicloretilo, hidrazida maleica, mefluidida, mepiquat-cloruro, naptalam, paclobutrazol, prohexadiona-calcio, quinmerac, sintofeno, tetciclacis, tidiazurón, ácido triyodobenzoico, triapentenol, triazetan, tribufos, trinexapacetilo, uniconazol.

• 2-metoxibenzofenonas, tal como se describen en el documento EP-A 897904 mediante la fórmula general I, por ejemplo metrafenona;

• 6-aril-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidinas tal como se describen, por ejemplo en los documentos WO 98/46608, WO 99.41255 o WO 03/004465 en cada caso mediante la fórmula general I;

30 Los ejemplos de herbicidas, que pueden formularse como composición acuosa de sustancia activa según la invención, comprenden:

• 1,3,4-tiadiazoles tales como butidazol y ciprazol;

35 • amidas tales como alidocloro, benzoilpropietilo, bromobutida, clortiamida, dimepiperato, dimetenamida, difenamida, etobenzanida, flampropmetilo, fosamina, isoxabén, metazacloro, alacloro, acetocloro, metolacloro, monalida, naptalam, pronamida, propanil;

• ácidos aminofosfóricos tales como bilanafos, buminafos, glufosinato-amonio, glifosato, sulfosato;

• aminotriazoles tales como amitrol, anilidas tales como anilofos, mefenacet;

• ácidos ariloxialcanoicos tales como 2,4-D, 2,4-DB, clomeprop, diclorprop, diclorprop-p, diclorprop-p, fenoprop, fluroxipir, MCPA, MCPB, mecoprop, mecoprop-p, napropamida, napro-panilida, triclopir;

40 • ácidos benzoicos tales como cloramben, dicamba;

• benzotiadiazinonas tales como bentazona;

• blanqueadores tales como clomazona, diflufenicán, fluorocloridona, flupoxam, fluridona, pirazolato, sulcotriona;

• carbamatos tales como carbetamida, clorbufam, clorprofam, desmedifam, fenmedifam, vernolato;

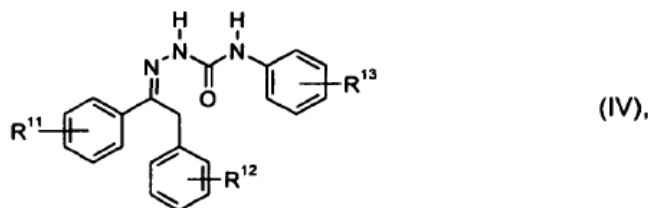
• ácidos quinolínicos tales como quinclorac, quinmerac;

45 • ácidos dicloropropiónicos tales como dalapón;

• dihidrobenzofuranos tales como etofumesato;

- dihidrofuran-3-onas tales como flurtamona;
- dinitroanilinas tales como benefina, butralina, dinitramina, etalfluralina, flucloralina, isopropalina, nitalina, orizalina, pendimetalina, prodiamina, profluralina, trifluralina, dinitrofenoles tales como bromofenoxim, dinoseb, dinoseb-acetato, dinoterb, DNOC, minoterb-acetato;
- 5 • difenil éteres tales como acifluorfen-sodio, aclonifeno, bifenox, clornitrofen, difenoxurón, etoxifeno, fluordifeno, fluoroglucofen-etilo, fomesafeno, furiloxifeno, lactofeno, nitrofen, nitrofluorfen, oxifluorfen;
- dipiridilos tales como ciperquat, difenzoquat-metilsulfato, diquat, paraquat-dicloruro;
- imidazoles tales como isocarbamida;
- 10 • imidazolinonas tales como imazametapir, imazapir, imazaquina imazetabenzmetilo, imazetapir, imazapic, imazamox;
- oxadiazoles tales como metazol, oxadiargilo, oxadiazón;
- oxiranos tales como tridifano;
- fenoles tales como bromoxinil, ioxinil;
- 15 • ésteres del ácido fenoxifenoxipropiónico tales como clodinafop, cihalofop-butilo, diclofop-metilo, fenoxaprop-etilo, fenoxaprop-p-etilo, fentiafop-etilo, fluzafop-butilo, fluzafop-p-butilo, haloxifop-etoxi-etilo, haloxifop-metilo, haloxifop-p-metilo, isoxapirifop, propaquizafop, quizalofop-etilo, quizalofop-p-etilo, quizalofop-tefurilo;
- ácidos fenilacéticos tales como clorfenac;
- ácidos fenilpropiónicos tales como clorfenprop-metilo;
- 20 • sustancias activas de IPP tales como benzofenap, cinidón-etilo, flumiclorac-pentilo, flumioxazina, flumipropina, flupropacilo, pirazoxifen, sulfentrazona, tidiazimina;
- pirazoles tales como nipiraclofen;
- piridazinas tales como cloridazona, hidrazida maleica, norflurazona, piridato;
- ácidos piridincarboxílicos tales como clopiralid, ditiopir, picloram, tiazopir;
- pirimidil éteres tales como ácido piritiobac, piritiobac-sodio, KIH-2023, KIH-6127;
- 25 • sulfonamidas tales como flumetsulam, metosulam;
- triazolcarboxamidas tales como triazofenamida;
- uracilos tales como bromacilo, lenacilo, terbacilo;
- 30 • además benazolina, benfuresato, bensulida, benzofluor, bentazona, butamifos, cafenstrol, clortal-dimetilo, cinmetilina, diclobenil, endotal, fluorbentrail, mefluidida, perfluidona, piperofos, topramezona y prohexandiona-calcio;
- sulfonilureas tales como amidosulfurón, azimsulfurón, bensulfurón-metilo, clorimurón-etilo, clorsulfurón, cinosulfurón, ciclosulfamurón, etametsulfurón-metilo, flazasulfurón, halosulfurón-metilo, imazosulfurón, metsulfurón-metilo, nicosulfurón, primisulfurón, prosulfurón, pirazosulfurón-etilo, rimsulfurón, sulfometurón-metilo, tifensulfurón-metilo, triasulfurón, tribenurón-metilo, triflusulfurón-metilo, tritosulfurón;
- 35 • sustancias activas de protección fitosanitaria de tipo ciclohexenona tales como aloxidim, cletodim, cloproxidim, cicloxidim, setoxidim y tralkoxidim. Sustancias activas herbicidas de tipo ciclohexenona muy especialmente preferidas son: tepraloxidim (véase AGROW, n.º 243, 3.11.95, página 21, caloxidim) y 2-(1-[2-{4-clorofenoxi}propil-oxiimino]butil)-3-hidroxi-5-(2H-tetrahidrotiopiran-3-il)-2-ciclohexen-1-ona y de tipo sulfonilureas: N-(((4-metoxi-6-[trifluorometil]-1,3,5-triazin-2-il)amino)carbonil)-2-(trifluorometil)-bencenosulfonamida.
- 40 Los ejemplos de insecticidas, que pueden formularse como composición acuosa de sustancia activa según la invención, comprenden:
- piretroides tales como bifentrina, ciflutrina, cicloprotrina, cipermetrina, deltametrina, esfenvalerato, etofenprox, fenpropatrina, fenvalerato, cihalotrina, lambda-cihalotrina, permetrina, silafluofen, tau-fluvalinato, teflutrina, tralometrina, alfa-cipermetrina, zeta-cipermetrina, permetrina;
- 45 • N-fenilsemicarbazonas, tal como se describen en el documento EP-A 462 456 mediante la fórmula general I, en

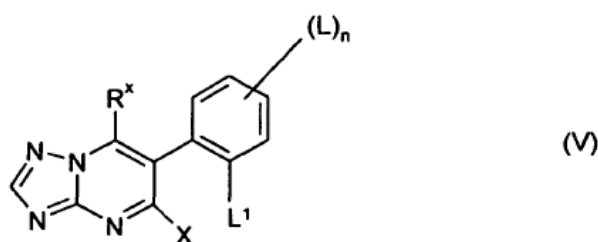
particular compuestos de fórmula general IV



- en la que R^{11} y R^{12} independientemente entre sí representan hidrógeno, halógeno, CN, alquilo C_1-C_4 , alcoxilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 o haloalcoxilo C_1-C_4 y R^{13} representa alcoxilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 o haloalcoxilo C_1-C_4 , por ejemplo compuesto IV, en el que R^1 representa 3- CF_3 y R^2 representa 4-CN y R^3 significa 4- OCF_3 .

