

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 423 755**

51 Int. Cl.:

**A01C 1/06** (2006.01)

**A01N 25/24** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.08.2008 E 08803030 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2013 EP 2175709**

54 Título: **Métodos para tratamiento de semillas**

30 Prioridad:

**16.08.2007 EP 07114464**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**24.09.2013**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ISRAELS, RAFEL;  
LANDES, ANDREAS;  
VOESTE, DIRK;  
STEPHAN, DORIS;  
SOWA, CHRISTIAN;  
BRUCHMANN, BERND;  
SCHOENFELDER, DANIEL y  
CLAUSS, JOACHIM**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 423 755 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**

Métodos para tratamiento de semillas

La presente invención se relaciona con métodos para tratamiento de semillas. La presente invención también se relaciona con el uso de polímeros hiperramificados en las composiciones para tratamiento de semillas.

5 El tratamiento para semillas es el proceso de aplicar ingredientes activos a las semillas con el fin de apoyar la germinación y/o el crecimiento de una amplia variedad de cultivos. Ejemplos típicos incluyen la aplicación de pesticidas tales como fungicidas, insecticidas y reguladores del crecimiento de las plantas.

10 Siendo una alternativa a la tradicional aspersión dispersa de pesticidas, las composiciones para tratamiento de semillas deben satisfacer un cierto número de requerimientos especiales que incluyen su aplicabilidad a las semillas en equipos comerciales, la adhesión de los ingredientes activos a las semillas tratadas, y buena fluidez de las semillas tratadas. Desde luego, las semillas tratadas deben aún ser capaces de germinar.

Con el fin de mejorar la adhesión de los ingredientes activos a la semilla, pueden agregarse polímeros formadores de película solubles en agua o dispersables en agua a la composición para tratamiento de semillas. La EP-A 1 139 738 describe un cierto número de tales polímeros.

15 De acuerdo con la US 6,121,193, el tratamiento de semillas de arroz es particularmente desafiante porque las semillas de arroz se asperjan con agua de 24 a 48 horas antes de la siembra. Esta fase de aspersión con agua exhibe la desventaja de lixiviar sobre el material agroquímico activo unido a la semilla. Para tratar este problema la US 6,121,193 propone el uso de polietilimininas hiperramificadas para mejorar la adhesión de los ingredientes activos a las semillas de arroz.

20 En el recubrimiento de una semilla, los polímeros también pueden tener un efecto sobre la biodisponibilidad del ingrediente activo y así proveer un efecto de liberación lenta. Este efecto puede ser deseable si da como resultado una eficacia prolongada del ingrediente activo. También, los recubrimientos de liberación lenta pueden mejorar la germinación de las semillas reduciendo la liberación de ingredientes fitotóxicos activos en las etapas tempranas del desarrollo de la planta. Los efectos de liberación lenta pueden ser modulados combinando polímeros formadores de película con portadores inertes tales como arcilla. Estos efectos pueden ser afinados adicionalmente aplicando un recubrimiento en capas múltiples (WO 2004/049778).

Una desventaja de utilizar polímeros para adherir ingredientes activos a las semillas es que las semillas frecuentemente se hacen pegajosas. Las semillas pegajosas mostraron una fluidez reducida. Esto puede ser problemático, por ejemplo, durante la siembra.

30 Aunque el uso de polímeros en composiciones para el tratamiento de semillas es bien conocido en la técnica, los polímeros comúnmente usados tienden a proveer composiciones para tratamiento de semillas que no son completamente satisfactorios. Es especialmente la combinación de requerimientos específicos para la semilla y generales para las composiciones de tratamiento de semillas lo que sigue siendo difícil de lograr.

35 Es un objeto de la presente invención proveer composiciones para tratamiento de semillas que son efectivas para adherir los ingredientes activos a las semillas, mostrando aún las semillas tratadas buen flujo y germinación.

40 Se ha encontrado ahora que ciertos polímeros hiperramificados pueden ser usados ventajosamente en las composiciones para tratamiento de semillas. Tales composiciones son muy efectivas en pegar los ingredientes activos a las semillas. Todavía las semillas tratadas mostrarán flujo y propiedades de germinación aceptables. Los polímeros hiperramificados pueden ser incorporados en composiciones estándar para el tratamiento de semillas o mezclados con ellas justo antes de la aplicación.

La invención por lo tanto se relaciona con un método para tratar semillas, el cual comprende aplicar a un lote de semillas una cantidad efectiva de una composición para tratamiento de semillas que comprende un ingrediente activo y un polímero hiperramificado, en donde la semilla es maíz, trigo, cebada, avena, sys, espelta, vegetales, soja o colza. Las realizaciones particulares de las composiciones se definen en las reivindicaciones y se divulgan aquí.

45 Las composiciones de la presente invención muestran buena adhesión de los ingredientes activos a las semillas y las semillas tratadas con las composiciones de la presente invención muestran buen flujo. La germinación de las semillas tratadas no se afecta.

Tal como se utiliza aquí, una "composición" comprende al menos un ingrediente activo y al menos un agente auxiliar.

Tal como se utiliza aquí, ingredientes comprende ingredientes activos y agentes auxiliares.

En la presente invención, un "ingrediente activo" es un compuesto que directamente ejerce un efecto biológicamente relevante, preferiblemente un efecto pesticida tal como se describe aquí.

5 El término "agente auxiliar" se refiere a un compuesto o combinación de compuestos que no ejercen un efecto biológicamente relevante por sí mismo, pero apoya los efectos del ingrediente activo. Cuando se utilizan agentes auxiliares, su selección dependerá de los ingredientes activos y de los procedimientos seleccionados para el tratamiento de las semillas.

Las composiciones comprenden así un componente ingrediente activo ("A") y un componente agente auxiliar ("B"). El componente ingrediente activo ("A") de la composición comprende uno o más ingredientes activos. El componente agente auxiliar ("B") comprende uno o más agentes auxiliares.

10 Tal como se utiliza aquí, el término "al menos uno" se refiere a 1, 2, 3 o más miembros de un grupo e incluyen mezclas de 2, 3 o más diferentes miembros del grupo.

A menos que se indique otra cosa, todas las cantidades en % en peso se refieren al peso de la composición (o formulación) total.

15 En general, las composiciones comprenden de 0.005% en peso a 95% en peso, preferiblemente de 0.1% en peso a 90% en peso, en particular de 5% en peso a 50% en peso, del componente ingrediente activo "A", siendo formado el resto por el componente "B". En este contexto, los ingredientes activos se emplean en una pureza de 90% a 100%, preferiblemente de 95% a 100% (de acuerdo con el espectro de RMN).

20 De acuerdo con la invención, el ingrediente activo se selecciona especialmente a partir de agentes activos en la protección de plantas (pesticidas). Tal agente tiene el propósito o efecto de prevenir la infección de una planta por cualquier plaga o de repeler, desterrar o destruir la plaga o reducir de alguna otra manera el daño causado por ella. Las plagas de las plantas pueden pertenecer a diferentes grupos de organismos; los animales superiores, en particular insectos y ácaros, incluyen numerosas plagas, como nematodos y babosas; vertebrados tales como mamíferos y aves, son hoy de importancia secundaria en países industrializados. Grupos numerosos de microbios, incluyendo hongos, bacterias, incluyendo micoplasmas, virus y viroides, comprenden plagas, e incluso malezas, las cuales compiten con plantas útiles por un hábitat limitado y otros recursos, pueden ser clasificados como plagas en un sentido amplio. Los pesticidas comprenden en particular, aficidas, acaricidas, desecantes, bactericidas, 25 quimioesterilizantes, desfoliantes, inhibidores de la alimentación, fungicidas, herbicidas, aseguradores de herbicidas, agentes para la atracción de insectos, insecticidas, repelentes de insectos, molusquicidas, nematocidas, perturbadores del acoplamiento, activadores de las plantas, reguladores del crecimiento vegetal, rodenticidas, repelentes de mamífero, sinergistas, repelentes de aves y virucidas.

30 La siguiente lista de pesticidas que pueden ser usados de acuerdo con la invención, está prevista para ilustrar los posibles ingredientes activos, pero no impone ninguna limitación:

A. Insecticidas y acaricidas

35 A.1. Organo(tio)fosfatos: acephate, azametifos, azinphos-metilo, clorpirifos, clorpirifos-metilo, clorfenvinphos, diazinon, diclorvos, dicrotophos, dimetoate, disulfoton, ethion, fenitrothion, fenthion, isoxathion, malathion, metamidophos, metidathion, metil-parathion, mevinphos, monocrotophos, oxidemetonmetilo, paraoxon, parathion, fenthoate, phosalone, phosmet, fosphamidon, phorate, phoxim, pirimiphosmetilo, profenofos, prothiofos, sulprophos, tetraclorvinphos, terbufos, triazophos, triclofon;

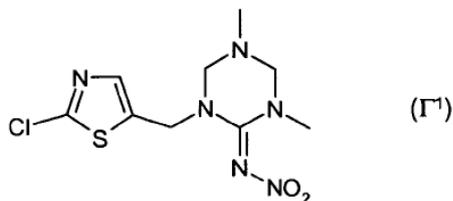
40 A.2. Carbamatos: alanycarb, aldicarb, bendiocarb, benfuracarb, carbarilo, carbofuran, carbosulfan, fenoxicarb, furathiocarb, metiocarb, metomilo, oxamilo, pirimicarb, propoxur, thiodicarb, triazamato;

A.3. Piretroides: allethrin, bifenthrin, cyfluthrin, cyhalothrin, cyfenothrin, cypermetrin, alpha-cypermetrin, beta-cypermetrin, zeta-cypermetrin, deltametrin, esfenvalerate, etofenprox, fenpropathrin, fenvalerate, imiprothrin, lambda-cyhalothrin, gamma-cyhalothrin, permethrin, prallethrin, pirethrin I y II, resmetrin, silafluofen, tau-fluvalinato, tefluthrin, tetrametrin, tralometrin, transfluthrin, profluthrin, dimefluthrin;

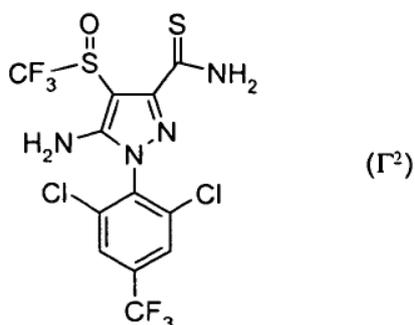
45 A.4. Reguladores del crecimiento: a) inhibidores de la síntesis de quitina: benzoilureas: clorfluazuron, diflubenzuron, flucicloxuron, flufenoxuron, hexaflumuron, lufenuron, novaluron, teflubenzuron, triflumuron; buprofezin, diofenolan, hexythiazox, etoxazol, clofentazina; b) antagonistas de la ecdisona: halofenozide, metoxifenozide, tebufenozide, azadirachtin; c) juvenoides: piriproxifen, metoprene, fenoxicarb; d) inhibidores de la biosíntesis de lípidos: spirotetramat, spiromesifen, spirotetramat;

50 A.5. Compuestos agonistas/antagonistas del receptor nicotínico: clotianidin, dinotefuran, imidacloprid, tiametoxam, nitenpiram, acetamiprid, tiacloprid;

El compuesto de tiazol de la fórmula ( $\Gamma^1$ )

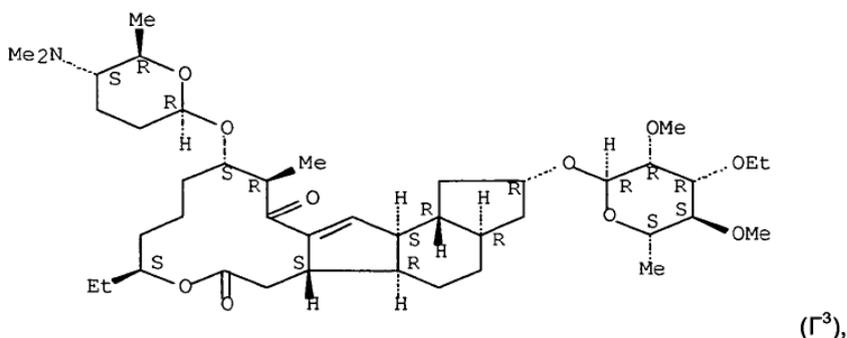


A.6. Compuestos agonistas de GABA: acetoprole, endosulfan, ethiprole, fipronilo, vanilprole, pirafloprole, piriprole, el compuesto de fenilpirazol de la fórmula ( $\Gamma^2$ )



5

A.7. Insecticidas macrocíclicos de lactona: abamectin, emamectin, milbemectin, lepimectin, spinosad, el compuesto de la fórmula ( $\Gamma^3$ ) (CAS No. 187166-40-1)



A.8. Compuestos de METII: fenazaquin, piridaben, tebufenpirad, tolfenpirad, flufenerim;

10 A.9. Compuestos de METI II y III: acequinocilo, fluacyprim, hydrametilnon;

A.10. Compuestos desacopladores: clorfenapir;

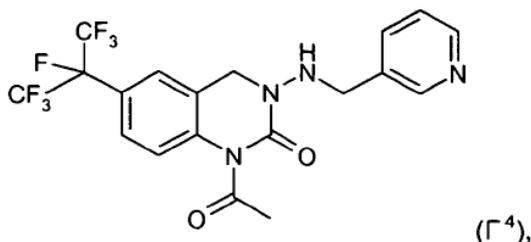
A.11. Compuestos inhibidores de la fosforilación oxidativa: cyhexatin, diafenthion, fenbutatin óxido, propargite;

A.12. Compuestos perturbadores de la muda de piel: cyromazina;

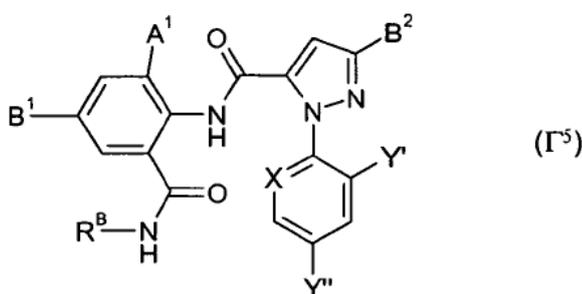
A.13. Compuestos inhibidores de la función mixta de oxidasa: piperonilo butóxido;

15 A.14. Compuestos bloqueadores del canal de sodio: indoxacarb, metaflumizona;

A.15. Diversos: benclotiaz, bifenazate, cartap, flonicamid, piridalilo, pymetrozine, azufre, thiociclam, flubendiamida, ctenopirafen, flupirazofos, cyflumetofen, amidoflumet, el compuesto de aminoquinazolinona de fórmula ( $\Gamma^4$ )



N-R'-2,2-dihalo-1-R''ciclo-propanocarboxamida-2-(2,6-dicloro-a,a,a-tri-fluoro-p-tolil)hidrazona o N-R'-2,2-di(R''')propionamida-2-(2,6-dicloro-a,a,a-trifluoro-p-tolil)-hidrazona, en donde R' es metilo o etilo, halo es cloro o bromo, R'' es hidrógeno o metilo y R''' es metilo o etilo, compuestos de antranilida de fórmula ( $\Gamma^4$ )



5

en donde A<sup>1</sup> es CH<sub>3</sub>, Cl, Br, I, X es C-H, C-Cl, C-F o N, Y' es F, Cl, o Br, Y'' es H, F, Cl, CF<sub>3</sub>, B<sup>1</sup> es hidrógeno, Cl, Br, I, CN, B<sup>2</sup> es Cl, Br, CF<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OCF<sub>2</sub>H, y RB es hidrógeno, CH<sub>3</sub> o CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, y compuestos de malonitrilo como los descritos en JP 2002 284608, WO 02/89579, WO 02/90320, WO 02/90321, WO 04/06677, WO 04/20399, JP 2004 99597, WO 05/68423, WO 05/68432, o WO 05/63694, especialmente los compuestos de malonitrilo

10 CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>H, CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CF<sub>2</sub>H, CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>F, CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>H(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>H, CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>H, y CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>H.

15

Los compuestos comercialmente disponibles del grupo A pueden encontrarse en The Pesticide Manual, 13th Edition, British Crop Protection Council (2003) entre otras publicaciones. Las tioamidas de fórmula ( $\Gamma^2$ ) y su preparación han sido descritas en WO 98/28279. La Iepimectina es conocida de Agro Project, PJB Publications Ltd, November 2004. Benclotiaz y su preparación han sido descritos en EP-A1 454621. El Metidati6n y el Paraox6n y su preparación han sido descritos en Farm Chemicals Handbook, Volume 88, Meister Publishing Company, 2001. El acetoprole y su preparación han sido descritos en WO 98/28277. La metaflumizona y su preparación han sido descritos en EP-A1 462 456. El flupirazofos ha sido descrito en Pesticide Science 54, 1988, p. 237-243 y en US 4822779. El pirafluprole y su preparación han sido descritos en JP 2002193709 y en WO 01/00614. El piriprol y su preparación han sido descritos en WO 98/45274 y en US 6335357. El amidoflumet y su preparación han sido descritos en US 6221890 y en JP 21010907. El flufenerim y su preparación han sido descritos en WO 03/007717 y en WO 03/007718. El ciflumetof6n y su preparación han sido descritos en WO 04/080180.

20

25

Las antranilamidas de fórmula ( $\Gamma^5$ ) y su preparación han sido descritos en WO 01/70671; WO 02/48137; WO 03/24222, WO 03/15518, WO 04/67528; WO 04/33468; y WO 05/118552. Los compuestos de malonitrilo CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>H, CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CF<sub>2</sub>H, CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>F, CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>H(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>H, CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>H, y CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>H han sido descritos en WO 05/63694.

B. Fungicidas:

30

B.1. Estrobilurinas tales como azoxistrobin, dimoxistrobin, enestroburin, fluoxastrobin, kresoxim-metilo, metominostrobin, picoxistrobin, piraclostrobin, trifloxistrobin, orysastrobin, metilo (2-cloro-5-[1-(3-metilbenciloxiimino)etil]bencil)carbamato, metilo (2-cloro-5-[1-(6-metilpiridin-2-ilmetoxiimino)etil]bencil)carbamato, metilo 2-(orto-(2,5-dimetilfeniloximetilene)fenil)-3-metoxiacrilato;

B.2. Carboxamidas tales como

- 5 carboxanilidas: benalaxilo, benodanilo, boscalid, carboxin, mepronilo, fenfuram, fenhexamid, flutolanilo, furametpir, metalaxilo, ofurace, oxadixilo, oxicarboxin, penthiopirad, thifluzamida, tiadinilo, N-(4'-bromobifenil-2-il)-4-difluorometil-2-metiltiazol-5-carboxamida, N-(4'-trifluorometilbifenil-2-il)-4-difluorometil-2-metiltiazol-5-carboxamida, N-(4'-cloro-3'-fluorobifenil-2-il)-4-difluorometil-2-metiltiazol-5-carboxamida, N-(3',4'-dicloro-4-fluorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metilpirazol-4-carboxamida, N-(2-cianofenil)-3,4-dicloroisotiazol-5-carboxamida; morfolidas de ácidos carboxílicos: dimetomorph, flumorph; benzamidas: flumetover, fluopicolide (picobenzamida), zoxamida; otras carboxamidas: carpropamid, diclocymet, mandipropamid, N-(2-(4-[3-(4-clorofenil)prop-2-iniloxi]-3-metoxifenil)etil)-2-metanosulfonilamino-3-metilo butiramida, N-(2-(4-[3-(4-clorofenil)prop-2-iniloxi]-3-metoxifenil)etil)-2-etanosulfonilamino-3-metilbutiramida;
- 10 B.3. Azoles tales como
- 15 triazoles: bitertanol, bromuconazol, cyproconazol, difenoconazol, diniconazol, enilconazol, epoxiconazol, fenbuconazol, flusilazol, fluquinconazol, flutriafol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, myclobutanilo, penconazol, propiconazol, prothioconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimenol, triadimefon, triticonazol; imidazols: cyazofamid, imazalilo, pefurazoate, procloraz, triflumizol; bencimidazoles: benomilo, carbendazim, fuberidazol, tiabendazol; otros: etaboxam, etridiazol, hymexazol;
- B.4. Compuestos heterocíclicos nitrogenosos tales como
- piridinas: fluazinam, pirifenox, 3-[5-(4-clorofenil)-2,3-dimetilisoxazolidin-3-yl]-piridina;
- pirimidinas: bupirimate, cyprodinilo, ferimzone, fenarimol, mepanipirim, nuarimol, pirimetanilo;
- piperazinas: triforina;
- 20 pirroles: fludioxonilo, fenciclonilo;
- morfolinas: aldimorph, dodemorph, fenpropimorph, tridemorph;
- dicarboximidias: iprodiona, procymidone, vinclozolin;
- 25 otros: acibenzolar-S-metilo, anilazina, captan, captafol, dazomet, diclomezine, fenoxanilo, folpet, fenpropidin, famoxadone, fenamidone, octhilonona, probenazol, proquinazid, piroquilon, quinoxifen, triciclazol, 5-cloro-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina, 2-butoxi-6-yodo-3-propilcroen-4-ona, N,N-dimetil-3-(3-bromo-6-fluoro-2-metilindol-1-sulfonil)-[1,2,4]triazol-1-sulfonamida;
- B.5. Carbamatos y ditiocarbamatos tales como
- ditiocarbamatos: ferbam, mancozeb, maneb, metiram, metam, propineb, thiram, zineb, ziram;
- 30 carbamatos: diethofencarb, flubentiavalicarb, iprovalicarb, propamocarb, metilo 3-(4-clorofenil)-3-(2-isopropoxycarbonilamino-3-metilbutirilamino)propionato, 4-fluorofeniloN-(1-(1-(4-cianofenil)etanosulfonil)but-2-il)carbamato;
- B.6. Otros fungicidas tales como
- guanidinas: dodina, iminoctadina, guazatina;
- antibióticos: kasugamicina, polioxinsa, estreptomycin, validamicina A;
- 35 compuestos organometálicos: sales de fentina;
- compuestos heterocíclicos que contienen azufre: isoprothiolane, ditionon; compuestos organofosforados: edifenphos, fosetilo, fosetil-aluminio, iprobenfos, pirazophos, tolclfos-metilo, ácido fosforoso y sus sales;
- compuestos organoclorados: thiophanate-metilo, clorothalonilo, dichlofluanid, tolylfluanid, flusulfamida, ftalida, hexaclorbenzene, pencycuron, quintozene;
- 40 derivados de nitrofenilo: binapacrilo, dinocap, dinobuton;
- compuestos activos inorgánicos: mezcla de Bordeaux, acetato de cobre, hidróxido de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre básico, azufre;
- otros: spiroxamina, cyflufenamid, cymoxanilo, metrafenone.

C. Herbicidas:

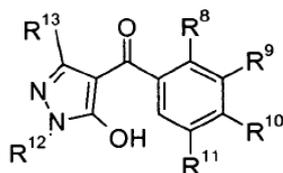
5 C.1 Inhibidores de la biosíntesis de lípidos tales como clorazifop, clodinafop, clofop, cyhalofop, diclofop, fenoxaprop, fenoxaprop-p, fentiaprop, fluazifop, fluazifop-P, haloxifop, haloxifop-P, isoxapirifop, metamifop, propaquizafop, quizalofop, quizalofop-P, trifop, alloxidim, butroxidim, clethodim, cloproxidim, cicloxidim, profoxidim, setoxidim, tepraloxidim, tralcoxidim, butilate, cicloate, diallate, dimepiperate, EPTC, esprocarb, ethiolate, isopolinato, metiobencarb, molinato, orbencarb, pebulato, prosulfocarb, sulfallato, thiobencarb, tiocarbazilo, triallate, vernolato, benfuresato, etofumesato y bensulide;

10 C.2 Inhibidores de ALS tales como amidosulfuron, azimsulfuron, bensulfuron, clorimuron, clorsulfuron, cinosulfuron, ciclosulfamuron, etametsulfuron, etoxisulfuron, flazasulfuron, flupirsulfuron, foramsulfuron, halosulfuron, imazosulfuron, yodosulfuron, mesosulfuron, metsulfuron, nicosulfuron, oxasulfuron, primisulfuron, prosulfuron, pirazosulfuron, rimsulfuron, sulfometuron, sulfosulfuron, thifensulfuron, triasulfuron, tribenuron, trifloxisulfuron, triflusbifurcon, tritosulfuron, imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin, imazetapir, cloransulam, diclosulam, florasulam, flumetsulam, metosulam, penoxsulam, bispiribac, piriminobac, propoxicarbazona, flucarbazona, piribenzoxim, piriftalid y pirithiobac;

15 C.3 Inhibidores de la fotosíntesis tales como atraton, atrazina, ametrina, aziprotrina, cianazina, cianatryn, clorazina, cyprazina, desmetrina, dimetametrina, dipropetryn, eglinazina, ipazina, mesoprazina, metometon, metoprotrina, procyazina, proglinazina, prometon, prometrina, propazina, sebuthilazina, secbumeton, simazina, simeton, simetrina, terbumeton, terbuthilazina, terbutrina, trietazina, ametrídiona, amibuzin, hexazinona, isometiozin, metamitron, metribuzin, bromacilo, isocilo, lenacilo, terbacilo, brompirazon, cloridazon, dimidazon, desmedipham, fenisopham, fenmedipham, fenmedipham-etilo, bentiazuron, buthiuron, ethidimuron, isouron, metabentiazuron, monoisouron, tebuthiuron, tiazafurcon, anisuron, buturon, clorbromuron, cloreturon, clorotoluron, cloroxuron, difenoxuron, dimefuron, diuron, fenuron, fluometuron, fluothiuron, isoproturon, linuron, metiuron, metobenzuron, metobromuron, metoxuron, monolinuron, monuron, neburon, parafluron, fenobenzuron, siduron, tetrafluron, thidiazuron, cyperquat, dietamquat, difenzoquat, diquat, morfamquat, paraquat, bromobonilo, bromoxinilo, cloroxinilo, yodobonilo, ioxinilo, amicarbazona, bromofenoxim, flumezin, metazol, bentazona, propanilo, pentanoclor, piridato, y piridafol;

30 C.4 Inhibidores de la protoporfirógeno-IX oxidasa tales como acifluorfen, bifenox, chlometoxifen, clornitrofen, etoxifen, fluorodifen, fluoroglicofen, fluoronitrofen, fomesafen, furyloxifen, halosafen, lactofen, nitrofen, nitrofluorfen, oxifluorfen, fluazolate, piraflufen, cinidon-etilo, flumiclorac, flumioxazin, flumipropin, flutiacet, thidiazimin, oxadiazon, oxadiargilo, azafenidin, carfentrazona, sulfentrazona, pentoxazona, benzfendizona, butafenacilo, piraclonilo, profluazol, flufenpir, flupropacilo, nipiraclufen y etniproimid;

35 C.5 Herbicidas blanqueadores tales como metflurazon, norflurazon, flufenican, diflufenican, picolinafen, beflubutamid, fluridona, flurocloridona, flurtamona, mesotriona, sulcotriona, isoxaclortole, isoxaflutol, benzofenap, pirazolinato, pirazoxifen, benzobiciclon, amitrol, clomazona, aclonifen, 4-(3-trifluorometilfenoxi)- 2-(4-trifluorometilfenil)pirimidina, y también derivados de benzoilo sustituidos con 3-heterocicilo de la fórmula II (véase en WO 96/26202, WO 97/41116, WO 97/41117 y WO 97/41118)



en la cual las variables R<sup>8</sup> a R<sup>13</sup> son como se define más abajo:

R<sup>8</sup>, R<sup>10</sup> son hidrógeno, halógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-haloalquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-haloalcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilsulfonilo o C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilsulfonilo;

40 R<sup>9</sup> es un radical heterocíclico seleccionado del grupo consistente de tales como 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, donde los nueve radicales mencionados pueden ser no sustituidos o mono- o polisustituidos, e.g. mono-, di-, tri- o tetrasustituidos por halógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-haloalquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-haloalcoxi o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiltio;

R<sup>11</sup> es hidrógeno, halógeno o C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilo;

45 R<sup>12</sup> es C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilo;

R<sup>13</sup> es hidrógeno o C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilo.