Reguladores del crecimiento útiles son, por ejemplo cloromequat-cloruro, mepiquat-cloruro, prohexadiona-calcio o los del grupo de las giberelinas. A éstas pertenecen por ejemplo las giberelinas GA1, GA3, GA4, GA5 y GA7 etc. y las correspondientes exo-16,17-dihidrogiberelinas así como los derivados de las mismas, por ejemplo los ésteres con ácidos carboxílicos C_1-C_4 . Según la invención, se prefiere el acetato de exo-16,17-dihidro-GA5-13.

Una forma de realización preferida de la invención se refiere al uso de las composiciones de polímeros anfífilos según la invención para la producción de composiciones acuosas de sustancia activa de fungicidas, en particular estrobilurinas, azoles y 6-ariltriazolo[1,5-a]pirimidina, tal como se describen por ejemplo en los documentos WO 98/46608, WO 99/41255 o WO 03/004465 en cada caso mediante la fórmula general I, en particular sustancias activas de fórmula general V,



en la que:

R^x representa un grupo NR¹⁴R¹⁵, o alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado, que dado el caso está sustituido con halógeno, OH, alcoxilo C_1-C_4 , fenilo o cicloalquilo C_3-C_6 , alquenilo C_2-C_6 , cicloalquilo C_3-C_6 , cicloalquenilo C_3-C_6 , fenilo o naftilo, en los que los 4 últimos restos mencionados pueden presentar 1, 2, 3 ó 4 sustituyentes seleccionados de halógeno, OH, alquilo C_1-C_4 , haloalcoxilo C_1-C_4 , alcoxilo C_1-C_4 y haloalquilo C_1-C_4 ;

R^{14} , R^{15} independientemente entre sí representan hidrógeno, alquilo C_1-C_8 , haloalquilo C_1-C_8 , cicloalquilo C_3-C_{10} , halocicloalquilo C_3-C_6 , alquenilo C_2-C_8 , alcadienilo C_4-C_{10} , haloalquenilo C_2-C_8 , cicloalquenilo C_3-C_6 , halocicloalquenilo C_2-C_8 , alquinilo C_2-C_8 , haloalquinilo C_2-C_8 o cicloalquinilo C_3-C_6 ;

R^{14} y R^{15} junto con el átomo de nitrógeno, al que están unidos, forman un heterociclo de cinco a ocho miembros, que está unido a través de N y contiene uno, dos o tres heteroátomos adicionales del grupo de O, N y S como miembros de anillo y/o puede portar uno o varios sustituyentes del grupo de halógeno, alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , alquenilo C_2-C_6 , haloalquenilo C_2-C_6 , alcoxilo C_1-C_6 , haloalcoxilo C_1-C_6 , alqueniloxilo C_3-C_6 , haloalqueniloxilo C_3-C_6 , (exo)-alquileno C_1-C_6 y oxi-alquineloxilo C_1-C_3 ;

L se selecciona de halógeno, ciano, alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_4 , alcoxilo C_1-C_6 , haloalcoxilo C_1-C_4 y alcoxycarbonilo C_1-C_6 ;

L^1 significa halógeno, alquilo C_1-C_6 o haloalquilo C_1-C_6 y en particular flúor o cloro;

X representa halógeno, alquilo C_1-C_4 , ciano, alcoxilo C_1-C_4 o haloalquilo C_1-C_4 y preferiblemente representa halógeno o metilo y en particular significa cloro.

Ejemplos de compuestos de fórmula V son

5-cloro-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,

- 5-cloro-7-(4-metilpiperazin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
 5-cloro-7-(morfolin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
 5-cloro-7-(piperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
 5-cloro-7-(morfolin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
 5 5-cloro-7-(isopropilamino)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
 5-cloro-7-(ciclopentilamino)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
 5-cloro-7-(2,2,2-trifluoroetilamino)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
 5-cloro-7-(1,1,1-trifluoropropan-2-ilamino)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
 5-cloro-7-(3,3-dimetilbutan-2-ilamino)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
 10 5-cloro-7-(ciclohexilmetil)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
 5-cloro-7-(ciclohexil)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
 5-cloro-7-(2-metilbutan-3-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
 5-cloro-7-(3-metilpropan-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
 5-cloro-7-(4-metilciclohexan-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
 15 5-cloro-7-(hexan-3-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
 5-cloro-7-(2-metilbutan-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
 5-cloro-7-(3-metilbutan-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
 5-cloro-7-(1-metilpropan-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
 5-metil-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
 20 5-metil-7-(4-metilpiperazin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
 5-metil-7-(morfolin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
 5-metil-7-(piperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
 5-metil-7-(morfolin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
 5-metil-7-(isopropilamino)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
 25 5-metil-7-(ciclopentilamino)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
 5-metil-7-(2,2,2-trifluoroetilamino)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
 5-metil-7-(1,1,1-trifluoropropan-2-ilamino)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
 5-metil-7-(3,3-dimetilbutan-2-ilamino)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
 5-metil-7-(ciclohexilmetil)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
 30 5-metil-7-(ciclohexil)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
 5-metil-7-(2-metilbutan-3-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
 5-metil-7-(3-metilpropan-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
 5-metil-7-(4-metilciclohexan-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
 5-metil-7-(hexan-3-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
 35 5-metil-7-(2-metilbutan-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
 5-metil-7-(3-metilbutan-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina y
 5-metil-7-(1-metilpropan-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina.

Una forma de realización preferida adicional de la invención se refiere al uso de las composiciones de polímeros anfífilos según la invención para la producción de composiciones acuosas de sustancia activa de insecticidas, en particular de arilpirroles tales como clorfenapir, de piretroides tales como bifentrina, ciflutrina, ciclotrina, cipermetrina, deltametrina, esfenvalerato, etofenprox, fenpropatrina, fenvalerato, cihalotrina, lambda-cihalotrina, permetrina, silafluofen, tau-fluvalinato, teflutrina, tralometrina, alfa-cipermetrina, zeta-cipermetrina y permetrina, de neonicotinoides y de semicarbazonas de fórmula IV, de fipronil.

Los pesticidas mencionados anteriormente se utilizan frente a los siguientes parásitos.

Parásitos

El control del crecimiento vegetal no deseado significa control/destrucción de plantas, que crecen en lugares, en los que no se desean, por ejemplo de

Plantas dicotiledóneas de las especies: *Sinapis*, *Lepidium*, *Galium*, *Stellaria*, *Matricaria*, *Anthemis*, *Galinsoga*, *Chenopodium*, *Urtica*, *Senecio*, *Amaranthus*, *Portulaca*, *Xanthium*, *Convolvulus*, *Ipomoea*, *Polygonum*, *Sesbania*, *Ambrosia*, *Cirsium*, *Carduus*, *Sonchus*, *Solanum*, *Rorippa*, *Rotala*, *Lindernia*, *Lamium*, *Veronica*, *Abutilon*, *Emex*, *Datura*, *Viola*, *Galeopsis*, *Papaver*, *Centaurea*, *Trifolium*, *Ranunculus*, *Taraxacum*.

Plantas monocotiledóneas de las especies: *Echinochloa*, *Setaria*, *Panicum*, *Digitaria*, *Phleum*, *Poa*, *Festuca*, *Eleusine*, *Brachiaria*, *Lolium*, *Bromus*, *Avena*, *Cyperus*, *Sorghum*, *Agropyron*, *Cynodon*, *Monochoria*, *Fimbristylis*, *Sagittaria*, *Eleocharis*, *Scirpus*, *Paspalum*, *Ischaemum*, *Sphenoclea*, *Dactyloctenium*, *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*.

El término insectos o ácaros no deseados describe pero no se limita a los siguientes géneros:

Lepidoptera, por ejemplo *Agrotis ypsilon*, *Agrotis segetum*, *Alabama argillacea*, *Anticarsia gemmatilis*, *Argyresthia conjugella*, *Autographa gamma*, *Bupalus piniarius*, *Cacoecia murinana*, *Capua reticulana*, *Cheimatobia brumata*, *Choristoneura fumiferana*, *Choristoneura occidentalis*, *Cirphis unipuncta*, *Cydia pomonella*, *Dendrolimus pini*, *Diaphania nitidalis*, *Diatraea grandiosella*, *Earias insulana*, *Elasmopalpus lignosellus*, *Eupoecilia ambiguella*, *Evetria bouliana*, *Feltia subterranea*, *Galleria mellonella*, *Grapholitha funebrana*, *Grapholita molesta*, *Heliothis armigera*, *Heliothis virescens*, *Heliothis zea*, *Hellula undalis*, *Hibernia defoliaria*, *Hyphantria cunea*, *Hyponomeuta malinellus*, *Keiferia lycopersicella*, *Lambdina fuscicollis*, *Laphygma exigua*, *Leucoptera coffeella*, *Leucoptera scitella*, *Lithocolletis blanchardella*, *Lobesia botrana*, *Loxostege sticticalis*, *Lymantria dispar*, *Lymantria monacha*, *Lyonetia clerkella*, *Malacosoma neustria*, *Mamestra brassicae*, *Orgyia pseudotsugata*, *Ostrinia nubilalis*, *Panolis flammea*, *Pectinophora gossypiella*, *Peridroma saucia*, *Phalera bucephala*, *Phthorimaea operculella*, *Phyllocnistis citrella*, *Pieris brassicae*, *Plathypena scabra*, *Plutella xylostella*, *Pseudoplusia includens*, *Rhyacionia frustrana*, *Scrobipalpus absoluta*, *Sitotroga cerealella*, *Sparganothis pilleriana*, *Spodoptera frugiperda*, *Spodoptera littoralis*, *Spodoptera litura*, *Thaumtopoea pityocampa*, *Tortrix viridana*, *Trichoplusia ni* y *Zeiraphera canadensis*,

escarabajos (*Coleoptera*) por ejemplo *Agrilus sinuatus*, *Agriotes lineatus*, *Agriotes obscurus*, *Amphimallus solstitialis*, *Anisandrus dispar*, *Anthonomus grandis*, *Anthonomus pomorum*, *Atomaria linearis*, *Blastophagus piniperda*, *Blitophaga undata*, *Bruchus rufimanus*, *Bruchus pisorum*, *Bruchus lentis*, *Byctiscus betulae*, *Cassida nebulosa*, *Ceratomyia trifurcata*, *Ceutorhynchus assimilis*, *Ceutorhynchus napi*, *Chaetocnema tibialis*, *Conoderus vespertinus*, *Crioceris asparagi*, *Diabrotica longicornis*, *Diabrotica 12-punctata*, *Diabrotica virgifera*, *Epilachna varivestis*, *Epitrix hirtipennis*, *Eutinobothrus brasiliensis*, *Hylobius abietis*, *Hypera brunneipennis*, *Hypera postica*, *Ips typographus*, *Lema bilineata*, *Lema melanopus*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Limoniulus californicus*, *Lissorhoptrus oryzophilus*, *Melanotus communis*, *Meligethes aeneus*, *Melolontha hippocastani*, *Melolontha melolontha*, *Oulema oryzae*, *Otiorrhynchus sulcatus*, *Otiorrhynchus ovatus*, *Phaedon cochleariae*, *Phyllotreta chrysocephala*, *Phyllophaga sp.*, *Phyllophaga horticola*, *Phyllotreta nemorum*, *Phyllotreta striolata*, *Popillia japonica*, *Sitona lineatus* y *Sitophilus granaria*,

Diptera, por ejemplo *Aedes aegypti*, *Aedes vexans*, *Anastrepha ludens*, *Anopheles maculipennis*, *Ceratitis capitata*, *Chrysomya bezziana*, *Chrysomya hominivorax*, *Chrysomya macellaria*, *Contarinia sorghicola*, *Cordylobia anthropophaga*, *Culex pipiens*, *Dacus curcurbitae*, *Dacus oleae*, *Dasineura brassicae*, *Fannia canicularis*, *Gasterophilus intestinalis*, *Glossina morsitans*, *Haematobia irritans*, *Haplodiplosis equestris*, *Hylemyia platura*, *Hypoderma lineata*, *Liriomyza sativae*, *Liriomyza trifolii*, *Lucilia caprina*, *Lucilia cuprina*, *Lucilia sericata*, *Lycoria pectoralis*, *Mayetiola destructor*, *Musca domestica*, *Muscina stabulans*, *Oestrus ovis*, *Oscinella frit*, *Pegomya hysocyami*, *Phorbia antiqua*, *Phorbia brassicae*, *Phorbia coarctata*, *Rhagoletis cerasi*, *Rhagoletis pomonella*, *Tabanus bovinus*, *Tipula olivacea* y *Tipula paludosa*,

Thysanoptera, por ejemplo *Frankliniella fusca*, *Frankliniella occidentalis*, *Frankliniella tritici*, *Scirtothrips citri*, *Thrips oryzae*, *Thrips palmi* y *Thrips tabaci*,

Hymenoptera, por ejemplo *Athalia rosae*, *Atta cephalotes*, *Atta sexdens*, *Atta texana*, *Hoplocampa minuta*, *Hoplocampa testudinea*, *Monomorium pharaonis*, *Solenopsis geminata* y *Solenopsis invicta*,

Heteroptera, por ejemplo *Acrosternum hilare*, *Blissus leucopterus*, *Cirtopeltis notatus*, *Dysdercus cingulatus*, *Dysdercus intermedius*, *Eurygaster integriceps*, *Euschistus impictiventris*, *Leptoglossus phyllopus*, *Lygus lineolaris*,

Lygus pratensis, *Nezara viridula*, *Piesma quadrata*, *Solubea insularis* y *Thyanta perditor*,

Homoptera, por ejemplo *Acyrtosiphon onobrychis*, *Adelges laricis*, *Aphidula nasturtii*, *Aphis fabae*, *Aphis forbesi*, *Aphis pomi*, *Aphis gossypii*, *Aphis grossulariae*, *Aphis schneideri*, *Aphis spiraecola*, *Aphis sambuci*, *Acyrtosiphon pisum*, *Aulacorthum solani*, *Brachycaudus cardui*, *Brachycaudus helichrysi*, *Brachycaudus persicae*, *Brachycaudus prunicola*, *Brevicoryne brassicae*, *Capitophorus horni*, *Cerosiphia gossypii*, *Chaetosiphon fragaefolii*, *Cryptomyzus ribis*, *Dreyfusia nordmannianae*, *Dreyfusia piceae*, *Dysaphis radicola*, *Dysaulacorthum pseudosolani*, *Dysaphis plantaginea*, *Dysaphis pyri*, *Empoasca fabae*, *Hyalopterus pruni*, *Hyperomyzus lactucae*, *Macrosiphum avenae*, *Macrosiphum euphorbiae*, *Macrosiphon rosae*, *Megoura viciae*, *Melanaphis pyraeae*, *Metopolophium dirhodum*, *Myzodes persicae*, *Myzus ascalonicus*, *Myzus cerasi*, *Myzus varians*, *Nasonovia ribis-nigri*, *Nilaparvata lugens*, *Pemphigus bursarius*, *Perkinsiella saccharicida*, *Phorodon humuli*, *Psylla mali*, *Psylla piri*, *Rhopalomyzus ascalonicus*, *Rhopalosiphum maidis*, *Rhopalosiphum padi*, *Rhopalosiphum insertum*, *Sappaphis mala*, *Sappaphis mali*, *Schizaphis graminum*, *Schizoneura lanuginosa*, *Sitobion avenae*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Toxoptera aurantii* y *Viteus vitifolii*;

termitas (Isoptera), por ejemplo *Calotermes flavicollis*, *Leucotermes flavipes*, *Reticulitermes lucifugus* y *Termes natalensis*;