C.7 Inhibidores de la EPSP sintasa tales como glifosato;

C.8 Inhibidores de la glutamina sintasa tales como glufosinato y bilanafos;

C.9 Inhibidores de DHP tales como asulam;

5 C.10 Inhibidores de mitosis tales como benfluralin, butralin, dinitramina, etalfluralin, flucloralin, isopropalin, metalpropalin, nitralin, oryzalin, pendimetalin, prodiamina, profluralin, trifluralin, amiprofos-metilo, butamifos, dithiopicir, tiazopir, propizamida, tebutam, clorthal, carbetamida, clorbufam, clorpropham y propham;

10 C.11 Inhibidores de VLCFA tales como acetoclor, alaclor, butaclor, butenaclor, delaclor, dietatilo, dimetaclor, dimetenamid, dimetenamid-P, metazaclor, metolaclor, S-metolaclor, pretilaclor, propaclor, propisoclor, prynaclor, terbuclor, thenylclor, xilaclor, allidoclor, CDEA, epronaz, difenamid, napropamida, naproanilide, pethoxamid, flufenacet, mefenacet, fentrazamida, anilofos, piperophos, cafenstrole, indanofan y tridiphane;

C.12 Inhibidores de la biosíntesis de celulosa tales como dichlobenilo, clortiamid, isoxaben y flupoxam;

C.13 Herbicidas desacopladores tales como dinofenato, dinoprop, dinosam, dinoseb, dinoterb, DNOC, etinofen y medinoterb;

15 C.14 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, cloramben, dicamba, 2,3,6-TBA, tricamba, quinclorac, quinmerac, clopiralid, fluroxipir, picloram, triclopir y benazolin;

C.15 Inhibidores del transporte de la auxina tales como naptalam, diflufenzopir;

C.16 Benzoylprop, flamprop, flamprop-M, bromobutide, clorflurenol, cinmetilin, metildymron, etobenzanid, fosamina, metam, piributicarb, oxaziclomefone, dazomet, triaziflam y bromuro de metilo.

20 D. Aseguradores:

Benoxacor, cloquintocet, cyometrinilo, diclormid, diciclonon, dietolato, fenclorazol, fenclorim, flurazol, fluxofenim, furilazol, isoxadifen, 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.

Insecticidas preferidos se seleccionan de:

25 acetamiprid, alpha-cypermethrin, beta-cypermethrin, bifenthrin, carbofuran, carbosulfan, clotianidin, cicloprothrin, cyfluthrin, cypermethrin, deltamethrin, diflubenzuron, dinotefuran, etofenprox, fenbutatin-óxido, fenpropathrin, fipronilo, flucythrinate, imidacloprid, lambda-cyhalothrin, nitenpiram, feromonas, spinosad, teflubenzuron, tefluthrin, terbufos, tiacloprid, tiametoxam, thiodicarb, tralometrin, triazamate, zeta-cypermethrin, spirotetramat, flupirazofos, NC 512, tolfenpirad, flubendiamida, bistrifluron, benclotiaz, DPX-E2Y45, HGW86, pirafluprol, piriprol, F-7663, F-2704, amidoflumet, flufenimer, cyflumetofen. Se da preferencia particular a clotianidin, fipronilo, imidacloprid y tiametoxam.

30

Fungicidas preferidos se seleccionan de:

35 metalaxilo, oxadixilo, guazatina, pirimetanilo, estreptomycin, difenoconazol, epoxiconazol, fluquiconazol, flutriafol, hymexazol, imazalilo, metconazol, procloraz, prothioconazol, tebuconazol, tiabendazol, triadimenol, triticonazol, iprodion, maneb, mancozeb, metiram, thiram, benomilo, boscalid, carbendazim, carboxin, dazomet, silthiofam, fungicidas de cobre, fludioxonilo, azufre, dazomet, azoxistrobin, kresoxim-metilo, orysastrobin, piraclostrobin, trifloxistrobin, captan dimetomorph. Se da preferencia particular a piraclostrobin, triticonazol y fluquinconazol.

En una realización particular de la invención, la composición puede comprender uno o más repelentes para animales de sangre caliente, por ejemplo aves, perros y erizos, por ejemplo la vanillilo amida del ácido nonanoico. La cantidad de repelente variará preferiblemente de 0.1 a 5% en peso, con base en el peso total de la composición.

40 En el contexto de la presente invención, el término "polímero hiperramificado" se refiere muy en general a polímeros que se distinguen por una estructura ramificada y una alta funcionalidad. También puede hacerse referencia, para la definición general de polímeros hiperramificados, a P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 2718, y H. Frey et al., Chem. Eur. J., 2000, 6, No. 14, 2499, las cuales se incorporan aquí como referencia en su totalidad. Los "polímeros hiperramificados" dentro del significado de la invención incluyen polímeros en estrella, dendrímeros, ambos

45 polímeros hiperramificados no uniformes molecular y estructuralmente, y polímeros de alto peso molecular diferentes entre sí, tales como por ejemplo, polímeros en peine. "Polímeros de estrella" son polímeros en los cuales tres o más cadenas inician en un centro. El centro puede en este caso ser un átomo individual o un grupo de átomos. "Dendrímeros" (polímeros de cascada, polímeros ramificados isotrópicamente, polímeros isorramificados, polímeros de explosión de estrellas) son macromoléculas molecularmente uniformes con una estructura altamente simétrica.

- Los dendrímeros son derivados estructuralmente de los polímeros de estrella en los cuales las cadenas individuales están cada una con respecto a su parte ramificada en una forma similar a una estrella. Surgen a partir de pequeñas moléculas a través de una secuencia de reacción repetitiva, dando como resultado cada vez ramificaciones más grandes, al final de las cuales se encuentran cada vez grupos funcionales que a su vez son puntos de partida para ramificaciones adicionales. Así, el número de grupos terminales monoméricos crece exponencialmente con cada etapa de reacción, dando como resultado al final una estructura en árbol esférica. Un rasgo característico de los dendrímeros es el número de etapas de reacción (generaciones) llevadas a cabo para construirlos. Debido a su estructura uniforme, los dendrímeros como regla exhiben una masa molar definida. Los polímeros hiperramificados no uniformes molecular y estructuralmente son similares a los dendrímeros pero exhiben cadenas laterales de longitud y ramificación variable, así como la distribución de masa molar.
- Los polímeros hiperramificados molecular y estructuralmente no uniformes se usan preferiblemente de acuerdo con la presente invención. Como regla son simples y consecuentemente más económicos para preparar que los dendrímeros. Sin embargo, desde luego, también pueden utilizarse los polímeros dendrímeros uniformes estructural y molecularmente y los polímeros de estrella.
- Un polímero hiperramificado de acuerdo con la presente invención es cualquier polímero que (i) tiene un peso molecular promedio ( $M_w$ ) de más de 500 g/mol y (ii) un grado de ramificación (DB) de más de 5%.
- Preferiblemente, los polímeros hiperramificados usados de acuerdo con la invención exhiben un peso molecular de peso promedio ( $M_w$ ) de más de 1000 g/mol, preferiblemente de más de 1500 g/mol. Se da preferencia particular a polímeros que exhiben un peso molecular de peso promedio en el rango de aproximadamente 500 a 200000 g/mol, preferiblemente 750 a 150000 g/mol, en particular 1000 a 100000 g/mol.
- El peso molecular de peso promedio ( $M_n$ ) de los polímeros hiperramificados usados de acuerdo con la invención es generalmente superior a 400 g/mol, preferiblemente superior a 500 g/mol. Se da preferencia particular a polímeros que exhiben un peso molecular de peso promedio en el rango de aproximadamente 400 a 100000 g/mol, preferiblemente 500 a de 80000 g/mol, en particular 1000 a 50000 g/mol.
- La polidispersidad de los polímeros hiperramificados usados de acuerdo con la invención es en general de 1.2 a 50, preferiblemente de 1.4 a 40, particularmente de manera preferible de 1.5 a 30 y muy particularmente de manera preferible de 2 a 30.
- Los datos sobre la polidispersidad y número promedio y el peso molecular de peso promedio  $M_n$  y  $M_w$  se relacionan aquí a las mediciones en cromatografía de permeación por gel, habiendo usado polimetilmetacrilato como estándar y tetrahidrofurano, dimetilformamida, dimetilacetamida o hexafluoroisopropanol como eluyente. El método está descrito en Analytiker Taschenbuch Vol. 4, páginas 433 a 442, Berlín 1984.
- El grado de ramificación (DB) refleja el número promedio de enlaces dendríticos y unidades terminales por molécula. Preferiblemente, los polímeros hiperramificados usados de acuerdo con la invención exhiben un grado de ramificación (DB) de al menos 10, 20, 30 o incluso 35%. Se da preferencia a polímeros que exhiben preferiblemente un DB de 20 a 99%, preferiblemente 30 a 95% y en particular de 35 a 75%. Puede hacerse referencia, para la definición de "grado de ramificación", a H. Frey et al., Acta Polim., 1997, 48, 30, la cual se incorpora aquí en su totalidad.
- De acuerdo con un aspecto, los polímeros hiperramificados tienen usualmente una temperatura de transición vítrea de -80°C o superior, -70°C o superior, o -60°C o superior. De acuerdo con otro aspecto, la temperatura de transición vítrea de los polímeros hiperramificados usualmente es como máximo 150°C, como máximo 100°C o como máximo 50°C. La temperatura de transición vítrea se determina de acuerdo con el método ASTM-D3418-03 utilizando DSC.
- El número de ácido de los polímeros hiperramificados de acuerdo con la presente invención va usualmente de 0 a 500, preferiblemente de 0 a 400, más preferiblemente de 0 a 300 y en particular de 0 a 200 mg de KOH/g, según se determina de acuerdo con DIN 53240, parte 2.
- El número de hidroxilo de los polímeros hiperramificados de acuerdo con la presente invención usualmente va de 0 a 1000, preferiblemente de 0 a 750 y en particular de 0 a 500 mg de KOH/g, según se determina de acuerdo con DIN 53240, parte 2.
- Los polímeros hiperramificados de acuerdo con la presente invención son típicamente solubles o dispersables en agua, esto es, es posible preparar soluciones claras (sin partículas de gel detectables a simple vista) o dispersiones que comprenden al menos 1% en peso, preferiblemente al menos 5% en peso y en particular al menos 10% en peso, de polímero hiperramificado en agua a aproximadamente 23°C y aproximadamente 1 atmósfera.
- De acuerdo con una realización particular de la presente invención, la viscosidad de una solución al 10% en peso de polímero hiperramificado en agua a aproximadamente 23°C es inferior a 1000 mPas, preferiblemente inferior a 750

mPas y especialmente inferior a 500 mPas, según se determina sobre un instrumento de TA CSL 500 Carri Med Rheometer con un sistema de cono-placa a una velocidad de desgarramiento de 100 1/s.

5 Los polímeros hiperramificados de acuerdo con la presente invención son preferiblemente polímeros anfífilicos. Los polímeros anfífilicos hiperramificados tienen usualmente un valor de HLB de 1 a 20, preferiblemente 3 a 20 y en particular 4 a 20.

10 El valor HLB es una medida de la porción hidrofílica y lipofílica de un compuesto. La determinación del valor de HLB está descrita, por ejemplo, en W. C. Griffin, Journal of the Society of Cosmetic Chemists, 1949, 1, 311 y W. C. Griffin, Journal of the Society of Cosmetic Chemists, 1954, 5, 249, las cuales se incorporan aquí como referencia en su totalidad. Con este fin, se disuelve 1 g de material de muestra en una mezcla de 4% de benceno y 96% de dioxano y se agrega agua hasta la aparición de turbidez. El valor así determinado es en general proporcional al valor de HLB.

En el caso de un polímero hiperramificado que tiene grupos óxido de etileno (polietileno glicol) el valor de HLB puede ser determinado de acuerdo con un método descrito por C. D. Moore, M. Bell, SPC Soap, Perfum. Cosmet. 1956, 29, 893 (el cual se incorpora aquí como referencia en su totalidad) como sigue:  $HLB = (\text{número de grupos óxido de etileno}) * 100 / (\text{número de átomos de carbono en la porción lipofílica de la molécula})$ .

15 En el contexto de esta invención, el polímero hiperramificado se entiende con el significado de un producto el cual, además de los grupos funcionales que son parte del esqueleto del polímero (por ejemplo en el caso de los policarbonatos hiperramificados, grupos carbonato; en el caso de poliésteres hiperramificados, grupos éster; en el caso de poliéter hiperramificado, grupos éter, y similares), comprende adicionalmente al menos cuatro, preferiblemente al menos ocho, terminales funcionales o grupos laterales (por ejemplo en el caso de policarbonatos hiperramificados, grupos carbonato y/o OH; en el caso de poliésteres hiperramificados, grupos OH y/o carboxilo; en el caso de poliéter hiperramificado, grupos OH y similares). Aún más, los polímeros hiperramificados pueden comprender grupos funcionales adicionales aparte de los grupos funcionales ya obtenidos por la reacción de polimerización.

20

25 En principio no hay límite superior al número de grupos terminales o laterales funcionales, pero productos que tienen un número muy grande de grupos funcionales puede tener propiedades indeseadas, tales como, por ejemplo, alta viscosidad o pobre solubilidad. Los polímeros hiperramificados de la presente invención en general tienen no más de 500 grupos terminales o laterales funcionales, preferiblemente no más de 100, en particular no más de 30, grupos terminales o laterales funcionales. La cantidad de grupos terminales o laterales funcionales preferiblemente es 4 a 100, especialmente 5 a 30 y más especialmente 6 a 20 por molécula.

30 El término "funcionalidad" representa, aquí y en lo que sigue, el número promedio de grupos terminales o laterales funcionales respectivos por molécula o por cadena polimérica.

Los polímeros hiperramificados se seleccionan preferiblemente de policarbonatos hiperramificados, poliésteres hiperramificados, poliéteres hiperramificados y formas mixtas de los mismos tales como poliéstercarbonatos hiperramificados, polietercarbonatos hiperramificados, polieterésteres hiperramificados y polieterésterescarbonatos hiperramificados. Polímeros hiperramificados especialmente preferidos se seleccionan de policarbonatos hiperramificados, poliésteres hiperramificados, polietercarbonatos hiperramificados, polieterésteres hiperramificados, poliéstercarbonatos hiperramificados y polieteréstercarbonatos hiperramificados, siendo particularmente preferidos policarbonatos hiperramificados, poliésteres hiperramificados, polietercarbonatos hiperramificados y poliéstercarbonatos hiperramificados. Adicionalmente, los polímeros hiperramificados seleccionados de poliuretanos, hiperramificados, poliureas hiperramificadas, poliamidas hiperramificadas, poliaminas hiperramificadas y formas mixtas de los mismos tales como poliureauretanos hiperramificados, poliesteramidas hiperramificadas, poliesteraminas hiperramificadas y especialmente polieteraminas hiperramificadas, pueden ser adecuados de acuerdo con la presente invención, con un énfasis en los poliuretanos hiperramificados, las poliureas hiperramificadas, los poliureauretanos hiperramificados, las poliesteramidas hiperramificadas, y opcionalmente las polieteraminas hiperramificadas. En un aspecto adicional, el polímero hiperramificado de acuerdo con la presente invención no es una polietilenamina, poliamidoamida, polietilenimina o poliéter o un copolímero de las mismas hiperramificado.

35

40

45

Los polímeros hiperramificados incluyen en particular aquellos que se divulgan más adelante y/o los que son obtenibles por los métodos descritos más adelante.

50 Así llamados  $AB_x$ , preferiblemente  $AB_2$  o  $AB_3$ , los monómeros son particularmente adecuados para la síntesis de los polímeros hiperramificados. Tienen dos grupos funcionales diferentes A y B en una molécula, los cuales pueden experimentar una reacción intermolecular con otro con formación de un enlace. El grupo funcional A está comprendido solamente una vez por molécula y el grupo funcional B dos veces o más. La reacción de dichos monómeros  $AB_x$  con otro da como resultado la formación de polímeros no entrecruzados que tienen puntos de ramificación dispuestos regularmente. Los polímeros tienen de manera virtual exclusivamente grupos B en los extremos de la cadena.

55

- Adicionalmente, los polímeros hiperramificados pueden ser preparados a través de la ruta de síntesis  $A_x + B_y$ . Aquí  $A_x$  y  $B_y$  son dos monómeros diferentes que tienen los grupos funcionales A y B y los índices x y y indican el número de grupos funcionales por monómero. En el caso de la síntesis de  $A_x + B_y$ , presentada aquí a manera de ejemplo para una síntesis de  $A_2 + B_3$ , se hace reaccionar un monómero difuncional  $A_2$  con un monómero trifuncional  $B_3$ . Se forma un aducto 1:1 de A y B que tiene un grupo funcional A promedio y dos grupos funcionales B inicialmente y luego puede probablemente reaccionar para dar un polímero hiperramificado. Los polímeros hiperramificados así obtenidos también tienen predominantemente grupos B como grupos terminales.
- Los grupos funcionales originalmente presentes (en particular grupos A y B) pueden ser transfuncionalizados por reacción de análogos del polímero con compuestos adecuados. De esta manera, son obtenibles polímeros hiperramificados bien adaptados para uso de acuerdo con la presente invención.
- La transfuncionalización de los polímeros hiperramificados puede ser efectuada durante la preparación de los polímeros, inmediatamente después de la reacción de polimerización o en una reacción separada.
- Si se agregan componentes que tienen grupos funcionalizados adicionales además de A y B antes o durante la síntesis del polímero, se obtiene un polímero hiperramificado que tiene grupos funcionales adicionales distribuidos aleatoriamente, esto es, grupos funcionales diferentes de los grupos A o B.
- Los compuestos utilizados para la transfuncionalización pueden comprender primeramente el grupo funcional deseado recientemente para ser introducido y un segundo grupo que es capaz de reaccionar con el grupo B del polímero hiperramificado utilizado como material de partida, con formación de un enlace. Un ejemplo de esto es la reacción de un grupo isocianato con un ácido hidroxicarboxílico o un ácido aminocarboxílico con formación de una funcionalidad ácido o la reacción de un grupo OH con un anhídrido acrílico con la formación de un enlace doble acrílico reactivo.
- Ejemplos de grupos funcionales adecuados los cuales pueden ser introducidos por medio de reactivos adecuados, comprenden en particular grupos ácidos o básicos que tienen átomos de H y derivados de los mismos, tales como -OC(O)O, -COOH, -COOR, -CONHR, -CONH<sub>2</sub>, -OH, -SH, -NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>R, -NHCOOR, -NHCONH<sub>2</sub>, -NHCONHR, sin que haber ninguna intención de limitar la lista aquí. Si es apropiado, los grupos funcionales también pueden ser convertidos en las correspondientes sales con la ayuda de ácidos o bases adecuados. Adicionalmente, por ejemplo, pueden utilizarse haluros de alquilo para cuaternizar grupos amino primarios, secundarios o terciarios existentes. De esta manera, por ejemplo, pueden obtenerse polímeros hiperramificados solubles en agua o dispersables en agua.
- Los radicales R de dichos grupos son como regla radicales alquilo de cadena recta o ramificada o son radicales arilo que también pueden adicionalmente estar sustituidos. Por ejemplo, son radicales C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-alquilo o son radicales C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-arilo. También es posible utilizar otros grupos funcionales, tales como por ejemplo, -CN o -O.
- Para utilizar los polímeros hiperramificados de acuerdo con la presente invención, puede ser ventajoso si las unidades estructurales de moléculas hidrofílicas e hidrófobas tienen una cierta relación una con otra. Un polímero hiperramificado puede hacerse hidrófobo, por ejemplo, utilizando compuestos hidrófobos monofuncionales con los cuales los grupos reactivos existentes se modifican antes, durante o después de la polimerización. Así, los polímeros de acuerdo con la invención pueden hacerse hidrófobos, por ejemplo, por reacción con aminas alifáticas o aromáticas, alcoholes, ácidos carboxílicos, epóxidos o isocianatos monofuncionales, saturados o insaturados.
- Adicionalmente, por ejemplo, también pueden incorporarse monómeros difuncionales o de funcionalidad más alta que tienen grupos hidrófobos en la forma de unidades polimerizadas a la vez que se incrementa el peso molecular. Para este propósito, por ejemplo, pueden ser usados los alcoholes difuncionales o de funcionalidad más alta, las aminas difuncionales o de funcionalidad más alta, los isocianatos difuncionales o de funcionalidad más alta, ácidos carboxílicos difuncionales o de más alta funcionalidad, epóxidos difuncionales o de más alta funcionalidad, que portan radicales aromáticos o alcano, alqueno o alquino de cadena larga además de los grupos reactivos.
- Ejemplos de tales monómeros son alcoholes, tales como monoestearato de glicerilo, monooleato de glicerilo, hexanodiol, octanodiol, decanodiol, dodecanodiol, octadecanodiol o alcoholes grasos diméricos, aminas tales como hexametildiamina, octanodiamina o dodecanodiamina, isocianatos, tales como di y poliisocianatos aromáticos o alifáticos, por ejemplo, diisocianato de difenilmetano y las especies más altas oligoméricas de los mismos, diisocianato de tolueno, diisocianato de naftileno, diisocianato de xilileno, diisocianato de hexametileno, trimeros de diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, bis(diisocianatociclohexil)metano o bis(isocianatometil)ciclohexano, y ácidos tales como ácido adípico, ácido octanodioico, ácido dodecanodioico, ácido octadecanodioico y ácidos grasos diméricos.
- Adicionalmente, los polímeros de acuerdo con la invención pueden hacerse hidrofílicos convirtiendo, por ejemplo, polímeros hiperramificados que comprenden grupos hidroxilo o grupos amino en polioles poliméricos funcionales altos por reacción con óxidos de alqueno, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, siendo preferido el uso de óxido de etileno. Como opción adicional, sin embargo, pueden utilizarse también para la

síntesis del polímero alcoholes alquileo difuncionales o de más alta funcionalidad, o cualquier óxido de alquileo-aminas como componentes de síntesis para el polímero.

5 También es posible producir polímeros hiperramificados que tienen diferentes tipos de funcionalidades. Esto puede efectuarse, por ejemplo, por reacción con un grupo de diferentes compuestos para transfuncionalización, o haciendo reaccionar solamente alguna parte de los grupos funcionales presentes en el original.

Además, los compuestos que tienen funcionalidad mixta pueden ser producidos utilizando monómeros del tipo ABC o AB<sub>2</sub>C para la polimerización, donde C es un grupo funcional el cual no es reactivo con A o B a menos que se escoja la reacción.

10 Polímeros hiperramificados terminados en OH-, COOH- y/o -OC(O)O han demostrado ser particularmente ventajosos para uso de acuerdo con la invención. El uso de polímeros hiperramificados que tienen grupos OH y COOH o OH y -OC(O)O o OH, COOH y -OC(O)O es particularmente ventajoso.

Los policarbonatos hiperramificados y sus preparaciones están divulgados, por ejemplo, en WO 2005/026234 y DE 102005009166, los cuales se incorporan aquí como referencia en su totalidad.

En particular, los policarbonatos hiperramificados son obtenibles mediante

15 a) reacción de al menos un carbonato orgánico (A) de la fórmula general RO(CO)O con al menos un alcohol alifático (B) el cual tiene como mínimo 3 grupos OH, con eliminación de alcoholes ROH para dar uno o más condensados (K), R, en cada caso independientemente uno de otro siendo una cadena recta o cadena ramificada, aralifática o aromática con radicales de hidrocarburos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, y

b) reacción intermolecular de los condensados (K) para dar un policarbonato hiperramificado,

20 siendo escogida la relación de los grupos OH a los carbonatos en la mezcla de reacción de tal manera que los condensados (K) tengan en promedio un grupo carbonato y más de un grupo OH o un grupo OH y más de un grupo carbonato.

25 Los radicales R de los carbonatos orgánicos (A) de la fórmula general RO(CO)O que se utilizan como material de partida son, en cada caso independientemente uno de otro, un radical hidrocarburo alifático de cadena recta o ramificada, aralifático o aromático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Los dos radicales R también puede estar enlazado uno a otro con formación de un anillo. Preferiblemente es un radical hidrocarburo alifático y particularmente de manera preferible un radical alquilo de cadena recta o ramificada que tiene de 1 a 5 átomos de carbono.

30 Los carbonatos de dialquilo o diarilo pueden ser preparados, por ejemplo, a partir de la reacción de alcoholes alifáticos, aralifáticos o aromáticos, preferiblemente monoalcoholes, con fosgeno. Adicionalmente, también pueden prepararse por carbonilación oxidativa de los alcoholes o fenoles por medio de CO en presencia de metales nobles, oxígeno o NO<sub>x</sub>. Con respecto a métodos de preparación de carbonatos de diarilo o dialquilo, véase también "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 6th Edition, 2000 Electronic Release, Verlag Wiley-VCH.

35 Ejemplos de carbonatos adecuados comprenden carbonatos alifáticos o aromáticos, tales como carbonato de etileno, carbonato de 1,2- o 1,3-propileno, carbonato de difenilo, carbonato de ditolilo, carbonato de dixililo, carbonato de dinaftilo, carbonato de etilo fenilo, carbonato de dibencilo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo, carbonato de dibutilo, carbonato de diisobutilo, carbonato de dipentilo, carbonato de dihexilo, carbonato de dicitlohexilo, carbonato de diheptilo, carbonato de dioctilo, carbonato de didecilo y carbonato de didodecilo.