Orthoptera, por ejemplo *Acheta domestica*, *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Forficula auricularia*, *Gryllotalpa gryllotalpa*, *Locusta migratoria*, *Melanoplus bivittatus*, *Melanoplus femur-rubrum*, *Melanoplus mexicanus*, *Melanoplus sanguinipes*, *Melanoplus spretus*, *Nomadacris septemfasciata*, *Periplaneta americana*, *Schistocerca americana*, *Schistocerca peregrina*, *Stauronotus maroccanus* y *Tachycines asynamorus*;

Arachnoidea, por ejemplo ácaros, por ejemplo de las familias Argasidae, Ixodidae y Sarcoptidae, por ejemplo *Amblyomma americanum*, *Amblyomma variegatum*, *Argas persicus*, *Boophilus annulatus*, *Boophilus decoloratus*, *Boophilus microplus*, *Dermacentor silvarum*, *Hyalomma truncatum*, *Ixodes ricinus*, *Ixodes rubicundus*, *Omitodorus moubata*, *Otobius megnini*, *Dermanyssus gallinae*, *Psoroptes ovis*, *Rhipicephalus appendiculatus*, *Rhipicephalus evertsi*, *Sarcoptes scabiei* y Eriophyidae spp. por ejemplo *Aculus schlechtendali*, *Phyllocoptrata oleivora* y Eriophyes sheldoni; Tarsonemidae spp. por ejemplo *Phytonemus pallidus* y *Polyphagotarsonemus latus*; Tenuipalpidae spp. por ejemplo *Brevipalpus phoenicis*; Tetranychidae spp. por ejemplo *Tetranychus cinnabarinus*, *Tetranychus kanzawai*, *Tetranychus pacificus*, *Tetranychus telarius* y *Tetranychus urticae*, *Panonychus ulmi*, *Panonychus citri* y *Oligonychus pratensis*;

nematodos, en particular nematodos parasitarios de plantas, por ejemplo nematodos formadores de nódulos en las raíces de las plantas, *Meloidogyne hapla*, *Meloidogyne incognita*, *Meloidogyne javanica*, y otras especies de *Meloidogyne*; nematodos formadores de quistes, *Globodera rostochiensis* y otras especies de *Globodera*; *Heterodera avenae*, *Heterodera glycines*, *Heterodera schachtii*, *Heterodera trifolii*, y otras especies de *Heterodera*; nematodos formadores de agallas en las semillas, especies de *Anguina*; nematodos del tallo y de las hojas, especies de *Aphelenchoides*; nematodos de pelos urticantes, *Belonolaimus longicaudatus* y otras especies de *Belonolaimus*; nematodos de la madera del pino, *Bursaphelenchus xylophilus* y otras especies de *Bursaphelenchus*; nematodos de la enfermedad del anillo rojo, especies de *Criconema*, especies de *Criconemella*, especies de *Criconemoides*, especies de *Mesocriconema*; nematodos del tallo y del bulbo, *Ditylenchus destructor*, *Ditylenchus dipsaci* y otras especies de *Ditylenchus*; nematodos del aguijón, especies de *Dolichodorus*; nematodos espirales, *Helicotylenchus multicinctus* y otras especies de *Helicotylenchus*; nematodos de la vaina y vainoides, especies de *Hemicycliophora* y especies de *Hemicriconemoides*; especies de *Hirshmanniella*; nematodos lanza, especies de *Hoploaimus*; nematodos formadores de nódulos en las raíces falsos, especies de *Nacobbus*; nematodos aguja, *Longidorus elongatus* y otras especies de *Longidorus*; nematodos lesionadores, *Tylenchus neglectus*, *Pratylenchus penetrans*, *Pratylenchus curvatus*, *Pratylenchus goodeyi* y otras especies de *Pratylenchus*; nematodos barrenadores, *Radopholus similis* y otras especies de *Radopholus*; nematodos reniformes, *Rotylenchus robustus* y otras especies de *Rotylenchus*; especies de *Scutellonema*; nematodos deformador de la raíz, *Trichodorus primitivus* y otras especies de *Trichodorus*, especies de *Paratrichodorus*; nematodos del raquitismo, *Tylenchorhynchus claytoni*, *Tylenchorhynchus dubius* y otras especies de *Tylenchorhynchus*; nematodos de cítricos, especies de *Tylenchulus*; nematodos daga, especies de *Xiphinema*;

así como patógenos del arroz tales como

y patógenos del arroz por ejemplo gorgojo de agua del arroz (*Lissorhoptus oryzaphilus*), barrenador del tallo del arroz (*Chilo suppressalis*), cigarrero de la hoja del arroz, escarabajo de la hoja del arroz, polilla de la hoja del arroz (*Agromyza oryzae*), cicadélidos (*Nephotettix* spp.; especialmente cicadélido marrón menor, cicadélido del arroz verde), fulgomorfos (*Delphacidae*; especialmente fulgomorfo de espalda blanca, fulgomorfo del arroz marrón), chinches hediondas.

El término hongos fitopatógenos describe pero no se limita a las siguientes especies:

Blumeria graminis (mildió verdadero) en cereales, *Erysiphe cichoracearum* y *Sphaerotheca fuliginea* en cucurbitáceas, *Podosphaera leucotricha* en manzanas, *Uncinula necator* en vides, especies de *Puccinia* en cereales, especies de *Rhizoctonia* en algodón, arroz y césped, especies de *Ustilago* en cereales y caña de azúcar, *Venturia*

inaequalis en manzanas, especies de *Bipolaris* y *Drechslera* en cereales, arroz y césped, *Septoria nodorum* en trigo, *Botrytis cinerea* en fresas, hortalizas, plantas ornamentales y vides, especies de *Mycosphaerella* en plátanos, cacahuetes y cereales, *Pseudocercospora herpotrichoides* en trigo y cebada, *Pyricularia oryzae* en arroz, *Phytophthora infestans* en patatas y tomates, especies de *Pseudoperonospora* en cucurbitáceas y lúpulo, *Plasmopara viticola* en vides, especies de *Alternaria* en hortalizas y frutas así como especies de *Fusarium* y *Verticillium*, especies de *Bipolaris* y *Drechslera* así como *Pyricularia oryzae*, *Corticium sasakii* (syn. *Rhizoctonia solani*) y *Cochliobolus miyabeanus* en plantas de arroz y dado el caso en otras semillas, *Paecilomyces variotii* en materiales como madera.

Además las composiciones de polímeros anfífilos según la invención son adecuadas para la producción de composiciones acuosas de sustancia activa de sustancias activas farmacéuticas y profármacos. A éstos pertenecen benzodiazepinas, antihipertensores, vitaminas, citostáticos (en particular taxol), anestésicos, neurolépticos, antidepresivos, antibióticos, antimitóticos, fungicidas, quimioterápicos, agentes urológicos, inhibidores de la agregación plaquetaria, sulfonamidas, espasmolíticos, hormonas, inmunoglobulinas, sueros, agentes terapéuticos de la glándula tiroidea, psicofármacos, agentes contra el Parkinson y otros antihiperkinéticos, agentes oftálmicos, preparaciones para enfermedades nerviosas, reguladores del metabolismo de calcio, relajantes musculares, agentes anestésicos, hipolipemiantes, agentes terapéuticos del hígado, agentes coronarios, cardiotónicos, agentes inmunoterápicos, péptidos reguladores y sus sustancias inhibitoras, hipnóticos, sedantes, agentes ginecológicos, antipodágricos, fibrinolíticos, preparaciones enzimáticas y proteínas transportadoras, inhibidores enzimáticos, eméticos, agentes favorecedores de la circulación sanguínea, diuréticos, agentes de diagnóstico, corticoides, colinérgicos, agentes terapéuticos del tracto biliar, antiasmáticos, broncolíticos, bloqueantes de receptores beta, antagonistas de calcio, inhibidores de ECA, agente contra la arteriosclerosis, antiinflamatorios, anticoagulantes, agentes contra la hipotensión, antihipoglucémicos, agentes contra la hipertensión, antifibrinolíticos, antiepilépticos, antieméticos, antidotos, antidiabéticos, antiarrítmicos, antianémicos, antialérgicos, antihelmínticos, analgésicos, estimulantes, antagonistas de la aldosterona, agentes adelgazantes. Ejemplos de sustancias activas farmacéuticas adecuadas son en particular las sustancias activas mencionadas en los párrafos 0105 a 0131 del documento US 2003/0157170.

Además las composiciones de polímeros anfífilos según la invención son adecuadas para la producción de preparaciones acuosas de sustancias activas cosméticas, en particular de grasas y aceites cosméticos tales como aceite de cacahuate, aceite de jojoba, aceite de coco, aceite de almendra, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de ricino, aceite de soja o aceite de germen de trigo, aceites esenciales tales como aceite de pino, aceite de lavanda, aceite de romero, aceite de picea, aceite de pino silvestre, aceite de eucalipto, aceite de menta piperita, aceite de salvia, aceite de bergamota, aceite de trementina, aceite de melisa, aceite de salvia, aceite de enebro, aceite de limón, aceite de anís, aceite de cardamomo; aceite de menta piperita, aceite de alcanfor, etc. o de mezclas de estos aceites.

Además las composiciones de polímeros anfífilos según la invención son adecuadas para la producción de preparaciones acuosas de suplementos alimenticios tales como provitaminas y vitaminas insolubles en agua tales como vitamina A, acetato de vitamina A, vitamina D, vitamina E, derivados de tocoferol tales como acetato de tocoferol y vitamina K.

Además las composiciones de polímeros anfífilos adecuadas según la invención son adecuadas para la producción de preparaciones, preferiblemente acuosas, para el tratamiento de semillas.

Como ejemplos de tipos de formulación se mencionan concentrados emulsionables, suspensiones, concentrados solubles, concentrados dispersables, pastas, pastillas, polvos humectables, polvos finos (DP) o productos granulados (GR, FG, GG, MG), que pueden o bien ser dispersables o bien ser solubles en agua. Tipos de formulación habituales para el tratamientos de semillas son FS (concentrados fluidos), LS (disoluciones), DS (polvos para el tratamiento en seco), WS (polvos dispersables en agua para el tratamiento del estiércol líquido), SS (polvos solubles en agua SS) y ES (emulsión). La producción de estas formulaciones así como la tecnología necesaria para ello, la conoce el experto en la técnica (véanse los documentos US 3.060.084, EP-A 707 445 (para concentrados líquidos), Browning, "Agglomeration", Chemical Engineering, 4 de diciembre de 1967, 147-48, Perry's Chemical Engineer's Handbook, 4ª ed., McGraw-Hill, Nueva York, 1963, págs. 8-57 y ss., los documentos WO 91/13546, US 4.172.714, US 4.144.050, US 3.920.442, US 5.180.587, US 5.232.701, US 5.208.030, GB 2.095.558, US 3.299.566, Klingman, Weed Control as a Science, John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, 1961, Hance *et al.*, Weed Control Handbook, 8ª ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1989 y Mollet, H., Grubemann, A., Formulation technology, Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim (Republica federal de Alemania), 2001), 2. D. A. Knowles, Chemistry and Technology of Agrochemical Formulations, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1998 (ISBN 0-7514-0443-8).

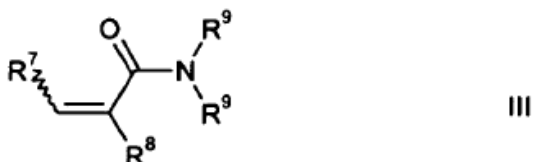
La presente invención también comprende semillas, que se trataron con dispersiones acuosas de polímero que contienen pesticidas. En el tratamiento de semillas se usan en general dosis de pesticidas de desde 0,1 hasta 10 kg/100 kg de semilla, preferiblemente de 1 a 5 kg/100 kg, en particular de 1 a 2,5 kg/100 kg.

El monómero o los monómeros (D) que puede o pueden polimerizarse opcionalmente en los polimerizados que se utilizan en el procedimiento según la invención, son distintos de (A). Como monómeros (D) preferidos se mencionan:

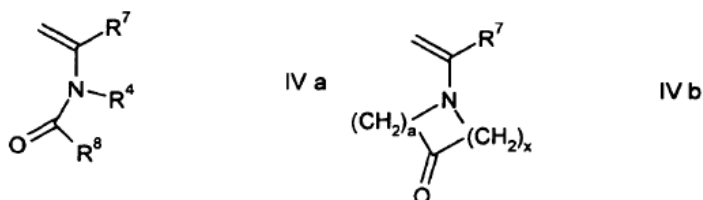
derivados de ácido carboxílico C₃-C₈ etilénicamente insaturados de fórmula general II



acrilamidas de fórmula III,



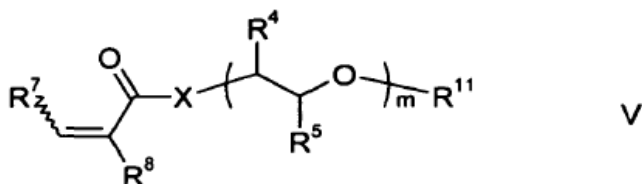
5 amidas no cíclicas de fórmula general IV a y amidas cíclicas de fórmula general IV b



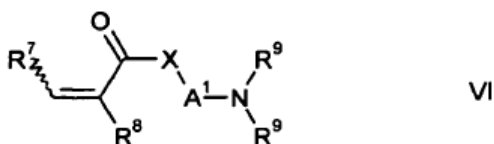
alquil C₁-C₂₀-vinil éteres tales como metilvinil éter, etilvinil éter, n-propilvinil éter, isopropilvinil éter, n-butilvinil éter, isobutilvinil éter, 2-etilhexilvinil éter o n-octadecilvinil éter;

10 N-vinil derivados de compuestos aromáticos que contienen nitrógeno, preferiblemente N-vinilimidazol, 2-metil-1-vinilimidazol, N-viniloxazolidona, N-viniltriazol, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, N-óxido de 4-vinilpiridina, N-vinilimidazolina, N-vinil-2-metilimidazolina,

éteres insaturados alcoxilados de fórmula general V,

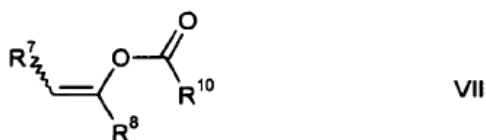


ésteres y amidas de fórmula general VI,

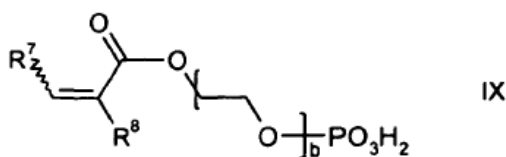


15

ésteres insaturados de fórmula general VII



Además, son adecuados monómeros que contienen grupos sulfonato, fosfato o fosfonato, tales como por ejemplo ácido vinsulfónico y ácido vinilfosfónico y compuestos de fórmula general IX



IX

en los que los grupos fosfato, los grupos sulfonato o los grupos fosfonato dado el caso pueden estar presentes parcial o completamente en forma de sales de metales alcalinos,

definiéndose las variables tal como sigue:

- 5 R^7 se selecciona de alquilo C_1-C_{10} no ramificado o ramificado, tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetil-propilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo; de manera especialmente preferible alquilo C_1-C_4 tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo, y en particular hidrógeno;
- 10 R^8 se selecciona de alquilo C_1-C_{10} no ramificado o ramificado, tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetil-propilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo; de manera especialmente preferible alquilo C_1-C_4 tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo, en particular metilo y en particular hidrógeno;
- 15 R^9 son iguales o diferentes y alquilo C_1-C_{22} , no ramificado o ramificado, tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-dodecilo, n-eicosilo; de manera especialmente preferible alquilo C_1-C_4 tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo o hidrógeno; con la condición de que en la fórmula II R^9 no represente hidrógeno;
- 20 A^1 es igual o diferente y alquileo C_2-C_6 , por ejemplo $-CH_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-(CH_2)_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)-$, $-(CH_2)_3-$, $-CH_2-CH(C_2H_5)-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_6-$, preferiblemente alquileo C_1-C_3 ; en particular $-(CH_2)_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)-$ y $-CH_2-CH(C_2H_5)-$;
- x es un número entero en el intervalo de desde 2 hasta 6, preferiblemente de 3 a 5;
- 25 a es un número entero en el intervalo de desde 0 hasta 6, preferiblemente en el intervalo de desde 0 hasta 2;
- b es un número entero en el intervalo de desde 1 hasta 40, preferiblemente de 1 a 10,
- m es un número entero en el intervalo de desde 2 hasta 200, preferiblemente de 10 a 40;
- 30 R^{10} , R^{11} son iguales o diferentes y se seleccionan de hidrógeno, alquilo C_1-C_{10} no ramificado o ramificado y en los que alquilo C_1-C_{10} no ramificado o ramificado se define tal como aparece anteriormente;
- X es oxígeno o $N-R^{12}$;
- 35 R^{12} se selecciona de alquilo C_1-C_{10} no ramificado o ramificado, tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetil-propilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, -hexilo; y en particular hidrógeno o metilo; fenilo.

Las variables restantes se definen tal como aparece anteriormente.

Compuestos seleccionados a modo de ejemplo de fórmula III son (met)acrilamidas tales como acrilamida, N-metilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-etilacrilamida, N-propilacrilamida, N-terc-butilacrilamida, N-terc-octilacrilamida, N-undecilacrilamida o las metacrilamidas correspondientes.

- 40 Compuestos seleccionados a modo de ejemplo de fórmula IV a son amidas del ácido N-vinilcarboxílico tales como N-vinilformamida, N-vinil-N-metilformamida, N-vinilacetamida o N-vinil-N-metilacetamida; representantes seleccionados a modo de ejemplo de compuestos de fórmula IV b son N-vinilpirrolidona, N-vinil-4-piperidona y N-vinil-épsilon-caprolactama.

- 45 Compuestos seleccionados a modo de ejemplo de fórmula VI son ésteres y amidas del ácido (met)acrílico tales como (met)acrilatos de N,N-dialquilaminoalquilo o N,N-dialquilaminoalquil(met)acrilamidas; ejemplos son acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, acrilato de N,N-dietilaminoetilo, metacrilato de N,N-dietilaminoetilo, acrilato de N,N-dimetilaminopropilo, metacrilato de N,N-dimetilaminopropilo, acrilato de N,N-

dietilaminopropilo, metacrilato de N,N-dietilaminopropilo, 2-(N,N-dimetilamino)etilacrilamida, 2-(N,N-dimetilamino)etilmetacrilamida, 2-(N,N-dietilamino)etilacrilamida, 2-(N,N-dietilamino)etilmetacrilamida, 3-(N,N-dimetilamino)propilacrilamida y 3-(N,N-dimetilamino)propilmetacrilamida.

- 5 Compuestos seleccionados a modo de ejemplo de fórmula VII son acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo o laurato de vinilo.

Preferiblemente como monómeros (D) se utilizan ésteres acrílicos.

De manera muy especialmente preferible se utiliza como monómero (D): acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilamida, vinil-n-butil éter, vinil-iso-butil éter, N-vinilformamida, N-vinilpirrolidona, 1-vinilimidazol, 4-vinilpiridina, ácido vinilfosfónico, ácido vinilsulfónico.

- 10 En una forma de realización de la presente invención se polimerizan los monómeros (A) a (D) tal como sigue:

del 5 al 30% en peso de monómero (A),

del 8 al 50% en peso de monómero (B),

del 40 al 75% en peso de monómero (C),

del 0 al 20% en peso de monómero (D),

- 15 definiéndose los monómeros tal como aparece anteriormente.

La producción de los polimerizados descritos puede realizarse tal como sigue. Es posible, copolimerizar entre sí los monómeros (A), (B), (C) y dado el caso (D) mediante polimerización en disolución, polimerización por precipitación o preferiblemente sin disolvente mediante polimerización en masa. A este respecto (A), (B), (C) y dado el caso (D) pueden copolimerizarse en forma de copolímeros estadísticos o como copolímeros de bloque.

- 20 Las condiciones de presión y temperatura para una copolimerización de (A), (B), (C) y dado el caso (D) en general no son críticas. Las temperaturas se encuentran por ejemplo en el intervalo de desde 60 hasta 200°C, preferiblemente de 90 hasta 160°C, la presión se encuentra por ejemplo en el intervalo de desde 1 hasta 10 bar, preferiblemente de 1 a 3 bar.

- 25 Como tiempos de reacción se tienen en cuenta, por ejemplo de 0,5 horas a 12 horas, aunque también son concebibles tiempos de reacción más cortos y más largos.

Como disolventes se tienen en cuenta preferiblemente aquellos disolventes, que se consideran como inertes frente a anhídridos que se derivan de ácidos dicarboxílicos con de 3 a 8 átomos de C, en particular acetona, tetrahidrofurano o 1,4-dioxano. Como agentes de precipitación son adecuados hidrocarburos aromáticos y alifáticos, por ejemplo tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, etilbenceno o mezclas de uno o varios de los hidrocarburos aromáticos mencionados anteriormente, n-hexano, éter de petróleo o isododecano. También son adecuadas mezclas de hidrocarburos aromáticos y alifáticos. Además también puede utilizarse agua como disolvente.

- 30

Preferiblemente se polimeriza en forma de una polimerización en masa sin la adición de disolventes.

Si se selecciona R^6 = hidrógeno, puede ser ventajoso, añadir ciertas cantidades de agua, por ejemplo del 1 al 30% en peso, con respecto a la masa de todos los monómeros y así evitar la formación de copolimerizados reticulados.

- 35 Puede añadirse un regulador, por ejemplo mercaptoetanol o n-dodecilmercaptano. Cantidades adecuadas son, por ejemplo, del 0,1 al 6% en peso, con respecto a la masa de todos los monómeros.

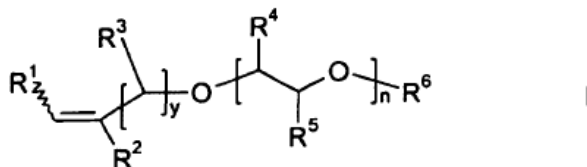
Se empieza la copolimerización ventajosamente mediante iniciadores, por ejemplo peróxidos o hidroperóxidos. Como peróxidos o hidroperóxidos se mencionan a modo de ejemplo peróxido de di-terc-butilo, peroctoato de terc-butilo, perpivalato de terc-butilo, per-2-etilhexanoato de terc-butilo, permaleinato de terc-butilo, perisobutirato de terc-butilo, peróxido de benzoílo, peróxido de diacetilo, peróxido de succinilo, peróxido de p-clorobenzoílo, peroxidicarbonato de diciclohexilo. También es adecuada la utilización de iniciadores redox, además de compuestos azoicos tales como 2,2'-azo-bis(isobutironitrilo), diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) y 2,2'-azo-bis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo). En general estos iniciadores se utilizan en cantidades de desde el 0,1 hasta el 20% en peso, preferiblemente del 0,2 hasta el 15% en peso, calculado con respecto a la masa de todos los monómeros.

- 40
- 45 Mediante la copolimerización descrita anteriormente se obtienen polimerizados. Los polimerizados que se producen pueden contener el compuesto de fórmula general I, y pueden someterse a una purificación según métodos convencionales, por ejemplo reprecipitación o eliminación por extracción de los monómeros que no han reaccionado. Sin embargo, puede omitirse la purificación y utilizarse los copolimerizados descritos anteriormente mezclados con el compuesto I. Si se utiliza un disolvente o agente de precipitación, es posible, eliminarlo una vez terminada la
- 50 copolimerización, por ejemplo mediante destilación.