40 Se usan preferiblemente carbonatos alifáticos, en particular aquellos en los cuales cada uno de los radicales comprende independientemente de 1 a 5 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo, carbonato de dibutilo o carbonato de diisobutilo.

Los carbonatos orgánicos se hacen reaccionar con al menos un alcohol alifático (B) el cual tiene al menos 3 grupos OH.

45 Ejemplos de alcoholes alifáticos que tienen al menos tres grupos OH son glicerol, trimetilolmetano, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,4-butanotriol, tris(hidroximetil)amina, tris(hidroxietil)amina, tris(hidroxipropil)amina, pentaeritritol, bis(trimetilolpropano) o azúcares, tales como por ejemplo, glucosa, polieteroles trifuncionales o de funcionalidad más alta con base en alcoholes trifuncionales o de funcionalidad más alta y óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, o poliesteroles. Se prefieren particularmente glicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,4-butanotriol, pentaeritritol y polieteroles de los mismos con base en óxido de etileno u óxido de propileno.

50 Estos alcoholes polifuncionales también pueden ser utilizados como una mezcla con alcoholes difuncionales (B'), con la condición de que la funcionalidad OH promedio de todos los alcoholes utilizados sea en total superior a 2.

Ejemplos de compuestos adecuados que tienen dos grupos OH comprenden etilén glicol, dietilén glicol, trietilén glicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dipropilén glicol, tripropilén glicol, neopentilglicol, 1,2-, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,5-pentanodiol, hexanodiol, ciclopentanodiol, ciclohexanodiol, ciclohexanodimetanol y polieteroles o poliesteroles difuncionales.

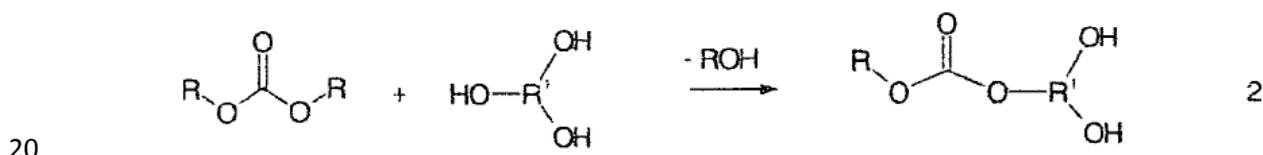
- 5 La reacción del carbonato con el alcohol o la mezcla de alcoholes para dar el policarbonato hiperramificado se efectúa con eliminación del alcohol o fenol monofuncional de la molécula de carbonato.

10 En la preparación de los policarbonatos hiperramificados, es necesario ajustar la relación de los compuestos que comprenden grupos OH al carbonato de tal manera que el condensado resultante más simple (denominado más abajo como condensado (K)) comprende en promedio un grupo carbonato y más de un grupo OH o un grupo OH y más de un grupo carbonato. La estructura más simple del condensado (K) del carbonato (A) y del di- o polialcohol (B) da la disposición  $XY_n$  o  $YX_n$ , donde X es un grupo carbonato, Y es un grupo hidroxilo y n es como regla un número de 1 a 6, preferiblemente de 1 a 4, en particular preferiblemente de 1 a 3. El grupo reactivo que resulta como grupo individual se denomina en adelante en general como "grupo focal".

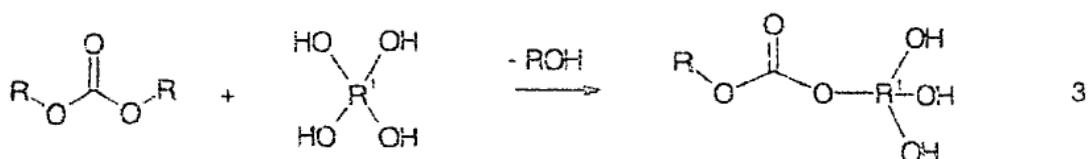
- 15 Si, por ejemplo, la relación de reacción es 1:1 en la preparación del condensado (K) más simple a partir de un carbonato y un alcohol dihidrico, una molécula del tipo XY resulta, en promedio, ilustrada por la fórmula general 1.



En la preparación del condensado (K) a partir de un carbonato y un alcohol trihidrico con una relación de reacción 1:1, una molécula del tipo  $XY_2$  resulta en promedio, ilustrada por la fórmula general 2. El grupo focal aquí es un grupo carbonato.

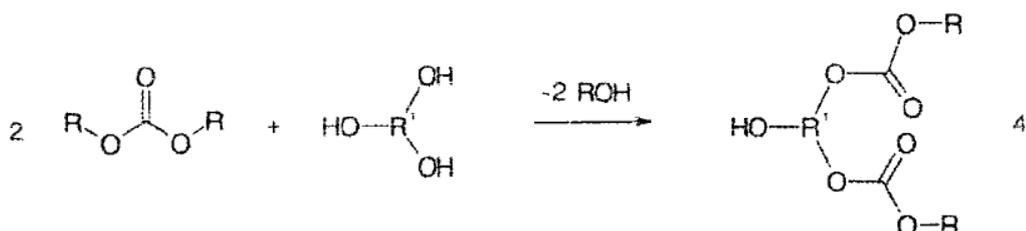


En la preparación del condensado (K) de un carbonato y un alcohol tetrahídrico, probablemente con la relación de reacción de 1:1, una molécula del tipo  $XY_3$  resulta en promedio, ilustrada por la fórmula general 3. El grupo focal aquí es un grupo carbonato.

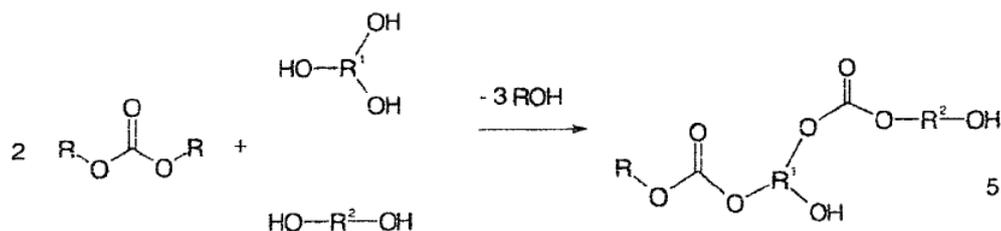


- 25 En las formulas 1 a 3, R tiene significado definido en el resultado y  $R^1$  es preferiblemente un radical hidrocarburo alifático.

30 Adicionalmente, la preparación del condensado (K) también puede ser efectuada, por ejemplo, a partir de un carbonato y un alcohol trihidrico, ilustrada por la fórmula general 4, siendo la relación molar de la reacción 2:1. Aquí, una molécula del tipo  $X_2Y$  resulta en promedio, y el grupo focal aquí es un grupo OH. En la fórmula 4, R y  $R^1$  tienen el mismo significado que en las fórmulas 1 a 3.



Si los compuestos difuncionales, por ejemplo un dicarbonato o un diol, se agregan además a los componentes, esto da como resultado un alargamiento de las cadenas, según se ilustra, por ejemplo en la fórmula general 5. Una vez más, una molécula del tipo  $XY_2$  resulta en promedio, y el grupo focal es un grupo carbonato.



- 5 En la fórmula 5,  $R^2$  es un radical orgánico, preferiblemente alifático, y R y  $R^1$  se definen como se describió anteriormente.

Los condensados simples (K) descritos a manera de ejemplo en las fórmulas 1-5 experimentan preferiblemente, de acuerdo con la invención, una reacción intermolecular con formación de policondensados hiperramificados, denominados más adelante como policondensados (P).

- 10 La reacción para dar el condensado (K) y para dar el policondensado (P) se efectúa usualmente a una temperatura que va de 0 a 250°C, preferiblemente de 60 a 160°C, en la ausencia de un solvente o en solución. En general, es posible usar todos los solventes que son inertes a los respectivos materiales de partida. Se usan preferiblemente solventes orgánicos, tales como, por ejemplo, decano, dodecano, benceno, tolueno, clorobenceno, xileno, dimetilformamida, dimetilacetamida o nafta solvente.

- 15 En una realización preferida, la reacción de condensación se lleva a cabo en ausencia de un solvente. El alcohol monofuncional ROH o el fenol liberado en la reacción pueden ser retirados del equilibrio en la reacción por destilación, si es apropiado bajo presión reducida, con el fin de acelerar la reacción.

Si se pretende destilar, usualmente es aconsejable usar tales carbonatos que liberen, durante la reacción, los alcoholes ROH que tienen un punto de ebullición de menos de 140°C.

- 20 Con el fin de acelerar la reacción, pueden agregarse también catalizadores o mezclas de catalizadores. Catalizadores adecuados son compuestos que catalizan reacciones de esterificación o transesterificación, por ejemplo, hidróxidos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos, bicarbonatos de metales alcalinos, preferiblemente de sodio, de potasio o de cesio, aminas terciarias, guanidinas, compuestos de amonio, compuestos de fosfonio, compuestos orgánicos de aluminio, estaño, zinc, titanio, circonio o bismuto, y adicionalmente los así llamados catalizadores de cianuro de doble metal (DMC), como los descritos, por ejemplo, en DE 10138216 o en DE 10147712, las cuales se incorporan aquí como referencia en su totalidad.

- 30 Se usan preferiblemente hidróxido de potasio, carbonato de potasio, bicarbonato de potasio, diazabiciclooctano (DABCO), diazabiciclononeno (DBN), diazabiciclouddeceno (DBU), imidazols, tales como imidazol, 1-metilimidazol o 1,2-dimetilimidazol, tetrabutolato de titanio, tetraisopropilato de titanio, óxido de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dioctoato de estaño, acetilacetato de circonio o mezclas de los mismos.

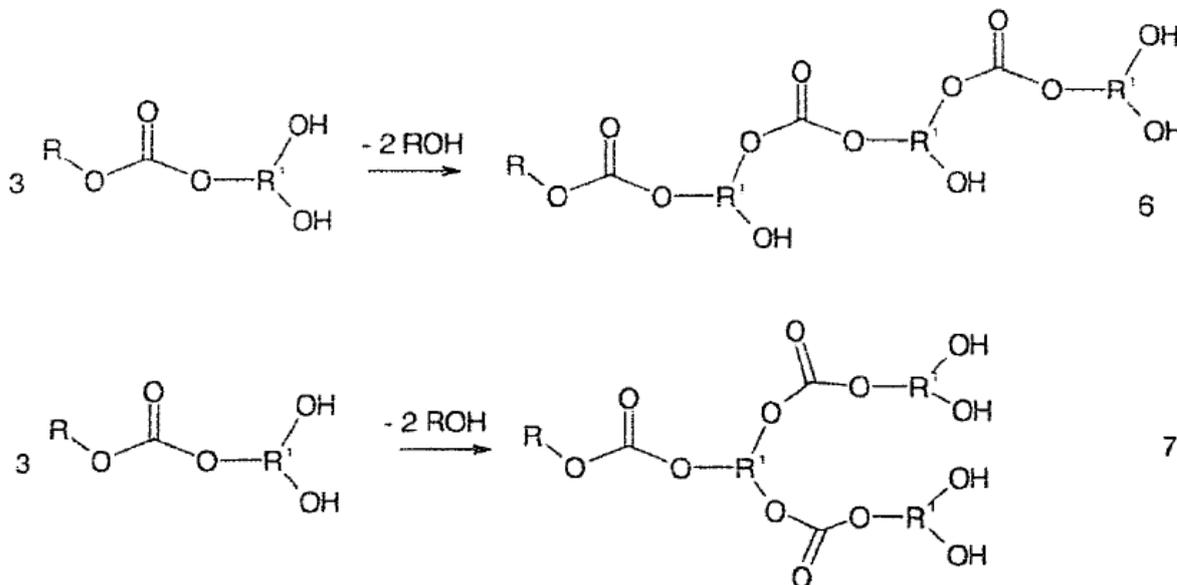
La adición del catalizador se efectúa generalmente en una cantidad de 50 a 10000, preferiblemente de 100 a 5000 ppm en peso, con base en la cantidad del alcohol o mezcla de alcoholes usados.

- 35 Adicionalmente, también es posible controlar la reacción de policondensación intermolecular mediante la adición de un catalizador adecuado, así como mediante la selección de una temperatura adecuada. Adicionalmente, el peso molecular promedio del polímero (P) puede ser establecido por la composición de los componentes de partida y a través del tiempo de residencia.

Los condensados (K) o los policondensados (P) que se preparan a temperatura elevada son usualmente estables durante un período de tiempo relativamente largo a temperatura ambiente.

- 40 Obedeciendo las características de los condensados (K), es posible que los policondensados (P) que tengan diferentes estructuras, los cuales tienen ramificaciones pero no entrecruzamientos, puedan resultar de la reacción de condensación. Adicionalmente, los policondensados (P) tienen idealmente un grupo carbonato como grupo focal y más de dos grupos OH o un grupo OH como grupo focal y más de dos grupos carbonato. El número de grupos reactivos surge de las características de los condensados (K) usados y del grado de policondensación.

Por ejemplo, un condensado (K) de acuerdo con la fórmula general 2 puede reaccionar por tricondensación intermolecular para dar dos policondensados (P) diferentes los cuales se reproducen en las fórmulas generales 6 y 7.



5 En las fórmulas 6 y 7, R y R<sup>1</sup> son como se definió anteriormente.

Hay diversas posibilidades para terminar la reacción de policondensación intermolecular. Por ejemplo, puede reducirse la temperatura a un rango en el cual la reacción se detenga y el producto (K) o el policondensado (P) sea estable al almacenamiento.

10 En una realización adicional, puede agregarse un producto que tenga grupos reactivos hacia el grupo focal de (P) al producto (P) para terminar la reacción tan pronto como esté presente un policondensado (P) que tenga el grado deseado de policondensación como resultado de la reacción intermolecular del condensado (K). Así, en el caso de un grupo carbonato como grupo focal, por ejemplo, puede agregarse una mono-, di- o poliamina. En el caso de un grupo hidroxilo como grupo focal, por ejemplo, puede agregarse un mono-, di- o poliisocianato, un compuesto que comprenda grupos epóxido o un derivado ácido reactivo con grupos OH al producto (P).

15 La preparación de los policarbonatos de acuerdo con la invención se efectúa en general en un rango de presión de 0,1 mbar a 20 bar, preferiblemente de 1 mbar a 5 bar, en reactores o cascadas de reactores que se operan en el modo de lotes, de manera semicontinua o continua.

20 Mediante el ajuste antes mencionado de las condiciones de reacción y, si es apropiado, mediante la selección del solvente adecuado, los productos pueden ser procesados adicionalmente después de la preparación sin purificación posterior.

En una realización preferida adicional, los policarbonatos pueden comprender grupos funcionales adicionales además de los grupos funcionales ya obtenidos por la reacción. La funcionalización puede ser efectuada durante el incremento en el peso molecular o subsecuentemente, esto es, después del final de la policondensación real.

25 Si los componentes que tienen grupos funcionales o elementos funcionales adicionales además de los grupos hidroxilo o carbonato se agregan antes o durante el incremento en el peso molecular, se obtiene un polímero de policarbonato que tiene funcionalidades distribuidas aleatoriamente diferentes de los grupos carbonato o hidroxilo.

30 Tales efectos pueden lograrse, por ejemplo, agregando, durante la policondensación, compuestos que portan otros grupos funcionales o elementos funcionales, tales como grupos mercapto, grupos amino primarios, secundarios o terciarios, grupos éter, derivados de ácidos carboxílicos, derivados de ácidos sulfónicos, derivados de ácidos fosfónicos, radicales arilo o radicales alquilo de cadena larga además de grupos hidroxilo o grupos carbonato. Para la modificación por medio de grupos carbamato, por ejemplo, pueden utilizarse etanolamina, propanolamina, isopropanolamina, 2-(butilamino)etanol, 2-ciclohexilamino etanol, 2-amino-1-butanol, 2-(2'-aminoetoxi)etanol y productos de alcoxilación superiores de amoniaco, 4-hidroxipiperidina, 1-hidroxietilpiperazina, dietanolamina,

dipropanolamina, diisopropanolamina, tris(hidroximetil)-aminometano, tris(hidroxietil)aminometano, etilendiamina, propilendiamina, hexametilendiamina o isofofonodiamina.

- 5 Para la modificación con grupos mercapto, por ejemplo, puede utilizarse mercaptoetanol. Grupos amino terciarios pueden ser producidos, por ejemplo, por incorporación de N-metildietanolamina, N-metildipropanolamina o N,N-dimetiletanolamina. Pueden generarse grupos éter, por ejemplo, incorporando polieteroles difuncionales o de más alta funcionalidad por condensación. Por reacción con alcanodiolos de cadena larga, es posible introducir radicales alquilo de cadena larga, y la reacción con diisocianatos de alquilo o arilo genera policarbonatos que tienen grupos alquilo, arilo y uretano.
- 10 Puede obtenerse una funcionalización subsecuente haciendo reaccionar el policarbonato hiperramificado resultante con un reactivo de funcionalización adecuado el cual puede reaccionar con grupos OH y/o carbonato del policarbonato.
- Pueden modificarse policarbonatos hiperramificados que comprenden grupos hidroxilo, por ejemplo, agregando moléculas que comprenden grupos ácido o grupos isocianato. Por ejemplo, pueden obtenerse policarbonatos que comprenden grupos ácido por reacción con compuestos que comprenden grupos anhídrido.
- 15 Adicionalmente, policarbonatos hiperramificados que comprenden grupos hidroxilo también pueden convertirse en poliéter polioles de policarbonato altamente funcionales por reacción con óxidos de alquilo, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno.
- 20 Los policarbonatos hiperramificados formados por el proceso descrito son fácilmente solubles en diversos solventes, por ejemplo en agua, alcoholes, tales como metanol, etanol o butanol, mezclas alcohol agua, acetona, 2-butanona, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de metoxipropilo, acetato de metoxietilo, tetrahidrofurano, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, carbonato de etileno o carbonato de propileno.
- 25 De acuerdo con una realización particular, el policarbonato hiperramificado de la invención es un policarbonato hiperramificado obtenible haciendo reacción un carbonato de dialquilo, por ejemplo, dietilo carbonato, y un polioxi-etileno triol. El polioxi-etileno triol preferiblemente es un producto de etoxilación de trimetilolpropano con 2 a 25, por ejemplo 3 o 12, unidades de óxido de etileno.
- Se divulgan poliésteres hiperramificados y su preparación, por ejemplo, en WO 93/17060, WO 01/46296, WO 03/54204, WO 03/93343, WO 05/037893, WO 04/020503, WO 05/118677, las cuales se incorporan aquí como referencia en su totalidad.
- 30 En particular, se obtienen poliésteres hiperramificados haciendo reaccionar al menos un ácido alifático, cicloalifático, aralifático o aromático dicarboxílico (A<sub>2</sub>) o un derivado del mismo con
- a) al menos un alcohol trifuncional alifático, cicloalifático, aralifático o aromático, (B<sub>3</sub>), o
- b) con al menos un alcohol dihidrico alifático, cicloalifático, aralifático o aromático (B<sub>2</sub>) y al menos un alcohol con funcionalidad x alifático, cicloalifático, aralifático o aromático (C<sub>x</sub>) el cual tiene más de dos grupos OH, donde x es un número superior a 2, preferiblemente de 3 a 8, preferiblemente de manera particular de 3 a 6, preferiblemente de manera muy particular 3 o 4, y en particular 3,
- 35 o haciendo reaccionar al menos un ácido alifático, cicloalifático, aralifático o aromático carboxílico (D<sub>y</sub>) o un derivado del mismo que tiene más de dos grupos ácido, donde y es un número superior a 2, preferiblemente de 3 a 8, preferiblemente de manera particular de 3 a 6, muy preferiblemente de manera particular 3 o 4 y en particular 3, con
- c) al menos un alcohol difuncional alifático, cicloalifático, aralifático o aromático (B<sub>2</sub>), o
- 40 d) con al menos un alcohol dihidrico alifático, cicloalifático, aralifático o aromático (B<sub>2</sub>) y al menos un alcohol de funcionalidad x alifático, cicloalifático, aralifático o aromático (C<sub>x</sub>) el cual tiene más de dos grupos OH, donde x es un número superior a 2, preferiblemente de 3 a 8, preferiblemente de manera particular de 3 a 6, muy preferiblemente de manera particular 3 o 4 y en particular 3,
- e) si es apropiado en la presencia de bloques E de construcción funcionalizados adicionales y
- 45 f) opcionalmente reacción subsecuente con un ácido monocarboxílico o un derivado F de un ácido monocarboxílico, seleccionándose la relación de los grupos reactivos en la mezcla de reacción de tal manera que de cómo resultado una relación molar de grupos OH a grupos carboxilo o derivados de los mismos desde 5:1 a 1:5, preferiblemente de 4:1 a 1:4, preferiblemente de manera particular de 3:1 a 1:3 y muy preferiblemente de manera particular de 2:1 a 1:2.

- Los ácidos dicarboxílicos ( $A_2$ ) incluyen, por ejemplo, ácidos dicarboxílicos alifáticos, tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecano- $\alpha,\omega$ -dicarboxílico, ácido dodecano- $\alpha,\omega$ -dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexano-1,3-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexano-1,4-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclopentano-1,2-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclopentano-1-3-dicarboxílico. Adicionalmente, también pueden usarse ácidos dicarboxílicos aromáticos, tales como, por ejemplo, ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico. También pueden usarse ácidos dicarboxílicos insaturados tales como ácido maleico o ácido fumárico.
- Dichos ácidos dicarboxílicos también pueden ser sustituidos por uno o más radicales seleccionados de grupos alquilo  $C_1$ - $C_{25}$ , grupos cicloalquilo  $C_3$ - $C_{12}$ , grupos alqueno  $C_2$ - $C_{30}$  o grupos arilo  $C_5$ - $C_{14}$ . Los siguientes pueden ser mencionados como ejemplos típicos de ácidos dicarboxílicos sustituidos: ácido 2-metilmalónico, ácido 2-etilmalónico, ácido 2-fenilmalónico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 2-etilsuccínico, ácido  $C_{18}$ -alquenoilsuccínico, ácido 2-fenilsuccínico, ácido itacónico y ácido 3,3-dimetilglutárico.
- Los ácidos dicarboxílicos pueden ser utilizados bien sea como tales o en la forma de sus derivados.
- Los derivados son los anhídridos relevantes en forma monomérica o polimérica, mono- o dialquilo ésteres, preferiblemente mono- o dialquilo  $C_1$ - $C_4$  ésteres, preferiblemente de manera particular mono- o dimetilo ésteres y los correspondientes mono- o dietilo ésteres, y adicionalmente mono- y divinilo ésteres y ésteres mezclados, preferiblemente ésteres mezclados que tienen diferentes componentes alquilo  $C_1$ - $C_4$ , particularmente de manera preferible metilo etilo ésteres mezclados, así como sus anhídridos.
- Adicionalmente, pueden usarse mezclas de dos o más de los ácidos dicarboxílicos antes mencionados.
- También es posible utilizar una mezcla de un ácido dicarboxílico y uno o más de sus derivados. Igualmente es posible usar una mezcla de una pluralidad de diferentes derivados de uno o más ácidos dicarboxílicos.
- Preferiblemente de manera particular, se usan ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodicarboxílico (ácidos hexahidroftálico), ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico o mono- o dialquilo ésteres de los mismos.
- Ácidos tricarboxílicos o ácidos policarboxílicos ( $D_y$ ) que pueden hacerse reaccionar son, por ejemplo, ácido aconítico, ácido 1,3,5-ciclohexanotricarboxílico, ácido 1,2,4-benzenetricarboxílico, ácido 1,3,5-benzenetricarboxílico, ácido 1,2,4,5-benzenetetracarboxílico (ácido piromelítico) y ácido melítico y ácidos poliacrílicos de bajo peso molecular.
- Pueden usarse también ácidos tricarboxílicos o ácidos policarboxílicos ( $D_y$ ) bien sea como tales o en la forma de derivados.
- También es posible utilizar una mezcla de un ácido tri- o policarboxílico y uno o más de sus derivados, por ejemplo, una mezcla de ácido piromelítico y anhídrido piromelítico. También es posible usar una mezcla de una pluralidad de diferentes derivados de uno o más ácidos tri- o policarboxílicos, por ejemplo, una mezcla de ácido 1,3,5-ciclohexanotricarboxílico y dianhídrido piromelítico.
- Ejemplos de dioles ( $B_2$ ) usados son etilén glicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,2-diol, butano-1,3-diol, butano-1,4-diol, butano-2,3-diol, pentano-1,2-diol, pentano-1,3-diol, pentano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, pentano-2,3-diol, pentano-2,4-diol, hexano-1,2-diol, hexano-1,3-diol, hexano-1,4-diol, hexano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, hexano-2,5-diol, heptano-1,2-diol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,2-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,2-decanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-dodecanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,5-hexadiene-3,4-diol, 1,2-y 1,3-ciclopentanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodiol, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexanos, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis(hidroxietil)ciclohexanos, neopentilglicol, (2)-metil-2,4-pentanodiol, 2,4-dimetil-2,4-pentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, pinacol, dietilén glicol, trietilén glicol, dipropilén glicol, tripropilén glicol, polietilén glicoles  $HO(CH_2CH_2O)_n-H$  o polipropilén glicoles  $HO(CH[CH_3]CH_2O)_n-H$ , en donde n es un entero y n es  $\geq 4$ , polietilénpolipropilén glicoles, siendo posible para la secuencia del óxido de etileno de las unidades de óxido de propileno ser bloque por bloque o aleatoria, politetrametilén glicoles, preferiblemente hasta un peso molecular de 5000 g/mol, poli-1,3-propanodiol, que tienen preferiblemente un peso molecular de 5000 g/mol, policaprolactonas o mezclas de dos o más miembros de los compuestos anteriores. Uno o ambos grupos hidroxilo en los dioles antes mencionados pueden ser sustituidos por grupos SH. Dioles preferiblemente usados son etilén glicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodiol, 1,3- y 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano y dietilén glicol, trietilén glicol, dipropilén glicol, tripropilén glicol, polietilén glicoles  $HO(CH_2CH_2O)_n-H$  o polipropilén glicoles  $HO(CH[CH_3]CH_2O)_n-H$ , donde n es un entero y n es  $\geq 4$ , polietilénpolipropilén glicoles, siendo posible para la secuencia del óxido de etileno de las unidades de óxido de propileno ser bloque por bloque o aleatorias, o politetrametilén glicoles, preferiblemente hasta un peso molecular de 5000 g/mol.

Los alcoholes dihidricos B<sub>2</sub> pueden comprender opcionalmente también funcionalidades adicionales, tales como, por ejemplo, funciones carbonilo, carboxilo, alcoxicarbonilo o sulfonilo, tales como, por ejemplo, ácido dimetilolpropiónico, o ácido dimetilolbutírico, y ésteres de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de los mismos, monoestearato de glicerilo o monooleato de glicerilo.