El índice de polidispersividad de los polimerizados descritos anteriormente se encuentra en general entre 2 y 10, preferiblemente hasta 7, aunque también puede tomar valores más elevados.

Los valores de K de los polimerizados descritos anteriormente ascienden a de 6 a 100, preferiblemente de 10 a 60 (medidos según H. Fikentscher a 25°C en, por ejemplo, agua o tetrahidrofurano y una concentración de polímero del 1% en peso).

La producción de monómeros de fórmula general I es en sí conocida.



A continuación se describirá la invención más detalladamente haciendo referencia a los ejemplos.

Ejemplos:

- 10 Se utilizaron distintas sustancias poco solubles en agua, para someter a prueba la idoneidad de los polímeros según la invención como solubilizantes.

Tabla 1

Sustancia	Solubilidad en agua destilada (mg/l)
Pireno	0,13
Uvinul T150® (octiltriazona)	0,007
Cl solvent Red® (colorante)	< 0,001
Cinidón-etilo (herbicida)	0,057
Piroxicam (analgésico)	23
Piraclostrobina (fungicida)	2,4
Metconazol (fungicida)	15

Para someter a prueba la idoneidad de los polímeros como solubilizantes se realizaron las siguientes medidas:

15 Procedimiento 1: Disolución sólida

Se disolvieron 0,5 g de un polímero y 0,1 g de una sustancia seleccionada en DMF (aproximadamente 20 ml). Se agitó la mezcla y se evaporó totalmente el DMF, de modo que se obtuvo una dispersión líquida de las moléculas orgánicas en el polímero. Se añadió una disolución acuosa tamponada (100 ml, pH 6,8) y se agitó la mezcla durante 24 horas. Se obtienen dispersiones o disoluciones estables, es decir también tras aproximadamente una semana no se observó ninguna sedimentación. Tras la filtración se analizó la disolución mediante HPLC (detector UV) y se determinó la concentración de las sustancias.

Procedimiento 2: Emulsión de masa fundida

Se añadieron con agitación 10 g de masa fundida de sustancia activa en 90 g de disolución acuosa de polímero caliente a 65°C que contenía 30 g de polímero. Según la viscosidad de la disolución de polímero y sustancia activa se utilizaron para la solubilización un agitador magnético o un Ultraturrax. El tiempo necesario hasta el equilibrio de solubilización depende del polímero y de la sustancia activa y puede durar de segundos a horas. Se obtienen dispersiones o disoluciones estables, es decir también tras aproximadamente una semana no se observó ninguna sedimentación.

Procedimiento 3: Inversión de fases

Se disolvieron 10 g de la sustancia activa líquida o sólida y 30 g de polímero en un disolvente orgánico, que tiene un punto de ebullición por debajo de 100°C. Entonces se añadió agua con agitación y a continuación se eliminó el disolvente orgánico en rotavapor. Se añadió tanta agua, que la formulación acuosa resultante era al 10% de

sustancia activa y al 30% de polímero. Se obtienen dispersiones o disoluciones estables.

Ejemplos para la producción de los polímeros

Ejemplo de producción 1: Producción de un terpolímero (Pluriol A10R/ácido acrílico/estireno) (1:1:1)

- 5 Se calentaron 373,5 g (0,75 mol) de Pluriol A010R y 78 g (0,77 mol) de anhídrido del ácido acético con agitación hasta 150°C y se mantuvo una hora a 150°C. A continuación se añadieron de manera dosificada en el plazo de 5 horas 54 g (0,75 mol) de ácido acrílico, 78,0 g (0,75 mol) de estireno y 10,1 g de peróxido de di-terc-butilo. A continuación se volvió a calentar media hora a 150°C.

Valor de K = 17 (1% en agua)

Ejemplo de producción 2: Producción de un terpolímero (Pluriol A10R/ácido acrílico/estireno) (1:1:3)

- 10 Se colocaron previamente 373,5 g (0,75 mol) de Pluriol A010R en una caldera de 2 l y se calentaron bajo un flujo de nitrógeno suave hasta 150°C. Tras alcanzar esta temperatura se añadieron de manera dosificada en el plazo de 5 horas 54 g (0,75 mol) de ácido acrílico, 234,0 g de estireno y 13,23 g de peróxido de di-terc-butilo. A continuación se mantuvo esta mezcla básica media hora a 150°C.

Valor de K (1% en agua) = 23

- 15 CPG en N,N-dimetilacetamida (patrón de PMMA): Mn = 3.100, Mw = 63.000

Ejemplos de formulación

Ejemplo de formulación 1:

Resultados de solubilización con el polímero del ejemplo de producción 1 según el procedimiento 1:

Tabla 2

Sustancia activa	Solubilidad en agua destilada [mg/l]	Solubilidad en presencia del polímero [mg/l]
Uvinul T 150®	0,007	2,3
Cinidón-etilo	0,057	0,5
Pireno	0,13	7
Piroxicam	23	92

20

Ejemplo de formulación 2:

Resultados de solubilización con el polímero del ejemplo de producción 2 según el procedimiento 1:

Tabla 3

Sustancia activa	Solubilidad en agua destilada [mg/l]	En presencia del polímero [mg/l]
Uvinul T 150®	0,007	79
Cinidón-etilo	0,057	57
Pireno	0,13	63
Cl solvent Red®	< 0,001	0,2
Piroxicam	23	167

Ejemplo de formulación 3:

Solubilización de piraclostrobina con el polímero del ejemplo de producción 2 según el procedimiento 3

Se disolvieron 10 g del fungicida piraclostrobina junto con 30 g del polímero del ejemplo 2 en 100 g de THF. Entonces se añadió tanta agua con agitación (agitador magnético), que tras la eliminación del disolvente orgánico en rotavapor, la formulación acuosa resultante contenía un 10% de sustancia activa y un 30% de polímero.

La sustancia activa piraclostrobina es, a 70°C, una masa fundida con buena fluidez (viscosidad 2200 mPas) y también puede formularse según el procedimiento 2. La formulación es en ambos casos homogénea, estable a la sedimentación al menos varios meses y puede diluirse con agua (sometido a prueba con agua desionizada y 10°dH) de manera estable a la sedimentación y cristalización.

- 5 Las partículas de polímero-sustancia activa son esféricas y tiene un diámetro de aproximadamente 30 nm. En el microscopio electrónico (TEM) no pudo detectarse ningún cristal de sustancia activa.

La formulación de fungicida nanoparticulada, que sólo contenía agua, polímero y sustancia activa, se comparó con una de las formulaciones comerciales de la sustancia activa piraclostrobina con respecto a la acción biológica en el invernadero.

- 10 Para ello se diluyeron las formulaciones de sustancia activa con agua del grifo hasta las concentraciones de sustancia activa deseadas (entre 4 y 250 ppm). La aplicación en tomatas tuvo lugar en una cabina de rociado con un volumen de 25 ml, que corresponde a una cantidad de agua habitual en la práctica de aproximadamente 500 l/ha. Se inoculó el hongo patrón (*Phytophthora infestans*) 7 días tras el tratamiento. Se colocaron las plantas del ensayo en el invernadero a 18-20°C y al 90% de humedad relativa. La evaluación tuvo lugar 5 días tras la inoculación
- 15 mediante determinación de la infestación porcentual de las hojas.

Los resultados de las pruebas biológicas se resumen en la siguiente tabla (tabla 4).