5 Alcoholes (C<sub>x</sub>) que tienen 3 o más grupos OH comprenden glicerol, trimetilolmetano, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,4-butanotriol, tris(hidroximetil)amina, tris(hidroxietil)amina, tris(hidroxipropil)amina, pentaeritritol, diglicerol, triglicerol o condensados superiores de glicerol, di(trimetilolpropano), di(pentaeritritol), trishidroximetilo isocianurato, tris(hidroxietil) isocianurato (THEIC), tris(hidroxipropil) isocianurato, inositolos o azúcares, tales como por ejemplo, glucosa, fructosa o sacarosa, azúcar alcoholes, tales como, por ejemplo, sorbitol, manitol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol, isomalta, polieteroles trifuncionales o de funcionalidad más alta basados en alcoholes trifuncionales o de funcionalidad más alta y óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno.

15 Se prefieren particularmente glicerol, diglicerol, triglicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,4-butanotriol, pentaeritritol, tris(hidroxietil) isocianurato y polieteroles de los mismos basados en óxido de etileno y/o óxido de propileno.

20 De acuerdo con una realización particular, el polímero hiperramificado es un poliéster hiperramificado que se obtiene haciendo reaccionar ácidos α, β-insaturados carboxílicos y derivados de los mismos con un alcohol multifuncional. Los ácidos α, β-insaturados carboxílicos y sus derivados son preferiblemente ácidos dicarboxílicos y sus derivados. Se da preferencia particular a ácidos dicarboxílicos y derivados en donde el doble enlace está en la vecindad de ambos grupos de ácido carboxílico. Estos ácidos α, β-insaturados carboxílicos preferidos y sus derivados incluyen ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, dicloruro de ácido maleico, ácido fumárico, dicloruro de ácido fumárico, ácido itacónico, y dicloruro de ácido itacónico. Se prefiere particularmente el anhídrido del ácido maleico. Tales ácidos α, β-insaturados carboxílicos y sus derivados pueden ser utilizados solos o en combinación o junto con ácidos carboxílicos adicionales y sus derivados, preferiblemente ácidos di- o policarboxílicos y sus derivados, por ejemplo, ácido adípico, para preparar los poliésteres hiperramificados. Los poliésteres hiperramificados basados en anhídridos de ácido maleico se divulgan, por ejemplo, en WO 05/037893, la cual se incorpora aquí como referencia en su totalidad.

30 De acuerdo con una realización adicional, el polímero hiperramificado es un poliéster hiperramificado que se obtiene utilizando un monómero AB<sub>2</sub> tal como ácidos dihidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido dimetilolpropiónico. "Monómeros AB<sub>x</sub>" son particularmente adecuadas para la síntesis de polímeros hiperramificados. Estos monómeros AB<sub>x</sub> exhiben dos grupos funcionales diferentes A y B que pueden reaccionar uno con otro para la formación de un enlace. El grupo funcional A en este caso está presente solo una vez por molécula y el grupo funcional B dos o varias veces. La reacción de dichos monómeros AB<sub>x</sub> uno con otro produce esencialmente polímeros no entrecruzados con posiciones de ramificación dispuestas regularmente. Los polímeros exhiben casi exclusivamente grupos B en los extremos de cadena. Se encontrarán detalles adicionales, por ejemplo, en Journal of Molecular Science, Rev. Macromol. Chem. Phys., C37(3), 555-579 (1997), el cual se incorpora aquí como referencia en su totalidad.

40 La reacción puede llevarse a cabo en presencia o ausencia de un solvente. Solventes adecuados son, por ejemplo, hidrocarburos, tales como parafinas, aromáticos, éteres y cetonas. La reacción se lleva a cabo preferiblemente en la ausencia de solventes. La reacción puede ser efectuada en presencia de un agente deshidratante tal como un aditivo, el cual se agrega al comienzo de la reacción. Por ejemplo, son adecuados tamices moleculares, en particular el tamiz molecular 4 A, MgSO<sub>4</sub> y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. El agua o alcohol formados durante la reacción pueden ser también destilados y es posible usar, por ejemplo, un separador de agua en el cual el agua se retira con la ayuda de un agente de arrastre.

45 La reacción puede ser llevada a cabo en la ausencia de un catalizador. Preferiblemente, sin embargo, el procedimiento se efectúa en presencia de al menos un catalizador. Se prefieren catalizadores inorgánicos, organometálicos u orgánicos ácidos o mezclas de una pluralidad de catalizadores inorgánicos, organometálicos u orgánicos ácidos.

50 Por ejemplo, pueden usarse ácido sulfúrico, sulfatos e hidrogenosulfatos, tales como hidrogenosulfato de sodio, ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido hipofosforoso, sulfato hidrato de aluminio, alúmina, gel de sílica ácido (que tiene un pH en agua de ≤ 6, en particular ≤ 5) y alúmina ácida. También es posible, por ejemplo, utilizar compuestos de aluminio de la fórmula general Al(OR<sup>2</sup>)<sub>3</sub> y titanatos de la fórmula general Ti(OR<sup>2</sup>)<sub>4</sub> como catalizadores inorgánicos ácidos, en donde los radicales R<sup>2</sup> pueden ser cada uno el mismo o diferentes y se seleccionan independientemente de butilo, isopropilo o 2-etilhexilo. Catalizadores organometálicos ácidos preferidos son seleccionados, por ejemplo, de óxidos de dialquilestaño R<sup>3</sup><sub>2</sub>SnO o ésteres de dialquilestaño R<sup>3</sup><sub>2</sub>Sn(OR<sup>4</sup>)<sub>2</sub>, donde R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> pueden ser seleccionados de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> o cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> y pueden ser los mismos o diferentes. Representantes particularmente preferidos de catalizadores organometálicos ácidos son óxido de dibutilestaño y dilaurato de dibutilestaño.

La reacción se lleva a cabo a temperaturas de 60 a 250°C.

De acuerdo a una realización particular, el poliéster hiperramificado de la invención es un poliéster hiperramificado obtenible haciendo reaccionar un anhídrido de ácido succínico opcionalmente sustituido y un polioxietilen triol. El anhídrido de ácido succínico opcionalmente sustituido es preferiblemente un anhídrido de ácido C<sub>8</sub>-C<sub>25</sub>-alquenilo succínico, por ejemplo, anhídrido de ácido C<sub>18</sub>-alquenilo succínico. El polioxietilen triol preferiblemente es un producto de etoxilación de trimetilolpropano con 2 a 25, por ejemplo, 3 o 12, unidades de óxido de etileno.

Los poliéteres hiperramificados y su preparación se divulgan, por ejemplo, en WO 03/062306, WO 00/56802, DE 102 11 664 o DE 199 47 631, las cuales se incorporan aquí como referencia en su totalidad.

Pueden prepararse formas mixtas de policarbonatos, poliésteres y poliéteres hiperramificados, tales como poliéster carbonatos hiperramificados, poliéter carbonatos hiperramificados, polieterésteres, polieteréster carbonatos, en analogía con los policarbonatos, poliésteres y poliéteres hiperramificados combinando reactivos de una manera adecuada. Por ejemplo, los poliéster carbonatos y su preparación se divulgan en DE 102005009166, la cual se incorpora aquí como referencia en su totalidad.

Los poliuretanos hiperramificados y su preparación se divulgan, por ejemplo, en WO 97/02304 o DE 199 04 444, las cuales se incorporan aquí como referencia en su totalidad.

Las poliureas hiperramificadas y su preparación se divulgan, por ejemplo, en WO 03/066702, DE 10351401.5 o DE 102004006304.4, las cuales se incorporan aquí como referencia en su totalidad.

Los poliureapoliuretanos hiperramificados y su preparación se divulgan, por ejemplo, en WO 97/02304 o DE 199 04 444, las cuales se incorporan aquí como referencia en su totalidad.

El término "poliuretanos" comprende, en el contexto de esta invención, no solamente aquellos polímeros cuyas unidades repetitivas están enlazadas una a otra a través de grupos uretano sino muy generalmente polímeros que pueden ser obtenidos por reacción de al menos un di- y/o poliisocianato con al menos un compuesto que exhibe al menos un grupo que es reactivo con respecto a los grupos isocianato. Estos incluyen polímeros cuyas unidades repetitivas, además de los grupos uretano, también son enlazadas por grupos urea, alofanato, biuret, carbodiimida, amida, uretonimina, uretdiona, isocianurato u oxazolidona (oxazolidinona) (véase, por ejemplo, *Plastics Handbook*, Saechtling, 26th edition, p. 491ff, Carl Hanser Verlag, Munich, 1995, la cual se incorpora aquí como referencia en su totalidad. El término "poliuretanos" comprende en particular polímeros que exhiben grupos uretano y/o urea.

Su contenido de grupos uretano y/o urea (y, si están presentes, grupos adicionales obtenidos por reacción de un grupo isocianato con un grupo correspondientemente reactivo con un átomo de hidrógeno activo) preferiblemente cae en el rango de 0.5 a 10 mol/kg, preferiblemente de manera particular de 1 a 10 mol/kg, especialmente de 2 a 8 mol/kg.

La síntesis de poliuretanos y poliureas hiperramificados que puede ser utilizada de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo, por ejemplo, como se describe más adelante.

Se hace uso preferiblemente, en la síntesis de los poliuretanos y poliureas hiperramificados, de monómeros AB<sub>X</sub> que exhiben tanto grupos isocianato como grupos que pueden reaccionar con grupos isocianato para la formación de un enlace. X es un número natural entre 2 y 8. X es preferiblemente 2 o 3. A se relaciona con los grupos isocianato y B se relaciona con los grupos que reaccionan con ellos o viceversa.

Los grupos que reaccionan con los grupos isocianato son preferiblemente grupos OH, NH<sub>2</sub>, NRH, SH o COOH.

Los monómeros AB<sub>X</sub> pueden ser preparados de cualquier manera conocida utilizando diversas técnicas.

Los monómeros AB<sub>X</sub> pueden ser sintetizados, por ejemplo, de acuerdo con el método divulgado en WO 97/02304, la cual se incorpora aquí como referencia en su totalidad, con el uso de técnicas de grupos protectores. A manera de ejemplo, esta técnica fue ilustrada por la preparación de un monómero de AB<sub>2</sub> a partir de 2,4-toluileno diisocianato (TDI) y trimetilolpropano. Primero, uno de los grupos isocianato del TDI es bloqueado de una manera conocida, por ejemplo, por reacción con una oxima. El grupo NCO restante libre se hace reaccionar con trimetilolpropano, reaccionando uno de los tres grupos OH con el grupo isocianato. Después de la escisión del grupo protector, se obtiene una molécula con un grupo isocianato y 2 grupos OH.

En una forma particularmente ventajosa, las moléculas de AB<sub>X</sub> pueden ser sintetizadas de acuerdo con el método divulgado en DE-A 199 04 444, el cual se incorpora aquí como referencia en su totalidad, en el cual no se requieren grupos protectores. En este método, se utilizan di- o poliisocianatos y se hacen reaccionar con compuestos que exhiben al menos dos grupos que reaccionan con grupos isocianato. Al menos uno de los asociados de la reacción exhibe grupos con reactividad variada con respecto al otro asociado de reacción. Preferiblemente, ambos asociados

de la reacción exhiben grupos con reactividad variada con respecto al otro asociado de la reacción. Las condiciones de la reacción se escogen de tal manera que solamente ciertos grupos reactivos pueden reaccionar uno con otro.

Además, las moléculas de AB<sub>x</sub> pueden ser preparadas como se divulga en la solicitud de patente Alemana P 102 04 979.3, la cual se incorpora aquí como referencia en su totalidad. En este caso, los grupos isocianato protegidos por agentes bloqueadores se hacen reaccionar con poliaminas para dar poliureas.

5 Posibles di- o poliisocianatos son di- o poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y aromáticos conocidos como estado de la técnica y mencionados subsecuentemente a manera de ejemplo. Puede hacerse preferiblemente mención, en este asunto, del 4,4'-difenilmetano diisocianato, mezclas de difenilmetano diisocianatos monoméricos y difenilmetano diisocianatos oligoméricos (polímero MDI), tetrametilen diisocianato, trímeros de tetrametilen diisocianato, hexametilen diisocianato, trímeros de hexametilen diisocianato, trímero de isoforona diisocianato, 4,4'-metilenciclohexano diisocianato, xililen diisocianato, tetrametilxililen diisocianato, dodecano diisocianato, lisina alquilo éster diisocianato, alquilo que representa C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alquilo, 1,4-diisocianatociclohexano o 4-isocianatometil-1,8-octametilen diisocianato.

15 Grupos di- o poliisocianatos que exhiben NCO de reactividad variable son particularmente adecuados de manera preferible para la síntesis de poliuretanos y poliureas. Puede hacerse mención en este aspecto de 2,4-toluileno diisocianato (2,4-TDI), 2,4'-difenilmetano diisocianato (2,4'-MDI), triisocianatotolueno, isoforona diisocianato (IPDI), 2-butil-2-etilpentametilen diisocianato, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-hexametilen diisocianato, 2-isocianatopropilciclohexano isocianato, 3(4)-isocianatometil-1-metilciclohexano isocianato, 1,4-diisocianato-4-metilpentano, 2,4'-metilenebisciclohexano diisocianato y 4-metilciclohexano 1,3-diisocianato (H-TDI).

20 Los isocianatos, los grupos NCO de los cuales son primero igualmente reactivos, en los cuales, sin embargo la primera adición de un reactivo a un grupo NCO puede inducir una caída en la reactividad en el segundo grupo NCO, son adecuados adicionalmente para la síntesis de poliuretanos y poliureas. Ejemplos de los mismos son isocianatos, cuyos grupos NCO se acoplan a través de un sistema de electrones p deslocalizados, por ejemplo, 1,3- y 1,4-fenileno diisocianato, 1,5-naphthaleno diisocianato, bifenilodisocianato, tolidina diisocianato o 2,6-toluileno diisocianato.

25 Adicionalmente, puede hacerse uso, por ejemplo, de oligo- o poliisocianatos los cuales pueden ser preparados a través de los di- o poliisocianatos antes mencionados o mezclas de los mismos mediante enlazamiento por medio de estructuras uretano, alofanato, urea, biuret, uretdiona, amida, isocianurato, carbodiimida, uretonimina, oxadiazinatriona o iminooxadiazinadiona.

30 Se hace uso preferiblemente, como compuestos con al menos dos grupos que son reactivos con isocianatos, de compuestos di-, tri- o tetrafuncionales, cuyos grupos funcionales exhiben una reactividad variada con respecto a los grupos NCO.

35 Se da preferencia, para la preparación de poliuretanos y poliurea-poliuretanos, a compuestos con al menos un grupo primario y al menos un grupo hidroxilo secundario, al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo mercapto, particularmente de manera preferible con al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo amino en la molécula, en particular aminoalcoholes, aminodiolos y aminotrioles, puesto que la reactividad del grupo amino es claramente superior en comparación con el grupo hidroxilo en la reacción con isocianato.

40 Ejemplos de los compuestos antes mencionados con al menos dos grupos que reaccionan con isocianatos son propilenglicol, glicerol, mercaptoetanol, etanolamina, N-metiletanolamina, dietanolamina, etanolpropanolamina, dipropanolamina, diisopropanolamina, 2-amino-1,3-propanodiol, 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol o tris(hidroximetil)aminometano. Adicionalmente, pueden usarse también mezclas de los compuestos antes mencionados.

Productos reactivos al isocianato que exhiben al menos dos grupos amino en la molécula se utilizan preferiblemente para la preparación de poliureas.

45 Estos son, por ejemplo, etilenediamina, N-alquiletilenediamina, propilenediamina, N-alquilpropilenediamina, hexametilenediamina, N-alquilhexametilenediamina, diaminodiclohexilmetano, fenilenediamina, isoforonadiazina, polioxialquilenoepoliolios terminados en amina (denominados Jeffaminas), bis(aminoetil)amina, bis(aminopropil)amina, bis(aminohexil)amina, tris(aminoetil)amina, tris(aminopropil)amina, tris(aminohexil)amina, trisaminohexano, 4-aminometil-1,8-octametilenediamina, N'-(3-aminopropil)-N,N-dimetil-1,3-propanodiamina, trisaminononano o melamina. Adicionalmente, pueden usarse también mezclas de los compuestos antes mencionados.

50 La preparación de una molécula de AB<sub>x</sub> para la preparación de un poliuretano a partir de un diisocianato y un aminodiol se ilustra aquí a manera de ejemplo. En relación con esto, primero se hace reaccionar una mol de un diisocianato con una mol de un aminodiol a bajas temperaturas, preferiblemente en el rango entre -10 y 30°C. En este rango de temperatura, la reacción de formación de uretano se suprime virtualmente de manera completa y los grupos NCO del isocianato reaccionan exclusivamente con el grupo amino del aminodiol. La molécula de AB<sub>x</sub> formada, en este caso un tipo AB<sub>2</sub>, exhibe un grupo NCO libre y dos grupos OH libres y puede ser utilizada para la

55

síntesis de un poliuretano hiperramificado. Esta molécula de  $AB_2$  puede reaccionar intermolecularmente, por calentamiento y/o adición de un catalizador, para dar un poliuretano hiperramificado. La síntesis del poliuretano hiperramificado puede tener lugar ventajosamente a temperatura elevada, preferiblemente en el rango entre 30 y 80°C, sin previo aislamiento de la molécula de  $AB_2$  en una etapa de reacción adicional. Usando la molécula de  $AB_2$  con dos grupos OH y el grupo NCO descrito, se produce un polímero hiperramificado el cual, por molécula, exhibe un grupo NCO libre y, dependiendo del grado de polimerización, un número más o menos grande de grupos OH. La reacción puede llevarse a cabo hasta conversiones altas, a través de las cuales se obtienen estructuras de peso molecular muy alto. Sin embargo, también puede ser terminada, por ejemplo, mediante la adición de compuestos monofuncionales adecuados o por la adición de uno de los compuestos de partida para la preparación de la molécula de  $AB_2$  para alcanzar el peso molecular deseado. Dependiendo del compuesto de partida usado para la terminación, se producen moléculas completamente terminadas en NCO o completamente terminadas en OH.

Alternativamente, puede prepararse también una molécula de  $AB_2$ , por ejemplo, a partir de 1 mol de glicerol y 2 moles de 2,4-TDI. A temperatura baja, los grupos alcohol primarios y el grupo isocianato en la posición 4 reaccionan preferiblemente y se forma un aducto que exhibe un grupo OH y dos grupos isocianato y el cual, como se describe, puede ser convertido a temperaturas más altas para dar un poliuretano hiperramificado. Se produce primero un polímero hiperramificado que exhibe un grupo OH libre, y dependiendo del grado de polimerización, un número más o menos grande de grupos NCO.

La preparación de los poliuretanos y poliureas hiperramificados puede ser llevada a cabo en principio sin solvente pero preferiblemente se lleva a cabo en solución. Todos los compuestos líquidos a la temperatura de reacción e inertes con respecto a los monómeros y polímeros son adecuados en principio como solventes.

Otros productos son accesibles por formas sintéticas alternativas adicionales. Puede hacerse mención, aquí, por ejemplo, de:

pueden obtenerse moléculas de  $AB_3$ , por ejemplo, por reacción de diisocianatos con compuestos con al menos 4 grupos que son reactivos con respecto a los isocianatos. Puede hacerse mención, a manera de ejemplo, de la reacción de toluilendiisocianato con tris(hidroximetil)aminometano.

Los compuestos polifuncionales también pueden ser utilizados para terminar la polimerización, compuestos que pueden reaccionar con grupos A respectivos. De esta manera, pueden enlazarse varias moléculas hiperramificadas pequeñas entre sí para dar una gran molécula hiperramificada.

Los poliuretanos y poliureas hiperramificados con ramificaciones de cadena extendida pueden ser obtenidas, por ejemplo, usando adicionalmente, en la reacción de polimerización, además de las moléculas de  $AB_x$ , en la relación molar 1:1 un diisocianato y un compuesto que exhiba dos grupos que reaccionen con los grupos isocianato. Estos compuestos adicionales AA o BB también pueden tener grupos funcionales adicionales disponibles los cuales, bajo las condiciones de reacción, pueden sin embargo no ser reactivos con respecto a los grupos A o B. De esta manera, pueden introducirse funcionalidades adicionales en el polímero hiperramificado.

Las poliamidas hiperramificadas y su preparación se divulgan, por ejemplo, en US 4 507 466, US 6 541 600, US-A-2003055209, US 6 300 424, US 5 514 764, WO 92/08749, y DE 102004039101.7, las cuales se incorporan aquí como referencia en su totalidad.

Un procedimiento adecuado para la preparación de poliamidas hiperramificadas parte de aminas polifuncionales y ácidos policarboxílicos, haciendo uso de al menos un compuesto polifuncional que exhibe tres o más de tres (por ejemplo 4, 5, 6 y similares) grupos funcionales. Formalmente, en este procedimiento, se hace reaccionar entonces una primera clase de monómeros con dos grupos funcionales idénticos  $A_2$  (por ejemplo un ácido dicarboxílico o una diamina) con una segunda clase de monómeros  $B_n$ , comprendiendo esta segunda clase al menos un compuesto con más de grupos funcionales iguales (al menos un ácido tricarboxílico ( $n = 3$ ) o superior a un ácido carboxílico trivalente o al menos una triamina ( $n = 3$ ) o superior a una amina trivalente). Preferiblemente, la segunda clase de monómeros comprende al menos un monómero divalente  $B_2$  el cual exhibe dos grupos funcionales complementarios a los monómeros  $A_2$ . Preferiblemente, los monómeros  $B_n$  exhiben una funcionalidad media de al menos 2.1 ( $n = 2.1$ ). Preferiblemente, para la preparación de poliamidas hiperramificadas de acuerdo con esta forma alternativa, los monómeros  $A_2$  se utilizan en exceso molar con respecto a los monómeros  $B_n$ . Preferiblemente, la relación molar de los monómeros  $A_2$  a los monómeros  $B_n$  cae en un rango de 1:1 a 20:1, en particular preferiblemente de 1.1:1 a 10:1, en particular 1.2:1 a 5:1. En una realización preferida, un prepolímero hiperramificado con grupos terminales A se prepara primero y se hace reaccionar después subsecuentemente con al menos un monómero  $B_2$  y/o  $B_n$ . Para preparar el prepolímero, se hace uso preferiblemente de monómeros  $A_2$  y monómeros  $B_n$  en una relación molar de 1:1 a 20:1, en particular preferiblemente de 1.1:1 a 10:1, especialmente 1.2:1 a 5:1.

Un procedimiento adecuado adicional para la preparación de poliamidas hiperramificadas parte de ácidos aminocarboxílicos polifuncionales, haciendo uso de al menos un compuesto polifuncional que exhibe tres o más de

tres (por ejemplo, 4, 5, 6 y similares) grupos funcionales, esto es, lo que se denomina como un monómero AB<sub>x</sub> (x es mayor o igual a 2). Pueden hacerse reaccionar con monómeros adicionales AB, A<sub>2</sub> y/o B<sub>2</sub>.

5 Ácidos dicarboxílicos adecuados son, por ejemplo, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecano- $\alpha,\omega$ -dicarboxílico, ácido dodecano- $\alpha,\omega$ -dicarboxílico, denominados cis- y trans-ciclohexano-1,2-dicarboxílico, denominados cis- y trans-ciclohexano-1,3-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexano-1,4-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclopentano-1,2-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclopentano-1,3-dicarboxílico, denominados ftálico, denominados isoftálico, denominados tereftálico y mezclas de los mismos.

10 Los ácidos dicarboxílicos antes mencionados también pueden ser sustituidos. Ácidos dicarboxílicos sustituidos adecuados pueden exhibir uno o más residuos escogidos preferiblemente de alquilo, cicloalquilo y arilo como se define al inicio. Ácidos dicarboxílicos sustituidos adecuados son, por ejemplo, ácido 2-metilmalónico, denominados 2-etilmalónico, denominados 2-fenilmalónico, denominados 2-metilsuccínico, denominados 2-etilsuccínico, denominados 2-fenilsuccínico, denominados itacónico, denominados 3,3-dimetilglutárico y similares.

15 Los ácidos dicarboxílicos pueden ser utilizados bien sea como tales o en la forma de derivados. Derivados adecuados son anhídridos y sus oligómeros y polímeros, mono- y diésteres, preferiblemente mono- y dialquilo ésteres, y haluros de ácido, preferiblemente cloruros. Ésteres adecuados son mono- y dimetilo ésteres, mono- o dietilo ésteres, y mono- y diésteres de alcoholes superiores, tales como, por ejemplo, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, tert-butanol, n-pentanol, n-hexanol, y similares, y también mono- y divinilo ésteres y ésteres mixtos, preferiblemente metilo etilo éster.

20 En el contexto de la presente invención, también es posible usar una mezcla de un ácido dicarboxílico y uno o más de sus derivados. De la misma forma, en el contexto de la presente invención, es posible utilizar una mezcla de diferentes derivados de uno o más ácidos dicarboxílicos.

25 Se hace uso en particular preferiblemente de ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y sus mono- o dimetilo ésteres. Se hace uso muy en particular preferiblemente de ácido adípico.

Aminas polifuncionales adecuadas para la preparación de poliamidas hiperramificadas exhiben 2 o más de 2 (por ejemplo 3, 4, 5, 6 y similares) grupos amino primarios o secundarios capaces de formar amida.

30 Diaminas adecuadas son aminas alifáticas y cicloalifáticas de cadena recta y ramificadas, en general aproximadamente 2 a 30, preferiblemente de forma aproximada 2 a 20, átomos de carbono. Diaminas adecuadas son, por ejemplo, aquellas de la fórmula general R<sup>1</sup>-NH-R<sup>2</sup>-NH-R<sup>3</sup>, en la cual R<sup>1</sup> y R<sup>3</sup> representan, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo, cicloalquilo o arilo y R<sup>2</sup> representa alquileo, cicloalquileo o arileo. Estas incluyen etilendiamina, 1,2-diaminopropano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminopentano, 1,6-diaminohexano, 1,7-diaminoheptano, 1,8-diaminooctano, 1,9-diaminononano, 1,10-diaminododecano, 1,11-diaminoundecano, 1,12-diaminododecano, N-alquiletilenediamina, tales como N-metiletilenediamina y N-etiletilenediamina, N,N'-dialquiletilenediamina, tales como N,N'- dimetiletilenediamina, N-alquilhexametilenediamina, tales como N-metilhexametilenediamina, piperazina, bis(4-aminociclohexil)metano, fenilenediamina, isoforonadiamina, bis(2-aminoetil) éter, 1,2-bis(2-aminoetoxi)etano y polioxilquilenpolioles terminados en amina ("Jeffaminas" o  $\alpha,\omega$ -diaminopoliéteres), las cuales pueden ser preparadas, por ejemplo, por aminación de óxidos de polialquileo con amoniaco.