Tabla 4: Infestación de *Phytophthora infestans* [%] en tomates tras cinco días en función del contenido en sustancia activa

	Infestación [%]	Infestación [%]
Dosis [ppm]	Formulación del ejemplo 3	Producto comercial ¹
250	0	0
63	0	0
16	0	0
4	3	4
1) Formulación EC: el 23,5% en peso de piraclostrobina, el 4,7% en peso de agente humectante aniónico y el 4,7% en peso de agente humectante no iónico en el 67,1% en peso de un disolvente aromático		

20 Ejemplo de formulación 4:

Solubilización de piraclostrobina del ejemplo de producción 2 según el procedimiento 2

- La piraclostrobina es a 70°C una masa fundida con buena fluidez (viscosidad 2200 mPas) y también se formuló según la instrucción 2 general a una temperatura de 70°C. La composición de sustancia activa obtenida era homogénea, casi transparente visualmente, al menos varias meses estable a la sedimentación y podía diluirse en agua (tanto con agua desionizada como con agua 10°dH), sin que se produjera una sedimentación o una cristalización de la sustancia activa. Según la razón sustancia activa-polímero (entre 1:2,5 y 1:1) se midieron en la dispersión de luz dinámica diámetros medios entre 30 y 65 nm. En el microscopio de transmisión electrónica no pudo detectarse ninguna partícula de sustancia activa.
- 25

- La formulación de fungicida nanoparticulada, que solo contenía agua, polímero y sustancia activa, se comparó con una de las formulaciones comerciales de la sustancia activa piraclostrobina con respecto a la acción biológica en el invernadero.
- 30

- Para ello se diluyeron las formulaciones de sustancia activa con agua del grifo hasta las concentraciones de sustancia activa deseadas (entre 4 y 250 ppm). La aplicación en tomatas tuvo lugar en una cabina de rociado con un volumen de 25 ml, que corresponde a una cantidad de agua habitual en la práctica de aproximadamente 500 l/ha. Se inoculó el hongo patrón (*Phytophthora infestans*) 7 días tras el tratamiento. Se colocaron las plantas del ensayo en el invernadero a 18-20°C y al 90% de humedad relativa. La evaluación tuvo lugar 5 días tras la inoculación
- 35

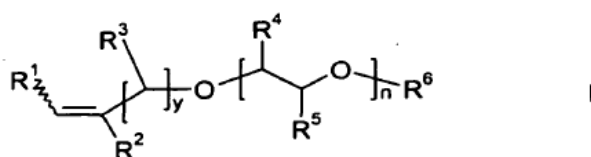
mediante determinación de la infestación porcentual de las hojas.

Tabla 4: Infestación de *Phytophthora infestans* [%] en tomates tras cinco días en función del contenido en sustancia activa

	Infestación [%]	Infestación [%]
Dosis [ppm]	Formulación del ejemplo 4	Producto comercial ¹
250	0	0
63	0	0
16	0	0
4	6	4
1) Formulación EC: el 23,5% en peso de piraclostrobina, el 4,7% en peso de agente humectante aniónico y el 4,7% en peso de agente humectante no iónico en el 67,1% en peso de un disolvente aromático		

REIVINDICACIONES

1. Composición acuosa de sustancia activa que contiene agua,
polímeros que contienen grupos poliéter anfífilos como solubilizantes y
como sustancia activa y/o de efecto herbicidas, fungicidas, nematocidas, acaricidas, insecticidas, sustancias activas
que regulan el crecimiento vegetal y sustancias activas farmacéuticas,
pudiendo obtenerse los polímeros mediante copolimerización de
(A) del 5 al 30% en peso de ácido (met)acrílico o anhídrido del ácido maleico,
(B) del 5 al 80% en peso de estireno,
(C) del 10 al 90% en peso de al menos un éter insaturado alcoxilado de fórmula general I



- (D) del 0 al 20% en peso de monómeros monoetilénicamente insaturados adicionales,
definiéndose en la fórmula I las variables tal como sigue:

R^1 y R^3 son hidrógeno;

R^2 se selecciona de hidrógeno o metilo;

R^4 , R^5 son en cada caso hidrógeno;

R^6 se selecciona de hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{--C}_4$,

n es un número entero desde 3 hasta 100,

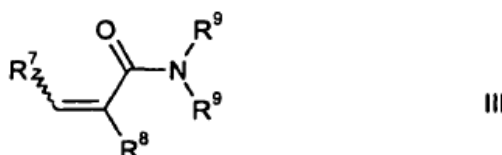
y es 1.

2. Composición acuosa de sustancia activa según la reivindicación 1, caracterizada porque en la fórmula I el resto R^6 es hidrógeno.

3. Composición acuosa de sustancia activa según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada porque como sustancia activa y/o de efecto están contenidos herbicidas, fungicidas, nematocidas, acaricidas, insecticidas, sustancias activas que regulan el crecimiento vegetal.

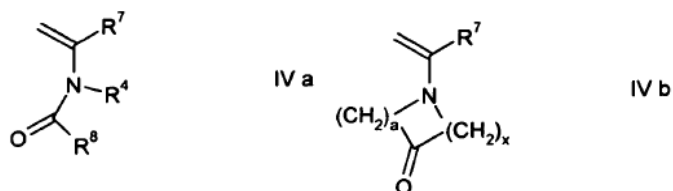
4. Composición acuosa de sustancia activa según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el porcentaje de disolventes orgánicos asciende a no más del 10% en peso.

5. Composición acuosa de sustancia activa según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque (D) se selecciona de derivados de ácidos carboxílicos $\text{C}_3\text{--C}_8$ etilénicamente insaturados de fórmula general II



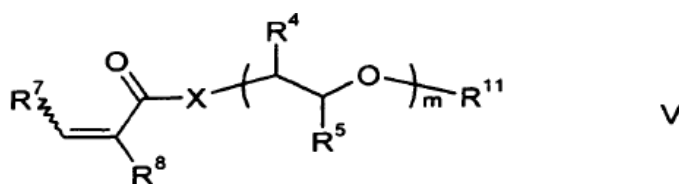
acrilamidas de fórmula III,

amidas no cíclicas de fórmula general IV a o amidas cíclicas de fórmula general IV b

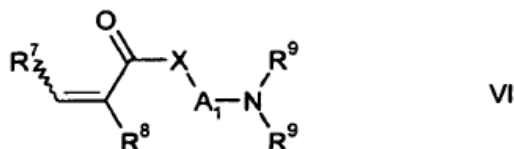


alquil C₁-C₂₀-vinil éteres,

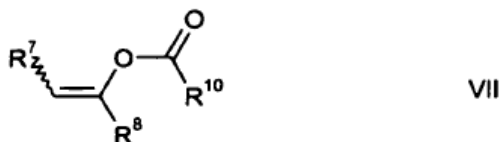
- 5 N-vinil derivados de compuestos aromáticos que contienen nitrógeno, ésteres insaturados alcoxilados de fórmula general V,



ésteres o amidas de fórmula general VI



- 10 ésteres insaturados de fórmula general VII



monómeros que contienen grupos sulfonato, fosfato o fosfonato, definiéndose en las fórmulas generales II a VII las variables tal como sigue:

R⁷, R⁸ son iguales o diferentes y se seleccionan de hidrógeno y alquilo C₁-C₁₀,

- 15 R⁹ son iguales o diferentes y se seleccionan de hidrógeno o alquilo C₁-C₂₂ con la condición de que en la fórmula II R⁹ no represente hidrógeno,

A₁ es alquileo C₂-C₆, ramificado o no ramificado;

x es un número entero en el intervalo de desde 2 hasta 100,

a es un número entero en el intervalo de desde 0 hasta 6,

- 20 m es un número entero en el intervalo de desde 2 hasta 200,

R¹⁰, R¹¹ son iguales o diferentes y se seleccionan de hidrógeno y alquilo C₁-C₁₀,

X es oxígeno o N-R¹²

R¹² se selecciona de hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀, fenilo,

- 25 y las variables restantes se definen tal como se representaron anteriormente, con la condición de que en la fórmula II R⁹ no represente hidrógeno.

6. Composición acuosa de sustancia activa según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque (A) es ácido (met)acrílico.

7. Composición acuosa de sustancia activa según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque en la fórmula I el índice n es 3-40.
 8. Composición acuosa de sustancia activa según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque se polimerizan
- 5 del 5 al 30% en peso de monómero (A),
del 8 al 50% en peso de monómero (B),
del 40 al 75% en peso de monómero (C),
del 0 al 20% en peso de monómero (D).