40 Triaminas adecuadas son, por ejemplo, bis(2-aminoetil)amina (= dietilnetriamina), N,N'-dietildietilnetriamina, bis(3-aminopropil)amina, bis(6-aminohexil)amina, 4-aminometil-1,8-octametilenediamina, N'-(3-aminopropil)-N,N-dimetil-1,3-propanodiamina, melamina, y similares.

45 Aminas adecuadas de valencia superior son N,N'-bis(2-aminoetil)etilenediamina (= trietilnetetramina), N,N'-bis(2-aminoetil)-1,3-diaminopropano, N,N'-bis(3-aminopropil)-1,4-diaminobutano (= espermina), N,N'-bis(2-aminoetil) piperazina, N,N'-bis(3-aminopropil)piperazina, tris(2-aminoetil)amina, tris(3-aminopropil)amina, tris(6-aminohexil)amina, y similares.

50 También son adecuadas las poliaminas poliméricas. Estas exhiben en general un número promedio de peso molecular de aproximadamente 400 a 10000, preferiblemente de manera aproximada de 500 a 8000. Incluyen, por ejemplo, poliamina con grupos amino primarios o secundarios terminales, polialquileniminas, preferiblemente polietilenediminas, vinilamidas obtenidas a partir de la hidrólisis de poli-N-vinilamidas, tales como, por ejemplo, poli-N-vinilacetamida, las  $\alpha,\omega$ -diaminas antes mencionadas basadas en óxidos de polialquileo aminados y copolímeros que comprenden monómeros  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados copolimerizados con grupos funcionales apropiados, por ejemplo, acrilato de aminoetilo, acrilato de aminoetilo, (N-metil)aminoetilo acrilato, (N-metil)aminoetilo metacrilato, y similares.

5 Las poliamidas hiperramificadas descritas anteriormente pueden ya ser usadas en general como en las composiciones de la presente invención. En una realización particular, las poliamidas hiperramificadas descritas anteriormente son sometidas también adicionalmente a una reacción análoga a polimérica tal como se describirá subsecuentemente. Adecuados para esto son, por ejemplo, ácidos monocarboxílicos, monoaminas, mono- o polioles, y también ácidos mono- y policarboxílicos, ácidos aminocarboxílicos, mono y poliaminas, y mono- y polioles con grupos funcionales especiales para la modificación de las propiedades de las poliamidas hiperramificadas.

10 La preparación de las poliamidas hiperramificadas puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador convencional. Estos incluyen, por ejemplo, óxidos y carbonatos de metales, ácidos fuertes, tereftalatos, haluros de titanio, alcóxidos y carboxilatos y similares. Se divulgan catalizadores adecuados en, por ejemplo, US 2 244 192, US 2 669 556, SU 775 106 y US 3 705 881. Se mencionan subsecuentemente con las poliesteramidas catalizadores adecuados adicionales.

Poliesteramidas hiperramificadas y su preparación se divulgan por ejemplo, en WO 99/16810, EP 1 036 106, WO 00/56804 y WO 06/018126, las cuales se incorporan aquí como referencia en su totalidad.

15 Las poliesteramidas son muy generalmente compuestos poliméricos que exhiben grupos éster y grupos amida. Puede hacerse uso, para preparar poliesteramidas hiperramificadas, en principio de al menos compuestos divalentes escogidos de ácidos policarboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos aminocarboxílicos, aminoalcoholes, poliaminas, polioles y derivados de los compuestos ante mencionados. En relación con esto, primero, se aplica la condición de que los compuestos se seleccionan de tal manera que los polímeros obtenidos tanto grupos éster como grupos amida. En relación con esto, además, se aplica la condición de que se usa al menos un compuesto polifuncional que exhibe tres o más de tres (por ejemplo, 4, 5, 6 y similares) grupos funcionales.

Un procedimiento adecuado para preparar poliesteramidas hiperramificadas comienza a partir de aminoalcoholes polifuncionales y ácidos policarboxílicos, haciéndose uso de al menos un compuesto polifuncional que exhibe tres o más de tres grupos funcionales (por ejemplo 4, 5, 6 y similares).

25 Un procedimiento adecuado adicional para preparar poliesteramidas hiperramificadas comienza a partir de aminas polifuncionales, alcoholes polifuncionales y ácidos policarboxílicos, haciendo uso de al menos un compuesto polifuncional que exhibe tres o más de tres grupos funcionales (por ejemplo, 4, 5, 6 y similares).

30 Los alcoholes polifuncionales adecuados para la preparación de poliesteramidas hiperramificadas exhiben dos o más de dos (por ejemplo 3, 4, 5, 6 y similares) grupos funcionales escogidos a partir de grupos hidroxilo y grupos amino primarios y secundarios. Tal como se definió, los aminoalcoholes en relación con esto exhiben siempre al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo amino primario o secundario. Aminoalcoholes adecuados son aminoalcoholes alifáticos y cicloalifáticos de cadena recta y ramificada en general con 2 a 30, preferiblemente 2 a 20 átomos de carbono.

35 Aminoalcoholes divalentes adecuados son, por ejemplo, 2-aminoetanol (= monoetanolamina), 3-amino-1-propanol, 2-amino-1-propanol, 1-amino-2-propanol, 2-amino-3-fenilpropanol, 2-amino-2-metil-1-propanol, 2-amino-1-butanol, 4-amino-1-butanol, 2-aminoisobutanol, 2-amino-3-metil-1-butanol, 2-amino-3,3-dimetilbutanol, 1-amino-1-pentanol, 5-amino-1-pentanol, 2-amino-1-pentanol, 2-amino-4-metil-1-pentanol, 2-amino-3-metil-1-pentanol, 2-aminociclohexanol, 4-aminociclohexanol, 3-(aminometil)-3,5,5-trimetilciclohexanol, 2-amino-1,2-difeniletanol, 2-amino-1,1-difeniletanol, 2-amino-2-feniletanol, 2-amino-1-feniletanol, 2-(4-aminofenil)etanol, 2-(2-aminofenil)etanol, 1-(3-aminofenil)etanol, 2-amino-1-hexanol, 6-amino-1-hexanol, 6-amino-2-metil-2-heptanol, Nmetilisopropanolamina, N-etilisopropanolamina, N-metiletanolamina, 1-etilaminobutan-2-ol, 4-metil-4-aminopentan-2-ol, 2-(2-aminoetoxi)etanol, N-(2-hidroxietil)piperazina, 1-amino-2-indanol, N-(2-hidroxietil)anilina, amino azúcares, tales como D-glucosamina, D-galactosamina, 4-amino-4,6-didesoxi- $\alpha$ -D-glucopiranososa, y mezclas de los mismos.

Aminoalcoholes trivalentes adecuados y aminoalcoholes de valencia superiores son, por ejemplo, N-(2-hidroxietil)etilendiamina, dietanolamina, dipropanolamina, diisopropanolamina, 2-amino-1,3-propanodiol, y similares.

45 Ácidos policarboxílicos adecuados para la preparación de poliesteramidas hiperramificadas son los descritos anteriormente para la preparación de poliamidas hiperramificadas. Se hace aquí referencia en su totalidad a las realizaciones adecuadas y preferidas mencionadas aquí.

50 Aminas polifuncionales adecuadas para la preparación de poliesteramidas hiperramificadas son aquellas descritas anteriormente para la preparación de poliamidas hiperramificadas. Se hace referencia en su totalidad a las realizaciones adecuadas y preferidas mencionadas aquí.

Alcoholes polifuncionales adecuados para la preparación de poliesteramidas hiperramificadas exhiben dos o más de dos (por ejemplo 3, 4, 5, 6 y similares) grupos hidroxilo. En relación con esto, los grupos hidroxilo también pueden ser parcial o completamente reemplazados por grupos mercapto.

5 Dioles adecuados son alcoholes alifáticos y cicloalifáticos de cadena recta y ramificada con aproximadamente en general 2 a 30, de forma preferible aproximadamente 2 a 20, átomos de carbono. Incluyen 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,3-pentanodiol, 1,4-pentanodiol, 1,5-pentanodiol, 2,3-pentanodiol, 2,4-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,3-hexanodiol, 1,4-hexanodiol, 1,5-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,5-hexanodiol, 1,2-heptanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,2-octanodiol, 1,8-octanodiol, 1,2-nonanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,2-decanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2-metil-2-butil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,4-butanodiol, pinacol, 2-etil-2-butil-1,3-propanodiol, dietilen glicol, trietilen glicol, dipropilen glicol, tripropilen glicol, polialquilen glicoles, ciclopentanodiol, ciclohexanodiol, y similares.

10 Trioles adecuados son, por ejemplo, glicerol, butano-1,2,4-triol, n-pentano-1,2,5-triol, n-pentano-1,3,5-triol, n-hexano-1,2,6-triol, n-hexano-1,2,5-triol, trimetilolpropano y trimetilolbutano. Trioles adecuados son adicionalmente los triésteres de ácidos hidroxicarboxílicos con alcoholes trivalentes. Preferiblemente, en relación con esto, son triglicéridos de ácidos hidroxicarboxílicos tales como, por ejemplo, ácido láctico, ácido hidroxiesteárico y ácido ricinoleico. Mezclas de origen natural que comprenden triglicéridos de ácidos hidroxicarboxílicos, en particular aceite de castor, también son adecuadas. Polioles adecuados de valencia superior son, por ejemplo, alcoholes de azúcar y sus derivados, tales como eritritol, pentaeritritol, dipentaeritritol, treitol, inositol y sorbitol. Los productos de reacción de los polioles con óxidos de alquilen, tales como óxido de etileno y/o óxido de propileno, también son adecuados. También pueden utilizarse polioles de peso molecular relativamente alto con un número promedio de peso molecular en el rango de aproximadamente 400 a 6000 g/mol, preferiblemente 500 a 4000 g/mol. Estos incluyen, por ejemplo, poliésteres basados en ácidos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos di-, tri- y/o policarboxílicos con di-, tri- y/o polioles, y también los poliésteres basados en lactona. Estos adicionalmente incluyen poliésteres pueden ser obtenidos, por ejemplo, por polimerización de éteres cíclicos o por reacción de óxidos de alquilen con una molécula iniciadora. Estos incluyen adicionalmente policarbonatos convencionales con grupos hidroxilo terminales conocidos para una persona experimentada en la técnica los cuales pueden obtenerse por reacción de los dioles descritos anteriormente o también bisfenoles, tales como bisfenol A, con fosgeno o diésteres carbónicos. También son adecuados los  $\omega$ -Poliámidos, poli(metilo (met)acrilato)  $\alpha,\omega$ -dioles y/o poli(butil(met)acrilato)  $\alpha,\omega$ -dioles, tales como, e.g., MD-1000 y BD-1000 de Goldschmidt.

30 La preparación de poliesteramidas hiperramificadas puede llevarse a cabo de acuerdo con procesos convencionales conocidos para una persona experimentada en la técnica. En una primera realización, la preparación de poliesteramidas hiperramificadas se lleva a cabo en un proceso en un recipiente en etapa sencilla a partir de aminoalcoholes polifuncionales y ácidos dicarboxílicos, haciendo uso de al menos un aminoalcohol polifuncional que exhibe tres o más de tres (por ejemplo 4, 5, 6 y similares) grupos funcionales. La relación molar de ácido dicarboxílico a aminoalcohol cae preferiblemente en el rango de 2:1 a 1.1:1, particularmente de manera preferible de 1.5:1 a 1.2:1. Si se usan, en una realización adecuada de este proceso de etapa sencilla, solamente ácidos dicarboxílicos, esto es, monómeros de tipo  $A_2$ , y aminoalcoholes trifuncionales, esto es, monómeros del tipo  $B_3$ , es aconsejable interrumpir la reacción antes de que se alcance el punto de gel. Para la definición del punto de gel, véase Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, 1953, pp 387-398, la cual incorpora aquí como referencia en su totalidad. El punto de gel puede ser calculado también de acuerdo con la teoría de Flory y determinado monitoreando la viscosidad de la mezcla de reacción. Es practicable interrumpir la reacción tan pronto como se observe un incremento rápido en la viscosidad.

45 En una segunda realización, la preparación de poliesteramidas hiperramificadas se lleva a cabo en un proceso en un recipiente en dos etapas. En relación con esto, en la primera etapa, se prepara primero un prepolímero con grupos ácido carboxílico libres y este se hace reaccionar subsecuentemente en una segunda etapa con compuestos polifuncionales que exhiben grupos funcionales capaces de formar ésteres o amidas. En una realización adecuada, los ácidos carboxílicos  $A_2$  y aminoalcoholes  $B_3$  se utilizan para la preparación de los prepolímeros en la primera etapa. La relación molar de ácido dicarboxílico a aminoalcohol cae preferiblemente en un rango de 2:1 a 10:1, en particular preferiblemente de 2.5:1 a 5:1, y especialmente de 2.7:1 a 4:1. En este procedimiento, la gelificación de la mezcla de reacción puede evitarse en general, incluso a velocidades de reacción altas. Puede hacerse uso, para la reacción posterior de los prepolímeros en la segunda etapa, de las aminas, aminoalcoholes y poliaminas polifuncionales antes mencionados, si es apropiado en combinación con ácidos policarboxílicos adicionales. Se hace referencia, para realizaciones adecuadas y preferidas de estos compuestos, a lo que se dijo anteriormente. Preferiblemente, en la segunda etapa de reacción, se hace uso predominante o exclusivamente de compuestos divalentes de acuerdo con un alargamiento de cadena.

55 Polímeros comparables a los obtenidos después del proceso de dos etapas en un recipiente pueden obtenerse si las poliesteramidas hiperramificadas obtenidas después de la primera etapa del proceso en un recipiente descrito anteriormente se someten a modificación subsecuente de acuerdo con una reacción análoga a la del polímero, siendo posible que las aminas, alcoholes, aminoalcoholes y ácidos carboxílicos polifuncionales antes mencionados sean usados para la reacción análoga a polímero. Una reacción análoga a polímero, tanto de las poliesteramidas hiperramificadas obtenidas después del proceso de etapa sencilla y de las poliesteramidas hiperramificadas obtenidas después del proceso de dos etapas, con compuestos monofuncionales, por ejemplo, monoalcoholes, monoaminas y ácidos monocarboxílicos, tal como se describen más específicamente más abajo, es también posible

- naturalmente. Estos compuestos monofuncionales pueden exhibir grupos funcionales adicionales para modificaciones adicionales de las propiedades del polímero. Detenedores adecuados son, por ejemplo, ácidos grasos, derivados de ácidos grasos, tales como anhídridos y ésteres, alcoholes grasos, ácidos y derivados de ácido, los cuales exhiben grupos funcionales adicionales, y alcoholes y aminas, los cuales exhiben grupos funcionales adicionales.
- 5
- La reacción de esterificación y amidación para la preparación de poliesteramidas hiperramificadas, así como la reacción de amidación para la preparación de poliamidas hiperramificadas, pueden llevarse a cabo en la presencia de al menos un catalizador. Catalizadores adecuados son, por ejemplo, catalizadores ácidos, catalizadores organometálicos, enzimas, y similares.
- 10
- Catalizadores ácidos adecuados son, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido hipofosforoso, hidrato de sulfato de aluminio, alúmina, gel de sílica ácido y alúmina ácida. Catalizadores adecuados son adicionalmente compuestos de organoaluminio de la fórmula general  $Al(O)_3$  y compuestos de organotitanio de la fórmula general  $Ti(O)_4$ , representando los residuos R, independientemente uno de otro, alquilo o cicloalquilo de acuerdo con la definición dada al inicio. Residuos R preferidos son escogidos, por ejemplo, de isopropilo y 2-etilhexilo.
- 15
- Catalizadores organometálicos ácidos preferidos son escogidos, por ejemplo, de óxidos de dialquilestaño de la fórmula general  $R^2SnO$ , representando R, independientemente uno de otro, alquilo o cicloalquilo de acuerdo con la definición dada al comienzo. Incluyen preferiblemente óxido de di-n-butilestaño, el cual puede ser obtenido como el "Oxo-Tin" comercial.
- 20
- Catalizadores orgánicos ácidos adecuados son adicionalmente compuestos orgánicos ácidos que exhiben al menos un grupo ácido escogido de grupos de ácido fosfórico, grupos de ácido fosfónico, grupos sulfoxilo, grupos de ácido sulfónico, y similares. Se prefiere por ejemplo, ácido p-toluenosulfónico. Catalizadores adecuados son adicionalmente materiales de intercambio iónico ácidos, por ejemplo, resinas de poliestireno modificadas con grupos de ácido sulfónico, las cuales están entrecruzadas de la manera usual, por ejemplo, con divinilbenceno.
- 25
- Poliaminas hiperramificadas y su preparación se divulgan, por ejemplo, en: U. Steuerle, R. Feuerhake, "Aziridinas", Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH y in: G. Scherr, U. Steuerle, R. Fikentscher, "Imines, Ciclic", Kirk-Othmer Enciclopedia of Chemical Technology, Wiley y Sons, 2004-2007, la cual se incorpora aquí como referencia en su totalidad.
- 30
- Polieteraminas hiperramificadas y su preparación se divulgan, por ejemplo, en DE 10331770.8, la cual se incorpora aquí como referencia en su totalidad.
- Las polieteraminas (también denominadas como polieteramina polioles) serán obtenidas típicamente a partir de trialcanolaminas, por ejemplo, trietanolamina, tripropanolamina, triisopropanolamina, opcionalmente como una mezcla con mono- o dialcanolaminas, por eterificación catalítica, por ejemplo catálisis ácida o básica, bajo eliminación de agua.
- 35
- La preparación de estos polímeros está descrita, por ejemplo, en US 2,178,173, US 2,290,415, US 2,407,895 y DE 40 03 243 los cuales se incorporan aquí como referencia en su totalidad. El proceso de polimerización puede ser llevado a cabo estadísticamente, o alternativamente las estructuras en forma de bloque pueden ser preparadas a partir de alcanolaminas, las cuales se enlazarán una con otra en una etapa posterior. Véase también US 4,404,362, la cual se incorpora aquí como referencia en su totalidad.
- 40
- El material de partida puede ser trietanolamina, tripropanolamina, triisopropanolamina o tributanolamina, opcionalmente en combinación con dialcanolaminas tales como dietanolamina, dipropanolamina, diisopropanolamina, dibutanolamina, N,N'-dihidroxialquilopiperidina (alquilo =  $C_1-C_8$ ), o en combinación con dipolieteroles o de funcionalidad más alta con base en óxido de etileno y/o óxido de propileno. Se prefiere el uso de trietanolamina y triisopropanolamina o una mezcla de los mismos como material de partida.
- 45
- Después de la reacción, así sin modificación adicional, los polioles de polieteramina hiperramificados formados en el proceso descrito anteriormente son terminados en grupo hidroxilo. Son muy solubles en diversos solventes.
- Ejemplos de tales solventes incluyen hidrocarburos aromáticos y/o (ciclo) alifáticos y mezclas de los mismos, hidrocarburos halogenados, cetonas, ésteres y éteres.
- 50
- La preparación de los polioles de polieteramina se lleva a cabo en la ausencia de un solvente o en solución. Los solventes que se han de considerar han sido mencionados anteriormente. En una realización preferida la reacción se llevará a cabo en la ausencia de un solvente.

La temperatura durante la preparación debe ser lo suficientemente alta para permitir que el aminoalcanol reaccione. Típicamente se necesitará un rango de temperatura de 100 – 350°C, preferiblemente 150 – 300°C, más preferiblemente 180 – 280°C y en particular 200 – 250°C.

5 En una realización preferida la reacción de condensación se lleva a cabo en la ausencia de un solvente. Pueden retirarse el agua o productos de reacción de bajo peso molecular formados durante la reacción, por ejemplo, por destilación, si es apropiado bajo presión reducida, para incrementar la velocidad de la reacción.

10 La separación de agua o de los productos de reacción de bajo peso molecular puede ser promovida pasando a través de una corriente de gas (limpiando) que sea sustancialmente inerte bajo las condiciones de reacción, por ejemplo, nitrógeno, o un gas noble, por ejemplo helio, neón o argón. Pueden agregarse catalizadores o mezclas de catalizadores para incrementar la velocidad de la reacción. Catalizadores adecuados son compuestos que catalizan las reacciones de eterificación y reeterificación, por ejemplo hidróxidos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos, bicarbonatos de metales alcalinos, preferiblemente bicarbonato de sodio, bicarbonato de potasio o bicarbonato de cesio, compuestos ácidos tales como cloruro de hierro o cloruro de zinc, ácido fórmico, ácido oxálico o compuestos ácidos que contienen fósforo, como ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido fosfónico o ácido fosfínico. Se prefiere utilizar ácido fosfórico, ácido fosfónico o ácido fosfínico, opcionalmente diluidos con agua.

15 La adición del catalizador se efectúa generalmente en una cantidad de 0.001 a 10, preferiblemente de 0.005 a 7, más preferiblemente de 0.01 a 5 por ciento molar, con base en la cantidad de alcanolamina o mezcla de alcanolamina usada.

20 Adicionalmente es posible llevar a cabo la reacción de policondensación intramolecular así tanto por adición de un catalizador adecuado como por la selección de una temperatura apropiada. También es posible ajustar la masa molecular promedio del polímero llevando a cabo la composición de los componentes de partida y el tiempo de retención.

25 Los polímeros, los cuales se preparan a temperatura elevada, son usualmente estables a temperatura ambiente durante un período más largo, por ejemplo, al menos durante 6 semanas, sin mostrar enturbiamiento, precipitación y/o incremento en viscosidad.

Hay varias maneras de terminar la reacción de policondensación intramolecular. La temperatura puede ser reducida, por ejemplo, a un rango que detiene la reacción y da un producto de policondensación estable al almacenamiento. Eso pasa típicamente a una temperatura inferior a 60°C, preferiblemente inferior a 50°C, más preferiblemente inferior a 40°C y en particular a temperatura ambiente.

30 Adicionalmente el catalizador puede ser desactivado, en el caso de catalizadores básicos por ejemplo añadiendo un componente ácido, tal como un ácido de Lewis o un ácido protónico orgánico o inorgánico, así como mediante la adición de un componente básico en el caso de un catalizador ácido, por ejemplo, una base de Lewis o una base orgánica o inorgánica.

35 También es posible detener la reacción diluyendo con un solvente preenfriado. Esto se prefiere especialmente si la viscosidad de la mezcla de reacción tiene que ser ajustada por la adición de un solvente.

La preparación de los polieteramina polioles se hace usualmente a presiones de 0.1 mbar a 20 bar, preferiblemente de 1 mbar a 5 bar, en reactores o cascadas de reactores utilizando procesos por lotes, semilotes o continuos.

40 Debido a la fijación antes mencionada de las condiciones de reacción y la selección de un solvente adecuado, si es necesario, los productos de la presente invención pueden ser procesados después de la preparación sin purificación adicional.

45 La mezcla de reacción puede ser sometida a una decoloración, si es necesario, tal como un tratamiento con carbón u óxidos metálicos, por ejemplo, óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de magnesio, óxido de circonio, óxido de boro o mezclas de los mismos en una cantidad de, por ejemplo, 0.1 a 50% en peso, preferiblemente de 0.5 a 25% en peso, más preferiblemente de 1 a 10% en peso, a temperaturas de, por ejemplo, 10 a 100°C, preferiblemente de 20 a 80°C y más preferiblemente de 30 a 60°C.

La mezcla de reacción también puede ser filtrada para eliminar precipitados, si es necesario.

50 En otra realización preferida el producto será limpiado, esto es, se retirarán los compuestos volátiles de bajo peso molecular. Para ese propósito, el catalizador puede ser desactivado opcionalmente después de que el grado deseado de conversión haya sido alcanzado, y los componentes volátiles de bajo peso molecular, por ejemplo agua, los aminoalcanoles utilizados como material de partida, o compuestos oligoméricos o cíclicos volátiles pueden ser retirados por destilación, opcionalmente con la introducción de un gas, preferiblemente nitrógeno o gases nobles, bajo presión reducida, si es necesario.

Después de la reacción, así sin modificación adicional, las polieteraminas hiperramificadas preparadas de acuerdo con el método son terminadas en grupo hidroxilo. Son bien solubles en diversos solventes, por ejemplo en agua, alcoholes, como metanol, etanol, butanol, mezclas de alcohol/agua, acetona, 2-butanona, etilo acetato, butiloacetato, metoxipropiloacetato, metoxietilo acetato, tetrahidrofurano, dimetilo formamida, dimetilo acetamida, N-metilpirrolidona, carbonato de etileno o carbonato de propileno.

Las poliesteraminas hiperramificadas y su preparación se divulgan, por ejemplo, en DE 10331770, la cual se incorpora aquí como referencia en su totalidad.

En el contexto de la presente invención, la expresión "poliesteraminas" describe compuestos generalmente muy poliméricos que exhiben grupos éster y grupos amino en la cadena, grupos amino que no son parte de un grupo amida. En principio, al menos los compuestos divalentes que exhiben un grupo amino, preferiblemente no disponible para una reacción subsecuente y al menos dos grupos funcionales adicionales, capaces de una adición o reacción de condensación, pueden ser utilizados para la preparación de poliesteraminas hiperramificadas. Estas incluyen, por ejemplo, ácidos N-alquil-N-(hidroxialquil)aminoalcanocarboxílico y derivados de ácidos carboxílicos, ácidos N,N-di(hidroxialquil)aminoalcanocarboxílico y derivados de ácidos carboxílicos, ácidos N-alquil-N-(aminoalquil)aminoalcanocarboxílico y derivados de ácidos carboxílicos, ácidos N,N-di(aminoalquil)aminoalcanocarboxílico y derivados de ácidos carboxílicos, y similares. Además de estos monómeros, las poliesteraminas hiperramificadas utilizadas de acuerdo con la invención pueden comprender grupos polifuncionales adicionales incorporados que exhiben dos o más de dos (por ejemplo 3, 4, 5, 6 y similares) grupos funcionales. Incluyen los ácidos policarboxílicos, aminas polifuncionales, alcoholes polifuncionales y aminoalcoholes polifuncionales antes descritos, referencia a los cuales se hace aquí en su totalidad.

La preparación de poliesteraminas hiperramificadas se lleva a cabo preferiblemente mediante el uso de monómeros AB<sub>2</sub> y/ o AB<sub>3</sub> los cuales pueden ser obtenidos por una reacción de acuerdo con la adición tipo Michael.

En una primera realización para la preparación de un monómero AB<sub>2</sub> por adición de Michael, se hace reaccionar un aminoalcohol que exhibe un grupo amino secundario y dos grupos hidroxilo con un compuesto con un doble enlace activado, por ejemplo, un compuesto carbonilo tipo vinilo.

Aminoalcoholes adecuados que exhiben un grupo amino secundario y dos grupos hidroxilo son, por ejemplo, dietanolamina, dipropanolamina, diisopropanolamina, 2-amino-1,3-propanodiol, 3-amino-1,2-propanodiol, diisobutanolamina, dicitclohexanolamina, y similares.

Compuestos adecuados con un doble enlace activado se escogen preferiblemente de ésteres de ácidos α,β-etilénicamente insaturados mono- y dicarboxílicos con alcoholes monovalentes. Los ácidos α,β-etilénicamente insaturados mono- y divalentes se escogen preferiblemente de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido crotonico, anhídrido maleico, maleato de monobutilo y mezclas de los mismos. Preferiblemente, ácido acrílico, ácido metacrílico y sus mezclas se utilizan como componente ácido. Compuestos derivados de vinilo preferidos son metilo (met)acrilato, metilo etacrilatos, etilo (met)acrilato, etilo etacrilato, n-butilo(met)acrilato, tert-butilo(met)acrilato, tert-butiloetacrilato, n-octil(met)acrilato, 1,1,3,3-tetrametilbutilo(met)acrilato, etilhexilo (met)acrilato, n-nonilo (met)acrilato, n-decil(met)acrilato, n-undecilo (met)acrilato, tridecilo (met)acrilato, miristilo (met)acrilato, pentadecilo (met)acrilato, palmitilo (met)acrilato, heptadecilo (met)acrilato, nonadecilo (met)acrilato, arachidilo (met)acrilato, behenilo (met)acrilato, lignocerilo (met)acrilato, cerilo (met)acrilato, n-miricilo (met)acrilato, palmitoleilo (met)acrilato, oleilo (met)acrilato, linoleilo (met)acrilato, linolenilo (met)acrilato, estearilo (met)acrilato, laurilo (met)acrilato y mezclas de los mismos. Se prefieren particularmente acrilato de metilo y acrilato de n-butilo.

En una segunda realización para la preparación de un monómero AB<sub>2</sub> por adición de Michael, se hace reaccionar un aminoalcohol que exhibe un grupo amino primario y un grupo hidroxilo con un compuesto con un doble enlace activado.

Aminoalcoholes adecuados que exhiben un grupo amino primario y un grupo hidroxilo son los aminoalcoholes divalentes mencionados anteriormente para la preparación de poliesteramidas hiperramificadas, referencia a las cuales se hace aquí en su totalidad. Compuestos adecuados con dobles enlaces activados son los mencionados anteriormente en la primera realización para la preparación de un monómero AB<sub>2</sub> por adición de Michael.

En una tercera realización para la preparación de un monómero AB<sub>3</sub> por adición de Michael, se hace reaccionar un aminoalcohol que exhibe un grupo amino primario, un grupo amino secundario y un grupo hidroxilo con un compuesto con tres dobles enlaces activados.

Un aminoalcohol adecuado que exhibe un grupo amino primario, un grupo amino secundario y un grupo hidroxilo es hidroxietilenediamina. Compuestos adecuados con dobles enlaces activados son los mencionados anteriormente en la primera realización para la preparación de un monómero de AB<sub>2</sub> por adición de Michael.

- La reacción de acuerdo con la adición tipo Michael se lleva a cabo preferiblemente en volumen o en un solvente que es inerte bajo las condiciones de reacción. Solventes adecuados son, por ejemplo, alcoholes de alto punto de ebullición, tales como glicerol, hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno, xileno y similares. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura en el rango de 0 a 100°C, en particular preferiblemente de 5 a 80°C y especialmente de 10 a 70°C. La reacción se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un gas inerte, tal como nitrógeno, helio o argón, y/o en la presencia de un inhibidor de radicales. Procedimientos generales para la adición de aminoalcoholes a dobles enlaces activados son conocidos por la persona experimentada en la técnica. En una realización preferida, la preparación de los monómeros por adición de Michael y su reacción subsecuente en una policondensación se llevan a cabo en la forma de una reacción en un recipiente.
- 5
- 10 La preparación de las poliesteraminas hiperramificadas de los monómeros antes mencionados o de otros AB<sub>x</sub> se lleva a cabo de acuerdo con procesos convencionales conocidos para una persona experimentada en la técnica. En un procedimiento adecuado, la preparación de poliesteraminas adecuadas de acuerdo con la invención se lleva a cabo con el uso de los monómeros AB<sub>2</sub> antes descritos los cuales pueden ser obtenidos por adición de Michael. Estos pueden hacerse reaccionar en presencia de monómeros polifuncionales adicionales. Monómeros
- 15 polifuncionales adicionales son los aminoalcoholes polifuncionales, aminas polifuncionales, alcoholes polifuncionales y ácidos policarboxílicos mencionados anteriormente en la preparación de las poliesteramidas hiperramificadas, referencia a los cuales se hace aquí en su totalidad. Si se desea, pueden utilizarse adicionalmente ácidos hidroxicarboxílicos como extendedores de cadena. Estos incluyen, por ejemplo, ácido láctico, ácido glicólico, y similares.
- 20 En una realización adecuada, la preparación de poliesteraminas hiperramificadas se lleva a cabo en presencia de un monómero A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>. Este se escoge preferiblemente de 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol, 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol, 1-amino-2,3-propanodiol, 2-amino-1,3-propanodiol o 2-amino-1-fenil-1,3-propanodiol.
- En una realización adecuada adicional, la preparación de las poliesteraminas hiperramificadas se lleva a cabo en presencia de una "molécula núcleo". Moléculas núcleo adecuadas son, por ejemplo, trimetilolpropano, pentaeritritol,
- 25 polioles alcoxilados, tales como trimetilolpropano etoxilado, glicerol etoxilado, trimetilolpropano propoxilado o glicerol propoxilado, poliaminas, tales como tris(2-aminoetil)amina, etilenediamina o hexametilenediamina, dietanolamina, diisopropanolamina, y similares. La adición de los monómeros formadores de núcleo se lleva a cabo al comienzo o en el transcurso de la reacción
- 30 En una realización adecuada adicional, la preparación de las poliesteraminas hiperramificadas se lleva a cabo con el uso de un monómero AB<sub>2</sub> aromático. Monómeros AB<sub>2</sub> aromáticos adecuados son, por ejemplo, amidol, alcohol aminobencílico, alcohol 2-amino-5-clorobencílico, 2-amino-9-fluorenol y similares.
- La reacción de policondensación para la preparación de las poliesteraminas hiperramificadas puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador. Catalizadores adecuados son los catalizadores descritos anteriormente para la preparación de las poliesteramidas hiperramificadas, referencia a las cuales se hace aquí en su totalidad. Enzimas
- 35 tales como lipasas o esterases, también son catalizadores adecuados. Lipasas o esterases adecuadas pueden obtenerse a partir de *Candida cylindracea*, *Candida lipolitica*, *Candida rugosa*, *Candida antarctica*, *Candida utilis*, *Croobacterium viscosum*, *Geotrichum viscosum*, *Geotrichum candidum*, *Mucor javanicus*, *Mucor mihei*, páncreas de cerdo, *Pseudomonas* spp., *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas cepacia*, *Rhizopus arrhizus*, *Rhizopus delemar*, *Rhizopus niveus*, *Rhizopus oryzae*, *Aspergillus niger*, *Penicillium roquefortii*, *Penicillium camembertii*,
- 40 esterases de *Bacillus* spp. y *Bacillus thermoglucosidasius*. Enzimas preferidas son lipasas B de *Candida antarctica* y en particular preferiblemente lipasas B inmovilizadas de *Candida antarctica*, las cuales se pueden obtener comercialmente Novozymes Biotech Inc. bajo la designación Novozyme 435.
- Ventajosamente, con la catálisis enzimática, la reacción es posible a bajas temperaturas en un rango de aproximadamente 40 a 90°C, preferiblemente 60 a 70°C. Preferiblemente, la reacción enzimática se lleva a cabo en
- 45 presencia de un gas inerte, tal como dióxido de carbono, nitrógeno, argón o helio.
- De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, los copolímeros hiperramificados comprenden unidades estructurales hidrófobas.
- Los unidades estructurales hidrófobas incluyen en particular radicales hidrocarburos alifáticos de cadena larga tales como radicales alquilo o alqueno de cadena larga, radicales hidrocarburo aromáticos o radicales hidrocarburo
- 50 aralifáticos. Pueden incorporarse en los polímeros hiperramificados durante su síntesis utilizando reactivos adecuados, o subsecuentemente a la síntesis del esqueleto hiperramificado, por ejemplo, en una reacción análoga de polímero.
- Por ejemplo, ácidos carboxílicos alifáticos de cadena larga tales como ácido octanoico, ácido decanoico, ácido dodecanoico y ácido tetraundecanoico; ácidos grasos tales como ácido esteárico, ácido oleico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido linólico y ácido linolénico; ácidos carboxílicos aromáticos tales como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácido trimelítico; ácidos cicloalifáticos carboxílicos tales como ácido ciclohexano dicarboxílico;
- 55

5 ácidos dicarboxílicos tales como ácido octanodioico, ácido decanodioico, ácido dodecanodioico, ácido tetradecanodioico y ácidos grasos diméricos son adecuados para la preparación de polímeros hiperramificados que tienen unidades estructurales hidrófobas. De la misma forma alcoholes alifáticos tales como octanoles, decanoles, dodecanoles y tetradecanoles; alcoholes grasos tales como alcohol estearílico y alcohol oleílico; alcoholes insaturados tales como alcohol alílico y alcohol crotilico; alcoholes aromáticos tales como alcohol bencílico; alcoholes cicloalifáticos tales como ciclohexanol; glicéridos de monoácidos grasos tales como monoestearato de glicerilo, monooleato de glicerilo y monopalmitato de glicerilo son adecuados para preparar polímeros hiperramificados que tienen unidades estructurales hidrófobas.

10 Grupos hidrófobos adecuados para una reacción análoga a polímeros se escogen preferiblemente de residuos de hidrocarburos saturados o insaturados con 8 a 40, preferiblemente 9 a 35, en particular de 10 a 30 átomos de carbono. Preferiblemente son residuos alquilo, alqueno, cicloalquilo o arilo. Los residuos cicloalquilo o arilo pueden exhibir 1, 2 o 3 sustituyentes, preferiblemente sustituyentes alquilo o alqueno.

15 Por ejemplo, para la reacción análoga de polímero, pueden utilizarse alcoholes monovalentes que exhiben una de las unidades hidrófobas mencionadas aquí. Tales alcoholes y mezclas de alcoholes pueden ser obtenidos por ejemplo, por hidrogenación de ácidos grasos a partir de grasas y aceites naturales o de ácidos grasos sintéticos, por ejemplo, de la oxidación catalítica de parafinas. Alcoholes y mezclas de alcoholes adecuados pueden ser obtenidos adicionalmente por hidroformilación de olefinas con hidrogenación simultánea de los aldehídos, dando como resultado en general mezclas de alcoholes primarios de cadena recta y ramificada (oxoalcoholes). Alcoholes y mezclas de alcoholes adecuados pueden obtenerse adicionalmente por oxidación parcial de n-parafinas de acuerdo con procesos adecuados, produciendo predominantemente alcoholes secundarios lineales. Son también adecuados los alcoholes de Ziegler esencialmente primarios, de cadena recta y de numeración par obtenibles por síntesis con organoaluminios.

25 Alcoholes monovalentes adecuados para la reacción análoga de polímero son, por ejemplo, alcoholes monofuncionales, tales como por ejemplo, octanol, nonanol, decanol, undecanol, dodecanol, tridecanol, tetradecanol, pentadecanol, hexadecanol, heptadecanol, octadecanol, y similares y mezclas de los mismos.

De acuerdo con una realización preferida, el polímero hiperramificado comprende unidades estructurales hidrófobas y son obtenibles por

30 a) hacer reaccionar al menos un ácido dicarboxílico ( $A_2$ ) que tiene al menos un grupo poliisobutileno o un derivado del mismo, si es apropiado en una mezcla con un ácido dicarboxílico adicional ( $D_2$ ) o un derivado del mismo, con al menos un compuesto alifático o aromático ( $C_x$ ) el cual tiene al menos 3 grupos idénticos o diferentes reactivos hacia grupos ácidos o derivados de los mismos,

o

35 b) hacer reaccionar al menos un ácido dicarboxílico ( $A_2$ ) que tiene al menos un grupo poliisobutileno o un derivado del mismo, si es apropiado en una mezcla con un ácido dicarboxílico adicional ( $D_2$ ) o derivados de los mismos, con al menos un compuesto alifático o aromático ( $B_2$ ) el cual tiene 2 grupos idénticos o diferentes reactivos hacia grupos ácidos o derivados de los mismos, y al menos un compuesto alifático o aromático ( $C_x$ ) el cual tiene más de dos grupos idénticos o diferentes reactivos hacia grupos ácidos o derivados de los mismos, con eliminación de agua o alcoholes  $R^1OH$  donde  $R^1$  es un radical hidrocarburo de cadena recta o ramificada, alifático, cicloalifático o aralifático o aromático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y x es superior a 2, preferiblemente entre 3 y 8,

40 o

45 c) hacer reaccionar al menos un compuesto alifático o aromático ( $B_2$ ) el cual tiene dos grupos idénticos o diferentes reactivos a grupos ácidos o un derivado de los mismos con al menos un ácido dicarboxílico ( $A_2$ ) que tiene grupos poliisobutileno o un derivado de los mismos, si es apropiado en una mezcla con un ácido dicarboxílico adicional ( $D_2$ ) o un derivado de los mismos y al menos un ácido carboxílico alifático o aromático ( $D_y$ ) o un derivado del mismo que tiene más de dos grupos ácidos, con eliminación de agua o alcoholes  $R^1OH$  donde  $R^1$  es un radical hidrocarburo alifático, cicloalifático, aralifático o aromático, de cadena recta o ramificada que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y es superior a 2, preferiblemente entre 3 y 8,

50 siendo seleccionada la relación de los asociados reactivos en la mezcla de reacción de tal forma que se establezca una relación molar de moléculas que tienen grupos reactivos hacia grupos ácido frente a moléculas que tienen grupos ácido desde 2:1 a 1:2, preferiblemente de 1.5:1 a 1:2, más preferiblemente de 0.9:1 a 1:1.5 y lo más preferiblemente de 1:1.

Los compuestos ( $A_2$ ) son compuestos que tienen al menos uno, preferiblemente de manera exacta uno, grupo poliisobuteno y al menos dos, preferiblemente exactamente dos, grupos de ácido carboxílico o derivados de los mismos.

Se prefieren los productos de reacción de una reacción eno entre poliisobuteno y cloruro de fumarilo, ácido fumárico, ácido itacónico, cloruro de itaconilo, cloruro de maleilo, anhídrido maleico y/o ácido maleico, y/o los ésteres de los ácidos,.

- 5 En una realización preferida, son productos de reacción 1:1 (mol/mol) de una reacción eno entre un poliisobuteno y cloruro de fumarilo, ácido fumárico, ácido itacónico, cloruro de itaconilo, cloruro de maleilo, anhídrido maleico y/o ácido maleico, y/o los ésteres de los ácidos, preferiblemente con anhídrido maleico o de cloruro de maleilo, más preferiblemente con anhídrido maleico.

Los poliisobutenos son preferiblemente aquellos que tienen grupos terminales formados con isómeros de vinilo y/o isómero de vinilideno hasta un grado de al menos 60% molar.

- 10 La masa molar de número promedio  $M_n$  de los compuestos ( $A_2$ ) preferiblemente es al menos 100 g/mol, más preferiblemente al menos 800 g/mol. En general, la masa molar de número promedio  $M_n$  de los compuestos ( $A_2$ ) es hasta 5000 g/mol, más preferiblemente hasta 2000 g/mol.

En una realización particularmente preferida, los compuestos ( $A_2$ ) tienen una masa molar de número promedio  $M_n$  de 1000 +/- 500 g/mol.

- 15 Los ácidos dicarboxílicos ( $D_2$ ) tienen exactamente dos grupos carboxilo o derivados de los mismos. Estos compuestos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos y tienen preferiblemente hasta 20 átomos de carbono, más preferiblemente hasta 12 átomos de carbono.

- 20 Los ácidos dicarboxílicos ( $D_2$ ) incluyen, por ejemplo, ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecanodicarboxílico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexano-1,3-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexano-1,4-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclopentano-1,2-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclopentano-1,3-dicarboxílico. También es posible usar ácidos aromáticos dicarboxílicos, por ejemplo ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico. También es posible utilizar ácidos dicarboxílicos aromáticos, por ejemplo, ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico. También pueden utilizarse ácidos dicarboxílicos insaturados tales como ácido maleico o ácido fumárico.

- 25 Los ácidos dicarboxílicos mencionados también pueden estar sustituidos por uno o más radicales seleccionados de Ejemplos de representantes de ácidos dicarboxílicos sustituidos incluyen: ácido 2-metilmalónico, ácido 2-etilmalónico, ácido 2-fenilmalónico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 2-etilsuccínico, ácido 2-fenilsuccínico, ácido itacónico, ácido 3,3-dimetilglutárico.

- 30 También es posible utilizar mezclas de dos o más de los ácidos dicarboxílicos antes mencionados.

Los ácidos dicarboxílicos pueden ser utilizados en forma protonada o no protonada, preferiblemente en forma protonada como tales o en la forma de derivados.

Preferiblemente se entiende que derivados implica

- los anhídridos en cuestión, en forma monomérica o más polimérica,
- 35 - mono- o dialquilo ésteres, preferiblemente mono o dimetilo ésteres o los correspondientes mono- o dietilo ésteres, pero también los mono- y dialquilo ésteres derivados de alcoholes superiores, por ejemplo, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, tert-butanol, n-pentanol, n-hexanol,
- y también mono- y divinilo ésteres y
- ésteres mixtos, preferiblemente metilo éter ésteres.

- 40 En el contexto de la presente invención, también es posible utilizar una mezcla de un ácido dicarboxílico y uno o más de sus derivados. Igualmente es posible en el contexto de la presente invención usar una mezcla de dos o más derivados diferentes de uno o más ácidos dicarboxílicos.

- 45 Se da preferencia particular al uso de ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexano dicarboxílico (ácidos hexahidroftálicos), ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico o sus mono- o dialquilo ésteres.

Los compuestos ( $D_y$ ) tienen más de dos grupos carboxilo o derivados de los mismos, preferiblemente de 3 a 8, más preferiblemente de 3 a 6. Estos compuestos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos y tienen preferiblemente de hasta 20 átomos de carbono, más preferiblemente hasta 12 átomos de carbono.

- 5 Ácidos tricarboxílicos o ácidos policarboxílicos convertibles ( $D_y$ ) son, por ejemplo, ácido aconítico, ácido 1,3,5-ciclohexanotricarboxílico, ácido 1,2,4-benzenetricarboxílico, ácido 1,3,5-benzenetricarboxílico, ácido 1,2,4,5-benzenetetracarboxílico (ácido piromelítico) y ácido melítico, de ácidos poliacrílicos de bajo peso molecular, por ejemplo hasta una masa molar de hasta 2000 g/mol, preferiblemente hasta 1000 g/mol, y más preferiblemente hasta 500 g/mol.
- Ácidos tricarboxílicos o ácidos policarboxílicos ( $D_y$ ) pueden ser utilizados en la reacción bien como tales o más en la forma de derivados.
- Se entiende preferiblemente que derivados indica
- los anhídridos en cuestión, en forma monomérica o más polimérica,
- 10 - mono-, di- o trialquilo ésteres, preferiblemente mono-, di- o trimetilo ésteres o los correspondientes mono-, di- o trietilo ésteres, pero también los mono-, di- y triésteres derivados de alcoholes superiores, por ejemplo n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, tert-butanol, n-pentanol, n-hexanol, y también mono-, di- trivinilo ésteres,
- y también metilo éter ésteres mixtos.
- 15 También es posible utilizar una mezcla de un ácido tri- o policarboxílico y uno o más de sus derivados, por ejemplo, una mezcla de ácido piromelítico y dianhídrido piromelítico. Igualmente es posible en el contexto de la presente invención utilizar una mezcla de una pluralidad de diferentes derivados de uno o más ácidos tri- o policarboxílicos, por ejemplo, una mezcla de ácido 1,3,5-ciclohexanotricarboxílico y dianhídrido piromelítico.
- Los grupos reactivos hacia grupos ácidos o derivados de los mismos son preferiblemente grupos hidroxilo (-OH), amino primario (-NH<sub>2</sub>), amino secundario (-NHR) o grupos tiol (-SH), más preferiblemente grupos hidroxilo o amino primarios y lo más preferiblemente un grupo hidroxilo.
- 20 Grupos amino secundarios pueden ser sustituidos por radicales C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alquilo, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-cicloalquilo, aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-arilo como R.
- Los compuestos reactivos hacia grupos ácido ( $B_2$ ) utilizados de acuerdo con la presente invención son, por ejemplo, alcoholes difuncionales tales como etilén glicol, propano-1,2-diol, propano- 1,3-diol, butano-1,2-diol, butano-1,3-diol, butano-1,4-diol, butano-2,3-diol, pentano-1,2-diol, pentano-1,3-diol, pentano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, pentano-2,3-diol, pentano-2,4-diol, hexano-1,2-diol, hexano-1,3-diol, hexano-1,4-diol, hexano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, hexano-2,5-diol, heptano-1,2-diol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,2-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,2-decanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-dodecanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,5-hexadiene-3,4-diol, 1,2- o 1,3-ciclopentanodiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, bis(hidroxietyl)ciclohexanos, neopentilo glicol, 2-metil-2,4-pentanodiol, 2,4-dimetil-2,4-pentanodiol, 2-metil-1,3-pentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2-propil-1,3-heptanodiol, 2,4-dietiloctano-1,3-diol, 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, pinacol, dietilen glicol, trietilen glicol, dipropilen glicol, tripropilen glicol, polietilen glicoles HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)n-H o polipropilen glicoles HO(CH[CH<sub>3</sub>]CH<sub>2</sub>O)n-H, donde n es un entero y  $n \geq 4$ , politetrahidrofuranos que tienen una masa molar de hasta 2000, policaprolactonas o mezclas de dos o más representantes de los compuestos anteriores. Es posible para uno o incluso para ambos grupos hidroxilo en los dioles antes mencionados ser sustituidos por grupos SH. Se da preferencia a etilén glicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,3- y 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, y también dietilen glicol, trietilen glicol, dipropilen glicol y tripropilen glicol.
- 35 Los compuestos ( $B_2$ ) utilizados pueden ser también moléculas que tienen un grupo hidroxilo o un grupo amino, por ejemplo, etanolamina, 2-aminopropanol, 3-aminopropanol, isopropanolamina, 2-, 3- o 4-amino-1-butanol, 6-amino-1-hexanol, N-metiletanolamina, 2-(etilamino)etanol, 1-(etilamino)-2-propanol 2-(butilamino)etanol, 2-(ciclohexilamino)etanol, 2-amino-2-metil-1-propanol, 2-(2-aminoetoxi)etanol, 9-amino-3,6-dioxanonan-1-ol o 2-(fenilamino)etanol.
- Los compuestos ( $B_2$ ) utilizados también son aminas difuncionales, por ejemplo, etilendiamina, N-alquiletilenediamina, the propilenediaminas (1,2-diaminopropano y 1,3-diaminopropano), 2,2-dimetil-1 ,3-propilenediamina, N-alquilpropilenediamina, piperazina, tetrametilenediamina (1,4-diaminobutano), N-alquilbutilenediamina, N,N'-dimetiletilenediamina, pentanodiamina, hexametilenediamina, N-alquilhexametilenediamina, heptanodiamina, octanodiamina, nonanodiamina, decanodiamina, dodecanodiamina, hexadecanodiamina, 1,3-diamino-2,2-dietilpropano, 1,3-bis(metilamino)propano, 1,5-diamino-2-metilpentano, 3-(propilamino)propilamina, N,N'-bis(3-aminopropil)piperazina, N,N'-bis(3-aminopropil)piperazina, isoforonadiamina (IPDA), tolilendiamina, xylilendiamina, diaminodifenilmetano, ciclohexilendiamina, bis(aminometil)ciclohexano, diaminodifenilosulfona, 2-butil-2-etil-1,5-pentametilenediamina, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1 ,6-hexametilenediamina, 2-aminopropilciclohexilamina, 3(4)-aminometil-1-metilciclohexilamina, 1,4-diamino-4-metilpentano, polioxialquilen polioles terminados en amina (así llamadas Jeffaminas de Huntsmann Corp., Houston, Texas) o politetrametilén glicoles terminados en amina.



puede ser seleccionado cada uno independientemente de entre el grupo de  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CHVin}-\text{O}-$ ,  $-\text{CHVin}-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CHPh}-\text{O}-$  y  $-\text{CHPh}-\text{CH}_2-\text{O}-$ , preferiblemente del grupo de  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$  y  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ , y más preferiblemente  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,

5 donde Ph es fenilo y Vin es vinilo.

En estas fórmulas,  $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ -alquilo opcionalmente sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos es, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropil, n-butil, sec-butil, tert-butil, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, 2,4,4-trimetilpentilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, heptadecilo, octadecilo, 1,1-dimetilpropil, 1,1-dimetilbutil, 1,1,3,3-tetrametilbutil, preferiblemente metilo, etilo o n-propilo, lo más preferiblemente metilo o etilo.

10 Se da preferencia a neopentilglicol, trimetilolpropano, trimetiloletano o pentaeritrol o glicerol de una a treinta veces y en particular de tres a veinte veces etoxilado, propoxilado o mezcla de etoxilado y propoxilado y especialmente de forma exclusiva etoxilados.

Al menos tres compuestos trifuncionales que tienen grupos reactivos hacia grupos ácido ( $\text{C}_x$ ) comprenden adicionalmente amino alcoholes trifuncionales o de funcionalidad más alta tales como tris(hidroximetil)amina, tris(hidroxietil)amina, tris(hidroxipropil)amina, dietanolamina, dipropanolamina, diisopropanolamina, di-sec-butanolamina, tris(hidroximetil)aminometano, tris(hidroxietil)aminometano, 3-amino-1,2-propanodiol, 1-amino-1-desoxi-D-sorbitol y 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol.

15

Al menos grupos trifuncionales que tienen grupos reactivos hacia grupos ácido ( $\text{C}_x$ ) comprenden adicionalmente aminas trifuncionales o de funcionalidad más alta tales como tris(2-aminoetil)amina, tris(3-aminopropil)amina, tris(aminohexil)amina, trisaminohexano, 4-aminometil-1,8-octametilenediamina, trisaminononano, dietilenetriamina (DETA), dipropilene-triamina, dibutilene-triamina, dihexilene-triamina, N-(2-aminoetil)propanodiamina, melamina, trietilenetetramina (TETA), tetraetilenepentamina (TEPA), isopropilene-triamina, dipropilene-triamina y N,N'-bis(3-aminopropil)etilenediamina), diaminodifenilmetanos oligoméricos, N,N'-bis(3-aminopropil)etilenediamina, N,N'-bis(3-aminopropil)butanodiamina, N,N,N',N'-tetra(3-aminopropil)etilenediamina, N,N,N',N'-tetra(3-aminopropil)butilenediamina, polioxialquilen polioles terminados en amina trifuncionales o de funcionalidad más alta (así llamados Jeffaminas), polietileniminas trifuncionales o de funcionalidad más alta o polipropilene iminas trifuncionales o de funcionalidad más alta.

20

25

Ejemplos de triaminas son la Jeffamina® T-403, una triamina basada en trimetilolpropano modificado con 5 - 6 unidades de 1,2-propileno, Jeffamina® T-5000, una triamina basada en un glicerol modificado con aproximadamente 85 unidades 1,2-propileno, y Jeffamina® XTJ-509 (T-3000), una triamina basada en un glicerol modificado con 50 unidades 1,2-propileno.

30

Compuestos preferidos ( $\text{C}_x$ ) son alcoholes o aminoalcoholes, más preferiblemente alcoholes.

El proceso se lleva a cabo en sustancia o en presencia de un solvente. Solventes adecuados son, por ejemplo, hidrocarburos tales como parafinas o aromáticos. Parafinas particularmente adecuadas son n-heptano y ciclohexano. Aromáticos particularmente adecuados son tolueno, ortoxileno, meta-xileno, para-xileno, xileno y una mezcla de isómeros, etilbenceno, clorobenceno y orto- y metadichlorobenceno. También adecuados como solventes son éteres, por ejemplo dioxano o tetrahidrofurano y cetonas, por ejemplo metilo etilo cetona y metilo isobutilo cetona.

35

Como ya se detalló anteriormente, los poliisobutenos no convertidos también pueden estar presentes como diluyentes inertes.

40

Mezclas de hidrocarburos aromáticos utilizables adicionalmente son aquellos que comprenden predominantemente hidrocarburos aromático  $\text{C}_7$  a  $\text{C}_{14}$  y pueden comprender un rango de ebullición desde 110 a 300°C, más preferiblemente tolueno, o-, m- o p-xileno, isómeros de trimetilbenceno, isómeros de tetrametilbenceno, etilbenceno, cumeno, tetrahidronaftaleno y mezclas que los comprenden.

Ejemplos de estos son las marcas Solvesso® de ExxonMobil Chemical, particularmente Solvesso® 100 (CAS No. 64742-95-6, predominantemente aromáticos  $\text{C}_9$  y  $\text{C}_{10}$ , con rango de ebullición alrededor de 154 - 178°C), 150 (rango de ebullición alrededor de 182 - 207°C) y 200 (CAS No. 64742-94-5) y las marcas ShellSol® de Shell. Mezclas de hidrocarburos de parafinas, cicloparafinas y aromáticos también están disponibles comercialmente bajo los nombres Kristallöl (por ejemplo Kristallöl 30, rango de ebullición de aproximadamente 158 - 198°C, o Kristallöl 60: CAS No. 64742-82-1), espíritu de petróleo (de la misma forma CAS No. 64742-82-1) o solvente nafta (ligero: rango de ebullición aproximadamente 155 - 180°C, pesado: rango de ebullición de aproximadamente 225 - 300°C). El contenido de aromáticos de tales mezclas de hidrocarburos generalmente es más de 90% en peso, preferiblemente más de 95% en peso, más preferiblemente más de 98% en peso y lo más preferiblemente más de 99% en peso. Pueden ser sensibles para el uso de mezclas de hidrocarburos con un contenido particularmente reducido de naftaleno.

45

50

55

- La cantidad de solvente agregado es al menos 0.1% en peso con base en la masa de los materiales de partida que se van a convertir los cuales se usan, preferiblemente en al menos 1% en peso y más preferiblemente al menos 10% en peso. También es posible utilizar excesos de solventes con base en la masa de los materiales de partida que se van a convertir los cuales se utilizan, por ejemplo, de 1.01- a 10 veces. Cantidades de solvente de más de 100 veces la masa de los materiales de partida puede ser convertida cuyo uso no es ventajoso porque la rata de reacción declina significativamente en el caso de concentraciones significativamente bajas de los reactivos, lo cual lleva a tiempos de reacción largos no económicos.
- Para llevar a cabo este proceso, es posible trabajar en presencia de un agente deshidratante como un aditivo, el cual se agrega al inicio de la reacción. Ejemplos adecuados son tamices moleculares, especialmente tamiz molecular 4 A,  $MgSO_4$  y  $Na_2SO_4$ . También es posible agregar agentes deshidratantes adicionales durante la reacción o reemplazar el agente deshidratante con agente deshidratante fresco. También es posible destilar el alcohol o el agua formado durante la reacción y, por ejemplo, utilizar un separador de agua, en cuyo caso el agua se retira con la ayuda de un agente formador de azeótropos.
- El proceso puede ser llevado a cabo en ausencia de catalizadores. Sin embargo, cuando se emplean catalizadores, se da preferencia a utilizar catalizadores ácidos inorgánicos, organometálicos u orgánicos o mezclas de una pluralidad de catalizadores inorgánicos ácidos, organometálicos u orgánicos.
- En el contexto de la presente invención, catalizadores inorgánicos ácidos son, por ejemplo, ácido sulfúrico, sulfatos e hidrogenosulfatos tales como hidrogenosulfato de sodio, ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido hipofosforoso, hidrato de sulfato de aluminio, alúmina, sílica gel ácida (con un pH en agua de  $\leq 6$ , en particular  $\leq 5$ ) y alúmina ácida. También es posible por ejemplo utilizar compuestos de aluminio de la fórmula general  $Al(OR^2)_3$  y titanatos de la fórmula general  $Ti(OR^2)_4$  como catalizadores inorgánicos ácidos, donde los radicales  $R^2$  pueden ser cada uno el mismo o diferentes y se seleccionan independientemente de butilo, isopropilo o 2-etilhexilo. Catalizadores organometálicos ácidos preferidos son, por ejemplo, seleccionados de óxidos de dialquilestaño  $R^3_2SnO$  o ésteres de dialquilestaño  $R^3_2Sn(OR^4)_2$ , donde  $R^3$  y  $R^4$  pueden ser seleccionados de alquilo  $C_1$ - $C_{20}$  o cicloalquilo  $C_3$ - $C_{12}$  o pueden ser el mismo o diferente. Representantes preferidos en particular de catalizadores organometálicos ácidos son óxido de dibutilestaño y dilaurato de dibutilestaño.
- Catalizadores orgánicos ácidos preferidos son compuestos orgánicos ácidos que tienen, por ejemplo, grupos fosfato, grupos ácido sulfónico, grupos sulfato o grupos de ácido fosfónico. Se da preferencia particular a ácidos sulfónicos, por ejemplo, ácido para-toluenosulfónico. Los catalizadores orgánicos ácidos pueden ser también intercambiadores de iones ácidos, por ejemplo de unidades de resinas de poliestireno que contienen ácidos los cuales han sido entrecruzados con aproximadamente 2% molar de divinilbenceno.
- También es posible utilizar combinaciones de dos o más de los catalizadores antes mencionados. También es posible utilizar tales catalizadores orgánicos u organometálicos o incluso inorgánicos los cuales están presentes en la forma de moléculas discretas en la forma inmovilizada, por ejemplo, sobre sílica gel o en zeolitas.
- Cuando se desea el uso de catalizadores ácidos inorgánicos, organometálicos u orgánicos, se utilizan de 0.1 a 10% en peso, preferiblemente de 0.2 a 2% en peso de catalizador utilizado de acuerdo con la invención.
- El proceso de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferiblemente bajo una atmósfera de gas inerte, esto es, por ejemplo bajo dióxido de carbono, nitrógeno o un gas noble, entre el cual se debe hacer mención particular del argón.
- También bajo las condiciones de reacción pueden pasarse preferiblemente de la mezcla de reacción, de tal manera que los compuestos volátiles son limpiados de la mezcla de reacción.
- El proceso de acuerdo con la invención se lleva a cabo a temperaturas desde 60 a 250°C. Se da preferencia para trabajar a temperaturas desde 80 a 200°C, más preferiblemente de 100 a 180°C.
- Las condiciones de presión del proceso de acuerdo con la invención son no críticas per se. Es posible trabajar a presión claramente reducida, por ejemplo de 1 a 500 mbar. El proceso de acuerdo con la invención también puede ser llevada a cabo a presiones por encima de 500 mbar. Por razones de simplicidad, se da preferencia a la reacción a presión atmosférica; pero también es posible llevarla a cabo a presión ligeramente elevada, por ejemplo hasta 1200 mbar. También es posible trabajar bajo presión claramente elevada, por ejemplo a presiones de hasta 10 bar. Se da preferencia a la reacción a presión atmosférica y a presiones reducidas.
- El tiempo de reacción para el proceso de acuerdo con la invención típicamente va de 10 minutos a 48 horas, preferiblemente de 30 minutos a 24 horas y más preferiblemente de 1 a 12 horas.
- Después de que la reacción ha terminado, los polímeros hiperramificados pueden ser aislados fácilmente, por ejemplo por filtración del catalizador y, si es apropiado, eliminación del solvente, siendo llevada a cabo la eliminación

del solvente típicamente a presión reducida. Métodos de manipulación adecuados adicionales, por ejemplo, para la precipitación del polímero después de la adición de agua y subsecuentemente lavado y secado.

5 Los polímeros hiperramificados tienen, además de los grupos poliisobutileno y los grupos éster o amida los cuales forman el esqueleto polimérico, terminal o lateralmente, también al menos tres, preferiblemente al menos seis, más preferiblemente al menos diez grupos funcionales. Los grupos funcionales son grupos ácido y/o grupos amino o hidroxilo. No hay en principio límite superior para el número de grupos funcionales terminales o pendientes, pero los productos con un número muy alto de grupos funcionales pueden tener propiedades indeseadas, por ejemplo alta viscosidad. Los poliésteres hiperramificados que son útiles en la presente invención usualmente no tienen más de 500 grupos funcionales terminales o pendientes, preferiblemente no más de 100 grupos funcionales terminales o pendientes.

10 En una realización preferida adicional, los polímeros de la invención, además de los grupos funcionales ya obtenidos por la reacción, pueden obtener grupos funcionales adicionales. La funcionalización puede efectuarse durante la construcción de la constitución del peso molecular o más subsecuentemente, esto es, después de que haya terminado la policondensación real.

15 Cuando los componentes que tienen grupos funcionales o elementos funcionales adicionales además de grupos hidroxilo, amino o carboxilo se agregan antes o durante la constitución del peso molecular, se obtiene un polímero con funcionalidades distribuidas aleatoriamente diferentes a grupos carboxilo, amino o hidroxilo.

20 Tales efectos pueden lograrse, por ejemplo, mediante la adición de compuestos durante la policondensación los cuales, además de los grupos hidroxilo, grupos amino primarios o secundarios o grupos carboxilo, portan grupos funcionales o elementos funcionales adicionales tales como grupos mercapto, grupos amino terciarios, grupos éter, en particular grupos de óxido de polietileno y/o óxido de propileno, grupos carbonilo, ácidos sulfónicos o derivados de ácidos sulfónicos, ácidos sulfínicos o derivados de ácidos sulfínicos, ácidos fosfónicos o derivados de ácidos fosfónicos, ácidos fosfínicos o derivados de ácidos fosfínicos, grupos silano, grupos siloxano, radicales arilo o radicales alquilo de cadena larga, o radicales arilo o alquilo fluorados o perfluorados.

25 Para la modificación con grupos mercapto, es posible, por ejemplo, utilizar mercaptoetanol. Pueden obtenerse grupos amino terciarios, por ejemplo, incorporando N-metildietanolamina, N-metildiopropanolamina o N,N-dimetiletanolamina. Pueden generarse grupos éter, por ejemplo, incorporando polieteroles difuncionales o de alta funcionalidad por condensación. La reacción con alcanodiolos de cadena larga permite que se introduzcan radicales alquilo de cadena larga; la reacción con diisocianatos de alquilo o arilo genera polímeros que tienen grupos alquilo, arilo y uretano o urea.

30 Para una modificación, es ventajosamente posible también utilizar compuestos que portan al menos un grupo amino primario y/o secundario y al menos un grupo carboxilo, ácido sulfónico o ácido fosfónico.

Ejemplos de estos son aminoácidos, ácidos hidroxialquilo o arilo sulfónicos, por ejemplo, taurina o N-metiltaurina, o ácido N-ciclohexilaminopropano y etanosulfónico.

35 Ejemplos de aminoácidos son glicina, alanina,  $\beta$ -alanina, valina, lisina, leucina, isoleucina, tertleucina, fenilalanina, tirosina, triptófano, prolina, ácido aspártico, ácido glutámico, asparagina, glutamina, serina, treonina, cisteína, metionina, arginina, histidina, ácido 4-aminobutírico, cistina, citrulina, teanina, homocisteína, 4-hidroxiprolina, aliina u ornitina.

40 Puede obtenerse funcionalización subsecuente haciendo reaccionar el polímero hiperramificado obtenido, en una etapa de proceso adicional, con un reactivo funcionalizador adecuado el cual puede reaccionar con los grupos OH y/o NH y/o carboxilo del polímero.

Los polímeros hiperramificados que comprenden grupos hidroxilo o grupos amino pueden ser modificados, por ejemplo, agregando moléculas que comprenden grupos isocianato. Por ejemplo, pueden obtenerse polímeros que comprenden grupos uretano o grupos urea haciendo reaccionar con isocianatos de alquilo o arilo.

45 Además, los polímeros hiperramificados que comprenden grupos hidroxilo o grupos amino pueden ser convertidos también en poliéter polioles de alta funcionalidad haciéndolos reaccionar con óxidos de alquileno, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno. Estos compuestos pueden ser obtenidos, por lo tanto, por ejemplo, en forma soluble en agua.

50 También es posible incorporar residuos hidrofílicos adicionales en un polímero hiperramificado de la invención. Por ejemplo, pueden usarse poliéter alcoholes monovalentes con un promedio de número de peso molecular en el rango de aproximadamente 500 a 10000 g/mol, preferiblemente 1000 a 5000 g/mol. Los poliéteres monovalentes pueden ser obtenidos por alcoxilación de moléculas iniciadoras monovalentes tales como, por ejemplo, metanol, etanol o n-butanol, óxido de etileno o mezclas de óxido de etileno con otros óxidos de alquileno, en particular óxido de propileno, utilizados como agentes alcoxilantes.

Las composiciones de la presente invención puede contener una clase de polímero hiperramificado o una mezcla de dos o más de dos polímeros hiperramificados diferentes.

5 De acuerdo con una realización particular, la composición para tratamiento de semillas de la presente invención comprende al menos 1% en peso, preferiblemente al menos 2% en peso, y en particular al menos 5% en peso de polímeros hiperramificados.

De acuerdo con una realización particular adicional, la composición para tratamiento de semillas comprende como máximo 50% en peso, preferiblemente como máximo 30% en peso, y en particular como máximo 20% en peso del polímero hiperramificado.

10 De acuerdo con un aspecto, la relación en peso del polímero hiperramificado con respecto al ingrediente activo es al menos 0.1:1, preferiblemente al menos 0.2:1, y en particular al menos 0.5:1.

De acuerdo con otro aspecto, la relación en peso del polímero hiperramificado al ingrediente activo es como máximo 50:1, preferiblemente como máximo 10:01, y en particular como máximo 5:1.

15 En las composiciones de la presente invención, el polímero hiperramificado se utiliza como agente para recubrimiento de semillas, especialmente como aglomerante para promover la adhesión del ingrediente activo a las semillas. La adhesión de los ingredientes activos a las semillas puede determinarse podando las semillas tratadas y determinando la carga de ingrediente activo antes y después de la poda.

La presente invención también se relaciona con el uso de un polímero hiperramificado tal como se define aquí y un agente de recubrimiento para semillas.

20 La composición de la invención es una composición para tratamiento de semillas. Una composición para tratamiento de semillas de acuerdo con la presente invención comprende al menos un agente auxiliar que específicamente adecuado para el tratamiento de semillas, esto es, un agente auxiliar que en particular promueve la adhesión del ingrediente activo y/o la penetración en las semillas y/o de otra alguna otra manera mejora estabilidad y/o manejabilidad de la composición o de las semillas tratadas con la misma. Así, la composición para tratamiento de semillas de la presente invención comprende al menos un agente auxiliar para el tratamiento de semillas, y  
25 opcionalmente uno o más agentes auxiliares adicionales.

Las composiciones de la presente invención comprenden un agente adecuado para materiales de recubrimiento de semillas, esto es, un polímero hiperramificado. Las composiciones pueden comprender agentes auxiliares adicionales para el tratamiento de semillas los cuales son seleccionados en particular del grupo consistente de agentes adecuados para materiales cebadores de matriz sólida, potenciadores de la penetración adecuados para promover la inhibición de semillas, colorantes, anticongelantes y agentes de gelificación.  
30

De acuerdo con la invención, el material de recubrimiento de semillas de las composiciones de la presente invención comprende el polímero hiperramificado como aglomerante (o espesante). Adicionalmente, no se necesita agregar aglomerantes adicionales a la composición. Sin embargo, pueden ser útiles combinaciones de los polímeros hiperramificados con uno o más de los aglomerantes convencionales.

35 Aglomerantes adicionales (o espesantes) son todos los aglomerantes habituales (o espesantes) que pueden ser empleados en composiciones para el tratamiento de semillas. Aglomerantes adicionales (o espesantes) que son útiles en la presente invención comprenden preferiblemente un polímero adhesivo que puede ser natural o parcial o totalmente sintético y sin efectos fitotóxicos sobre la semilla que se va a recubrir. Preferiblemente, el aglomerante adicional (o espesante) es biodegradable.

40 El aglomerante (o espesante) adicional puede ser seleccionado de poliésteres. Poliéter ésteres, polianhídridos, poliéster uretanos, poliéster amidas; polivinilo acetatos, copolímeros de polivinilo acetato; alcoholes polivinílicos y tilosa; copolímeros de alcohol polivinílico; polivinilpirrolidonas; polisacáridos, incluyendo almidones, almidones modificados y derivados de almidón, dextrinas, maltodextrinas, alginatos, quitosanos y celulosas, ésteres de celulosa, éteres de celulosa y éter ésteres de celulosa incluyendo etilcelulosas, metilcelulosas, hidroximetilcelulosas, hidroxipropilcelulosas y carboximetilcelulosas; grasas; aceites; proteínas, incluyendo caseína, gelatina y zeínas;  
45 gommas arábicas; shellacs; cloruro de vinilideno y copolímeros de cloruro de vinilideno; lignosulfonatos en particular lignosulfonatos de calcio, poliacrilatos, polimetacrilatos y copolímeros acrílicos; polivinilacrilatos; óxido de polietileno, polibutenos, polisobutenos, poliestireno, polietilaminas, polietilnamidas; polímeros y copolímeros de acrilamida; acrilato de polihidroxietilo, monómeros de metilacrilamida; y policloropreno.

50 Típicamente, la cantidad de aglomerantes adicionales no excederá 10% en peso. Preferiblemente, no excederá 5% en peso y en particular 1% en peso, con base en el peso total de la composición. De acuerdo con una realización particular las composiciones de la presente invención no contienen cantidades significativas de aglomerantes adicionales, esto es, no contienen aglomerantes adicionales o la cantidad está por debajo de 0.5% en peso y preferiblemente por debajo de 0.1% en peso, con base en el peso total de la composición.

Opcionalmente, el material de recubrimiento también comprende uno o más agentes auxiliares adicionales para el tratamiento de semillas seleccionados del grupo consistente de agentes de relleno y plastificantes.

5 El agente de relleno puede ser un absorbente o un agente de relleno inerte, tal como son conocidos en la técnica, y puede incluir harinas de madera, harinas de cereales, corteza de árboles molida, torta de madera y torta de cubiertas de nueces, azúcares, en particular polisacáridos, carbón activado, sólidos inorgánicos de grano fino, geles de sílica, silicatos, arcillas, tiza, tierra de diatomáceas, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, dolomita, óxido de magnesio, sulfato de calcio y similares. Arcillas y sólidos inorgánicos que pueden ser utilizados incluyen bentonita de calcio, caolín, arcilla china, talco, perlita, mica, vermiculita, silicatos, polvo de cuarzo, montmorillonita, atapulgita, bole, loess, piedra caliza, caliza y mezclas de los mismos. Los azúcares que pueden ser útiles incluyen dextrina y maltodextrina. Harinas de cereales incluyen harina de trigo, harina de avena y harina de cebada. El agente de relleno también puede comprender sustancias fertilizantes tales como, por ejemplo, sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, ureas y mezclas de los mismos.

15 El agente de relleno se selecciona de tal manera que provea un microclima apropiado para la semilla, por ejemplo el agente de relleno se utiliza para incrementar la tasa de carga de los ingredientes activos y para ajustar el control-liberación de los ingredientes activos. El agente de relleno puede ayudar en la producción o proceso de recubrimiento de la semilla. La cantidad de agente de relleno puede variar, pero generalmente el peso de los componentes de relleno, si están presentes, estará en el rango de aproximadamente 0.05 hasta aproximadamente 75% del peso total, más preferiblemente de manera aproximada de 0.1 a aproximadamente 50%, y aún de manera más preferible aproximadamente 0.5% a 15%.

20 Se prefiere que el aglomerante (o espesante) sea seleccionado de tal manera que pueda servir como matriz para los ingredientes activos. Mientras que los aglomerantes descritos anteriormente pueden ser útiles todos como matriz, se prefiere que se forme una fase sólida continua de uno o más compuestos aglomerantes a través de la cual se distribuye una fase discontinua del ingrediente activo. Opcionalmente, un agente de relleno y/o otros componentes pueden estar presentes también en la matriz. El término "matriz" debe entenderse incluyendo lo que puede ser visto como un sistema matriz, un sistema de reserva o un sistema microencapsulado. En general, un sistema matriz consiste de los ingredientes activos y un agente de relleno dispersados uniformemente dentro de un polímero, mientras que un sistema de reserva consiste de una fase separada que comprende los ingredientes activos que están físicamente dispersos dentro de una fase polimérica circundante limitadora de la velocidad. La microencapsulación incluye el recubrimiento de partículas pequeñas o gotitas de líquido, pero también dispersiones en una matriz sólida.

30 Especialmente si el ingrediente activo utilizado en el recubrimiento es una composición de tipo oleoso y hay presente muy poco o ningún agente de relleno inerte, puede ser útil acelerar el proceso de secado secando la composición. Esta etapa opcional puede ser lograda por medios bien conocidos en la técnica y puede incluir la adición de agentes de relleno tales como carbonato de calcio, caolín o arcilla de bentonita, perlita, tierra de diatomáceas, o cualquier material absorbente que se agregue preferiblemente de manera concurrente con la capa de recubrimiento de los ingredientes activos para absorber el aceite o exceso de humedad. La cantidad de absorbente necesaria para proveer efectivamente un recubrimiento seco estará en el rango de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 10% del peso de la semilla.

40 Opcionalmente, el material de recubrimiento comprende un plastificante. Los plastificantes se utilizan típicamente para hacer la película que está formada por la capa de recubrimiento más flexible, para mejorar la adhesión y dispersabilidad, y para mejorar la velocidad de procesamiento. La flexibilidad de película mejorada es importante para minimizar el astillamiento, ruptura o formación de hojuelas durante los procesos de almacenamiento, manejo o siembra. Pueden utilizarse muchos plastificantes, sin embargo, los plastificantes útiles incluyen polietilén glicol, polialquilen glicoles oligoméricos, glicerol, alquibencilftalatos, en particular, butilbencilo ftalato, benzoatos de glicol y compuestos relacionados. El rango de plastificante, si está presente, en la capa de recubrimiento estará en el rango de aproximadamente 0.1% en peso hasta aproximadamente 20% en peso.

50 Agentes adecuados para materiales cebadores de la matriz sólida que son útiles en la presente invención incluyen poliácridamida, almidón, arcilla, sílica, alúmina, suelo, arena, poliurea, poliácridato u otro material capaz de absorber o adsorber los ingredientes activos y liberar los ingredientes activos hacia o sobre la semilla. Es útil asegurarse de que los ingredientes activos y el material de matriz sólida sean compatibles uno con otro. Por ejemplo, el material de matriz sólida debe ser escogido de tal manera que pueda liberar los ingredientes activos a una velocidad razonable, por ejemplo durante un período de minutos, horas o días.

55 Los potenciadores de penetración adecuados para promover el embebimiento en las semillas incluyen compuestos con actividad superficial aceptables desde el punto de vista agrícola. La cantidad de potenciadores de penetración usualmente no excederá el 20% en peso, con base en el peso total de la composición. Preferiblemente, la cantidad de potenciadores de la penetración, si están presentes, estará en el rango de 2% a 20% en peso.

- Los colorantes de acuerdo con la invención son todos colorantes y pigmentos que son habituales para tales propósitos. En este contexto, pueden utilizarse tanto los pigmentos, los cuales son ligeramente solubles en agua, como los colorantes, los cuales son solubles en agua,. Ejemplos que pueden ser mencionados son los colorantes, tintes y pigmentos conocidos bajo los nombres de Rhodamin B, C. I. Pigment Red 112 y C. I. Solvent Red 1, Pigment Blue 15:4, Pigment Blue 15:3, Pigment Blue 15:2, Pigment Blue 15:1, Pigment Blue 80, Pigment Yellow 1, Pigment Yellow 13, Pigment Red 48:2, Pigment Red 48:1, Pigment Red 57:1, Pigment Red 53:1, Pigment Orange 43, Pigment Orange 34, Pigment Orange 5, Pigment Green 36, Pigment Green 7, Pigment White 6, Pigment Brown 25, Basic Violet 10, Basic Violet 49, Red Acid 51, Red Acid 52, Red Acid 14, Blue Acid 9, Yellow Acid 23, Basic Red 10, Basic Red 108. La cantidad de colorantes, si está presente, usualmente no excederá 20% en peso de la composición y preferiblemente varía de 1 a 15% en peso, con base en el peso total de la composición. Generalmente se prefieren que los colorantes sean también activos como repelentes de animales de sangre caliente, por ejemplo, óxido de hierro, TiO<sub>2</sub>, azul de Prusia, colorantes de antraquinona, colorantes azo y colorantes de ftalocianinas metálicas.
- Anticongelantes que pueden emplearse especialmente para composiciones acuosas son en principio todas aquellas sustancias que llevan a disminuir el punto de fusión del agua.
- Anticongelantes adecuados comprenden alcoholes tales como metanol, etanol, isopropanol, butanoles, glicol, glicerina, dietilen glicol y similares. De la misma forma, la cantidad de anticongelante no excederá 20% en peso y, si están presentes, frecuentemente varía de 1 a 15% en peso, con base en el peso total de la composición.
- Agentes de gelificación que son adecuados son todas las sustancias que pueden ser empleadas para tales propósitos en las composiciones agroquímicas, por ejemplo, derivados de celulosa, derivados de ácido poliacrílico, xantano, arcillas modificadas, en particular filosilicatos modificados orgánicamente y silicatos altamente dispersos. Un agente gelificante particularmente adecuado es carragenano (Satiagel®). Usualmente, la cantidad de agente gelificante no excederá 5% en peso de la composición y, si está presente, preferiblemente varía de 0.5 a 5% en peso, con base en el peso total de la composición.
- Agentes auxiliares adicionales que pueden estar presentes en la composición para tratamiento de semillas incluyen solventes, humidificadores, dispersantes, emulsificadores, surfactantes, espesantes, coloides protectores, antiespumantes y conservantes.
- El agua es un solvente preferido. De acuerdo con una realización particular, las composiciones de la presente invención comprenden al menos 5% en peso, preferiblemente al menos 10% en peso y en particular al menos 30% en peso de agua. Por otro lado, las composiciones de la presente invención comprenden como máximo 99% en peso, preferiblemente como máximo 90% en peso y en particular como máximo 80% en peso de agua.
- Ejemplos adicionales de solventes adecuados son solventes orgánicos tales como solventes aromáticos (por ejemplo productos Solvesso, xileno), parafinas (por ejemplo fracciones de aceite mineral), alcoholes (por ejemplo metanol, butanol, pentanol, alcohol bencílico), cetonas (por ejemplo ciclohexanona, gamma-butirolactona), pirrolidonas (NMP, NOP), acetatos (glicol diacetato), glicoles, dimetilamidas de ácidos grasos, ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos. En principio, también pueden usarse mezclas de solventes. Sin embargo, de acuerdo con una realización particular, las composiciones de la presente invención contienen menos de 15% en peso y preferiblemente menos de 6% en peso de dichos solventes orgánicos.
- Compuestos con actividad superficial son todos aquellos surfactantes que son adecuados para formular ingredientes activos agroquímicos, en particular para ingredientes activos, y que pueden ser no iónicos, catiónicos, aniónicos o anfotéricos. De acuerdo con su acción, los surfactantes – algunas veces denominados como "aditivos" - pueden dividirse en humidificantes, dispersantes, emulsificadores o coloides protectores; sin embargo, estos grupos particulares pueden superponerse y no pueden ser divididos estrictamente. Típicamente, la cantidad de surfactantes no excederá 20% en peso y, si están presentes, varían frecuentemente desde 1 a 15% en peso con base en el peso total de la composición.
- Humidificantes adecuados son todas aquellas sustancias que promueven la humidificación y que se utilizan convencionalmente para la formulación de ingredientes agroquímicos activos. Pueden usarse preferiblemente alquilnaftalenosulfonatos tales como diisopropilo o diisobutilnaftalenosulfonatos.
- Los dispersantes y/o emulsificantes que son adecuados son todos los dispersantes o emulsificantes no iónicos, aniónicos y catiónicos usados convencionalmente para formular ingredientes agroquímicos activos. Los siguientes pueden ser usados preferiblemente: dispersantes y/o emulsificantes no iónicos o aniónicos o mezclas de dispersantes y/o emulsificantes no iónicos o aniónicos.
- Dispersantes y/o emulsificantes no iónicos adecuados que pueden ser empleados son, en particular, copolímeros de bloque de óxido de etileno/óxido de alquileo, alquilfenol poliglicol éteres y triestirilfeno poliglicol éteres, por ejemplo, polioxitileno octilfenol éter, isooctilfenol etoxilado, octilfenol, nonilfenol, alquilfenol poliglicol éter, tributilfenilo poliglicol éter, triestearilfenilo poliglicol éter, alquilaril-poliéter alcoholes, condensados de alcoholes y alcoholes grasos con

óxido de etileno, aceite de castor etoxilado, polioxietilen alquilo éter, polioxipropilen etoxilado, alcohol laurílico poliglícol éter acetil, ésteres de sorbitol y metilo celulosa.

5 Dispersantes y/o emulsificantes aniónicos adecuados que pueden ser empleados son, en particular, sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos y de amonio de ácido ligninsulfónico, ácido naftalenosulfónico, ácido fenolsulfónico, ácido dibutilnaftalenosulfónico, alquilarilsulfonatos, alquilo sulfatos, alquilo sulfonatos, sulfatos de alcoholes grasos, ácidos grasos y éteres de glicol de alcoholes grasos sulfatados, adicionalmente condensados de arilsulfonato/formaldehído, por ejemplo condensados de naftaleno sulfonado y derivados de naftaleno con formaldehído, condensados de naftaleno o de ácido naftalenosulfónico con fenol y formaldehído, lignin sulfonatos, licores residuales de lignina-sulfito, derivados fosfatados o sulfatados de metilcelulosa, y sales de ácido poliacrílico.

10 Los espesantes son típicamente polímeros solubles en agua que exhiben propiedades plásticas adecuadas en un medio acuoso. Ejemplos incluyen goma arábica, goma de karaya, goma tragacanto, goma guar, goma de algarroba, goma de xantano, carragenano, sal de alginato, caseína, dextrano, pectina, agar, 2-hidroxietilo almidón, 2-aminoetilo almidón, 2-hidroxietilo celulosa, metilo celulosa, sal de carboximetilcelulosa, sal de sulfato de celulosa. Se prefiere goma de xantano. Usualmente, la cantidad de espesante no excederá 20% en peso y, si está presente, frecuentemente varía de 1 a 15% en peso, con base en el peso total de la composición.

20 Coloides protectores son típicamente polímeros anfífilos solubles en agua. Ejemplos incluyen proteínas y proteínas desnaturalizadas como tales como caseína, polisacáridos tales como derivados de almidón y derivados de celulosa solubles en agua, en particular almidón y celulosas hidrófobos modificados, adicionalmente policarboxilatos tales como polímeros de ácido poliacrílico y ácido acrílico, polivinilo alcohol, polivinilpirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona, polivinilo aminas, polietilen iminas y polialquilen éteres. Usualmente, la cantidad de coloide protector no excederá 3% en peso de la composición, y si está presente, varía preferiblemente de 0.1 a 2% en peso, con base en el peso total de la composición.

25 Los antiespumantes que pueden emplearse son todas aquellas sustancias que inhiben el desarrollo de espuma y que se utilizan convencionalmente para la formulación de ingredientes agroquímicos activos. Son particularmente adecuados antiespumantes de silicona, esto es, emulsiones acuosas de silicona (por ejemplo Sitikon® SRE de Wacker o Rhodorsil® de Rhodia), alcoholes de cadena larga, ácidos grasos y sales de los mismos, por ejemplo, estearato de magnesio. Usualmente, la cantidad de antiespumante no excederá 3% en peso de la composición y, si está presente, varía preferiblemente de 0.1 a 2% en peso, con base en el peso total de la composición.

30 Los conservantes que pueden ser empleados son todos conservantes utilizados para tales propósitos en composiciones agroquímicas. Ejemplos que pueden ser mencionados son diclorofeno, isotiazolonas y isotiazolonas tal como 1,2-bencisotiazol-3(2H)-ona, 2-metil-2H-isotiazol-3-ona-clorhidrato, 5-cloro-2-(4-clorobencil)-3(2H)-isotiazolona, 5-cloro-2-metil-2H-isotiazol-3-ona, 5-cloro-2-metil-2H-isotiazol-3-ona, 5-cloro-2-metil-2H-isotiazol-3-ona-clorhidrato, 4,5-dicloro-2-ciclohexil-4-isotiazolin-3-ona, 4,5-dicloro-2-octil-2H-isotiazol-3-ona, 2-metil-2H-isotiazol-3-ona, 2-metil-2H-isotiazol-3-ona complejo con cloruro de calcio, 2-octil-2H-isotiazol-3-ona y bencil alcohol hemiformal. Usualmente, la cantidad de conservantes no excederá 2% en peso de la composición y, si están presentes, varían preferiblemente de 0.01 a 1 % en peso, con base en el peso total de la composición.

40 La persona experimentada está familiarizada esencialmente con composiciones agrícolas de ingredientes activos (véase, por ejemplo, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fungicides Chapter 4, 5th ed. on CD-ROM, Wiley-VCH, 1997 y Mollet, H., Grubemann, A., Formulation technology, Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim (República Federal de Alemania), 2001, la cual se incorpora aquí como referencia en su totalidad). Ejemplos incluyen concentrados solubles en agua (SL, LS), concentrados dispersables (DC), concentrados emulsificables (EC), emulsiones (EW, EO, ES), suspensiones (SC, OD, FS), gránulos dispersables en agua (WG, SG), polvos dispersables en agua o solubles en agua (WP, SP, SS, WS), polvos o polvos pulverizables (DP, DS), gránulos (GR, FG, GG, MG), soluciones ULV (UL) y formulaciones en gel (GF). Para propósitos de tratamiento de semillas, tales composiciones pueden ser aplicadas como tales o después de la adición de un líquido adecuado, en particular agua, con el fin de disolver, emulsificar, dispersar, suspender o diluir la composición. El tipo de preparación lista para el uso aplicada a las semillas depende así del tipo de composición usada y del método usado para tratar las semillas.

50 Las composiciones pueden ser preparadas de una manera conocida, por ejemplo, extendiendo el componente del ingrediente activo con uno o más agentes auxiliares (véase, para una revisión, US 3,060,084, EP-A 707 445 (para concentrados líquidos), Browning, "Agglomeration", Chemical Engineering, Dec. 4, 1967, 147-48, Perry's Chemical Engineer's Handbook, 4<sup>th</sup> Ed., McGraw-Hill, Nueva York, 1963, páginas 8-57 y las siguientes 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 y Sons, Inc., New York, 1961, Hance et al., Weed Control Handbook, 8th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1989 y Mollet, H., Grubemann, A., Formulation technology, Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim (Alemania), 2001, 2. D. A. Knowles, Chemistry and Technology of Agrochemical Formulations, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1998 (ISBN 0-7514-0443-8), Todas las cuales se incorporan aquí como referencia en su totalidad.

Las siguientes formulaciones simplemente ilustran dichas composiciones con una cantidad adecuada de polímero hiperramificado agregada a la formulación:

A Concentrados solubles en agua, soluciones (SL, LS)

5 10 partes en peso del ingrediente activo y, opcionalmente, humidificadores u otros auxiliares se disuelven en 90 partes en peso de agua o de un solvente soluble en agua, con lo cual se obtiene una formulación con 10% (p/p) del ingrediente activo. La dilución con agua da una solución.

B Concentrados dispersables (DC)

10 20 partes en peso de los ingredientes activos se disuelven en 70 partes en peso de ciclohexanona con adición de 10 partes en peso de dispersantes, por ejemplo polivinilpirrolidona, con lo cual se obtiene una formulación de 20% (p/p) del ingrediente activo. La dilución con agua da una dispersión.

C Concentrados emulsificables (EC)

15 15 partes en peso de los ingredientes activos se disuelven en 70 partes en peso de un solvente orgánico con adición de dodecibencenosulfonato de calcio y aceite de castor etoxilado (en cada caso 5 partes en peso), con lo cual se obtiene una formulación de 15% (p/p) de los ingredientes activos. La dilución con agua da una emulsión.

15 D Emulsiones (EW, EO, ES)

20 25 partes en peso de los ingredientes activos se disuelven en 35 partes en peso del solvente orgánico con adición de dodecibencenosulfonato de calcio y aceite de castor etoxilado (en cada caso 5 partes en peso). Esta mezcla se introduce en 30 partes en peso de agua por medio de una máquina emulsificadora (por ejemplo, Ultraturax) y se convierte en una emulsión homogénea, con lo cual se obtiene una formulación con 25% (p/p) de los ingredientes activos. La dilución con agua da una emulsión.

E Suspensiones (SC, OD, FS)

25 En un molino de bolas con agitación, se trituran 20 partes en peso de los ingredientes activos con la adición de 10 partes en peso de dispersantes y/o humidificantes y 70 partes en peso de agua o de un solvente orgánico para dar una suspensión de compuesto activo fina, con lo cual se obtiene una formulación con 20% (p/p) de los ingredientes activos. La dilución con agua da una suspensión estable de los ingredientes activos.

F Gránulos dispersables en agua (WG, SG)

30 50 partes en peso de los ingredientes activos se trituran finamente con la adición de 50 partes en peso de dispersantes y/o humidificantes y se hace gránulos dispersables en agua o solubles en agua por medio de dispositivos técnicos (por ejemplo extrusión, torre de aspersión, lecho fluidizado), con lo cual se obtiene una formulación con 50% (p/p) de los ingredientes activos. La dilución con agua da una dispersión o solución estables de los compuestos activos.

G Polvos dispersables en agua y solubles en agua (WP, SP, SS, WS)

35 75 partes en peso de los ingredientes activos son triturados en un molino con rotor-estator con adición de 25 partes en peso de dispersantes y/o humidificantes, y sílica gel, con lo cual se obtiene una formulación con 75% (p/p) de los ingredientes activos. La dilución con agua da una dispersión o solución estables de los ingredientes activos.

H Formulación en gel (GF)

40 En un molino de bolas con agitación, se trituran 20 partes en peso de los ingredientes activos con adición de 10 partes en peso de dispersantes, 1 parte en peso de un agente gelificante y 70 partes en peso de agua o de un solvente orgánico para dar una suspensión de un compuesto activo fina, con lo cual se obtiene una formulación con 20% (p/p) de los ingredientes activos. La dilución con agua da una suspensión estable de los ingredientes activos.

I Polvos y polvos pulverizables (DP, DS)

5 partes en peso de los ingredientes activos son triturados finamente y mezcladas íntimamente con 95 partes en peso de caolín finamente dividido. Esto da un producto pulverizable que tiene 5% (p/p) de los ingredientes activos.

J Gránulos (GR, FG, GG, MG),

0.5 partes en peso de los ingredientes activos se trituran finamente y se asocian con 95.5 partes en peso de portadores, con lo cual se obtiene una formulación con 0.5% (pp) de los ingredientes activos. Los métodos corrientes son extrusión, secado por aspersión o lecho fluidizado.

K Solución ULV (UL)

- 5 10 partes en peso de los ingredientes activos se disuelven en 90 partes en peso de un solvente orgánico. Esto da un producto que tiene 10% (p/p) de los ingredientes activos.

Las formulaciones A-K pueden ser diluidas con agua antes de la aplicación o ser aplicadas directamente.

Para el tratamiento de semillas de acuerdo con la presente invención, se prefieren las suspensiones. Adicionalmente, son adecuadas las formulaciones en gel.

- 10 De acuerdo con una realización particular de la presente invención, la composición para tratamiento de semillas es un líquido o se aplica como un líquido. Se da preferencia a una suspensión y especialmente a una suspensión acuosa. Las partículas suspendidas son ingredientes activos o agentes auxiliares que tienen un punto de fusión por encima de 30°C.

- 15 De acuerdo con la presente invención, se prefieren en particular las siguientes formulaciones: concentrados fluidos (especialmente FS). Esta formulación puede ser aplicada a la semilla diluida o no diluida.

De acuerdo con una realización particular, la invención se relaciona con una formulación FS. Típicamente una formulación FS puede comprender 1-800 g/l de los ingredientes activos, 1-200 g/l de dispersante, 0 a 200 g/l de agente anticongelante, 1 a 400 g/l de un polímero hiperramificado, 0 a 200 g/l de un colorante y hasta 1 litro de un solvente, preferiblemente agua.

- 20 De acuerdo con una realización particular adicional, la composición para tratamiento de semillas de la presente invención es una formulación para recubrimiento de semillas.

Tales formulaciones para recubrimiento de semillas comprenden los ingredientes activos, al menos un aglomerante (o espesante), esto es, un polímero hiperramificado como se define aquí, y opcionalmente al menos un agente auxiliar adicional que se selecciona del grupo consistente de agentes de relleno y plastificantes.

- 25 Las formulaciones para recubrimiento de semillas que comprenden aglomerantes, agentes de relleno y/o plastificantes son bien conocidas en la técnica. Se divulgan, por ejemplo, formulaciones para recubrimiento de semillas en las Patentes de los Estados Unidos Nos. 5,939,356, 5,882,713, 5,876,739, 5,849,320, 5,834,447, 5,791,084, 5,661,103, 5,622,003, 5,580,544, 5,328,942, 5,300,127, 4,735,015, 4,634,587, 4,383,391, 4,372,080, 4,339,456, 4,272,417 y 4,245,432, entre otras.

- 30 La cantidad de los ingredientes activos que se incluyen en la formulación para recubrimiento variará dependiendo del tipo de semilla, pero la formulación para recubrimiento contendrá una cantidad de los ingredientes activos que es efectiva como pesticida. En general, la cantidad de los ingredientes activos en la formulación de recubrimiento variará desde aproximadamente 0.005 hasta aproximadamente 75% del peso total. Un rango más preferido para los ingredientes activos va de aproximadamente 0.01 hasta aproximadamente 40%, más preferido es desde aproximadamente 0.05 hasta aproximadamente 20%.

- 35 La cantidad exacta de los ingredientes activos que se incluye en la formulación de recubrimiento se determina fácilmente por una persona experimentada en la técnica y variará dependiendo del tamaño y otras características (estructura de superficie, etc.) de la semilla que se va a recubrir. Los ingredientes activos de la formulación para recubrimiento no deben inhibir la germinación de la semilla y deben ser eficaces en proteger la semilla y/o la planta durante el tiempo en el ciclo de vida de la plaga objetivo en el cual causa lesiones a la semilla o planta. En general, el recubrimiento será eficaz por aproximadamente 0 a 120 días, preferiblemente por aproximadamente 0 a 60 días, después de la siembra.

- 40 Las formulaciones para recubrimiento formadas con los ingredientes activos son capaces de efectuar una rata lenta de liberación de los ingredientes activos por difusión o movimiento a través de la matriz hacia la semilla o hacia el medio circundante.

- 45 La presente invención también se relaciona con el uso de una composición tal como se define aquí para el tratamiento de semillas.

La presente invención también se relaciona con un método para tratar semillas con una composición descrita aquí, el cual comprende aplicar una cantidad efectiva de una composición tal como se define aquí a un lote de semillas.

El término "tanda" o "lote" significa un grupo de semillas que están experimentando tal tratamiento. La cantidad y peso de las semillas puede variar dependiendo del tratamiento.

El término "carga" se refiere a la cantidad real de un ingrediente activo o de un polímero hiperramificado que se adhiere sobre cada semilla, con base en la cantidad a granel de semillas.

5 Tal como se utiliza aquí, el término "semilla" denota cualquier etapa de reposo de una planta que está físicamente desprendida del estado vegetativo de una planta y/o puede ser almacenada durante periodos prolongados de tiempo y/o puede ser utilizada para recultivar otro individuo de la planta de la misma especie. Aquí, el término "reposo" se refiere a un estado en donde la planta retiene viabilidad, dentro límites razonables, a pesar de la ausencia de luz,  
10 agua y/o nutrientes esenciales para el estado vegetativo (esto es no semillas). En particular, el término se refiere a semillas verdaderas pero no abarca propágulos de planta tales como injertos, yemas, bulbos, frutos, tubérculos, granos, esquejes y cortes de brotes.

15 Tal como se utiliza aquí, el término "planta" significa una planta completa o partes de la misma. El término "planta completa" se refiere a una planta individual completa en su etapa vegetativa, esto es no semilla, caracterizada por la presencia de una disposición de raíces, brotes y follaje, dependiendo del estado de desarrollo de la planta también flores y/o frutos, todos los cuales están conectados físicamente para formar un individuo el cual es, bajo condiciones razonables, viable sin necesidad de medidas artificiales. El término también puede referirse a una planta completa recolectada como tal.

20 El término "partes de planta" se refiere a raíces, brotes, follaje, flores u otras partes del estado vegetativo de la planta, los cuales, cuando se desalojan y desconectan del resto, son incapaces de sobrevivir, a menos que sean soportados por medios artificiales o capaces de recrecer las partes faltantes para formar una planta completa. Tal como se utilizan aquí, los frutos también se consideran partes de la planta.

25 Tal como se utiliza aquí, el término "raíz" se refiere a partes de la planta que están normalmente localizados, con el fin de satisfacer sus funciones fisiológicas, por debajo de la superficie del suelo. Preferiblemente, el término denota las partes de una planta que están por debajo de la semilla y han emergido directamente de esta última, o de otras raíces, pero no de brotes o follaje.

30 Tal como se utiliza aquí, el término "brotes y follaje" de una planta se entiende como los brotes, tallos, ramas, hojas y otros apéndices de los tallos y ramas de la planta después de que la semilla ha germinado, pero no incluyendo las raíces de la planta. Es preferible que los brotes y follaje de una planta sean entendidos como aquellas partes no raízales de la planta que han crecido a partir de la semilla y están localizados a una distancia de al menos una pulgada desde la semilla de la cual emergieron (por fuera de la región de la semilla), y más preferiblemente, que sean partes no raízales de la planta que están en o por encima de la superficie del suelo.

Tal como se utiliza aquí, "frutos" se considera como las partes de la planta que contienen semillas y/o sirven para esparcir las semillas y/o pueden ser retiradas de una planta sin impedir su viabilidad.

35 De acuerdo con la presente invención, el tratamiento con las semillas comprende aplicar una composición de la invención a una semilla. Aunque el método presente puede ser aplicado a una semilla en cualquier estado fisiológico, se prefiere que la semilla esté en una etapa suficientemente durable que no incurra en daños significativos durante el proceso de tratamiento. Típicamente, la semilla es una semilla que ha sido recolectada del campo; retirada de la planta; y/o separada del fruto y de cualquier mazorca, vaina, tallo, corteza externa y pulpa circundante u otro material vegetal que no corresponda a la semilla. La semilla preferiblemente es también  
40 biológicamente estable hasta el grado de que el tratamiento no produzca un daño biológico a la semilla. En una realización, por ejemplo, el tratamiento puede ser aplicado a la semilla que ha sido recolectada, limpiada y secada hasta un contenido de humedad por debajo de aproximadamente 15% en peso. En una realización alternativa, la semilla puede ser una que ha sido secada y luego cebada con agua y/o otro material y luego resecada antes o durante el tratamiento con una composición de la invención.

45 De acuerdo con una realización preferida de la invención, la semilla que se va a tratar es así sustancialmente seca. Una semilla "sustancialmente seca" incluye semillas que tienen un contenido de humedad el cual resulta si la semilla se deja equilibrar en una atmósfera de aire a 20 a 30°C y 30-90% de humedad relativa, por ejemplo, a 25°C y 50% de humedad relativa.

50 El término tratamiento de semillas comprende todos los tratamiento de semillas adecuados y especialmente el manejo de semillas las técnicas de recubrimiento de semillas conocidas en la técnica, tales como recubrimiento de semillas (por ejemplo peletización de semillas), pulverización de semillas y embebimiento de semillas (esto es, inmersión de semillas). Aquí "tratamiento de semillas" se refiere a todos los métodos que ponen las semillas y una composición de la invención en contacto una con otra, y manejo de semillas, "tratamiento de semillas" con métodos de tratamiento de semillas que proveen las semillas con una cantidad del ingrediente activo, esto es, que generan  
55 una semilla que comprende el ingrediente activo. En principio, el tratamiento puede ser aplicado a la semilla en cualquier momento desde la recolección de la semilla hasta la siembra de la semilla. La semilla puede ser tratada

inmediatamente antes, o durante, la plantación de la semilla, por ejemplo utilizando el método de "caja de tolva" o "maceta". Sin embargo, el tratamiento también puede ser llevado a cabo varias semanas o meses, por ejemplo hasta 12 meses, antes de plantar la semilla, por ejemplo en la forma de un tratamiento de manejo de la semilla, sin que se observe una eficacia sustancialmente reducida.

5 De manera expeditiva, el tratamiento se aplica a una semilla no sembrada. Tal como se utiliza aquí, el término "semilla no sembrada" está previsto para incluir semillas en cualquier período de la recolección de la semilla hasta la siembra de la semilla en el suelo para propósitos de germinación y crecimiento de la planta. Preferiblemente, la semilla no es una semilla pregerminada tal como una semilla de arroz pregerminada.

10 Cuando se dice que la semilla no sembrada es "tratada", tal tratamiento no implica incluir aquellas prácticas en las cuales el pesticida se aplica al suelo, en vez de directamente a la semilla.

15 Aplicando tratamiento a la semilla antes de la siembra de la semilla la operación se simplifica. De esta manera las semillas pueden ser tratadas, por ejemplo, en una localización central y luego dispersadas para la plantación. Esto permite que la persona que planta las semillas evite la manipulación y uso del ingrediente activo y simplemente manipule y plante las semillas tratadas en una manera que es convencional para semillas no tratadas regulares, lo cual reduce la exposición de los humanos.

20 Específicamente, el tratamiento para semillas es un procedimiento en el cual la semilla se expone a la cantidad específicamente deseada de una preparación que contiene los ingredientes activos. La preparación puede ser una composición de la presente invención que se aplica como tal o después de diluirla previamente, por ejemplo, con agua. Por ejemplo, puede ser expeditivo diluir las composiciones para tratamiento de semillas de 2-10 veces llevando a las concentraciones en las composiciones listas para el uso de 0.01 a 60% en peso del compuesto activo por peso, preferiblemente de 0.1 a 40% en peso. En algunos casos, puede ser expeditivo agregar los polímeros hiperramificados de la presente invención a una composición que no tiene o tiene insuficientes cantidades de aglomerante. Por adición de los polímeros hiperramificados y la dilución opcional con agua la composición resultante es adecuada para el tratamiento de semillas.

25 Así, las concentraciones de ingrediente activo en la preparación lista para el uso pueden variar dentro de rangos sustanciales. En general, están en el rango de 0.01 y 80% en peso, frecuentemente en el rango de 0.1 a 50% en peso, preferiblemente en el rango de 0.5 y 20% en peso, con base en el peso total de la preparación. Los ingredientes activos también pueden ser usados exitosamente en forma concentrada, siendo posible aplicar, a la semilla, preparaciones con más de 80% en peso de ingrediente activo, o incluso el ingrediente activo sin adiciones.  
30 La cantidad de aditivos no excederá en general 30% en peso, preferiblemente 20% en peso y está, en particular, en el rango de 0.1 a 20% en peso, en cada caso con base en el peso total de la preparación.

35 Usualmente, se emplea un dispositivo que es adecuado para el tratamiento de semillas, por ejemplo un mezclador para componentes sólidos o sólidos/líquidos hasta que la preparación se distribuye uniformemente sobre la semilla. Así, la preparación puede ser aplicada a semillas por cualquier metodología de tratamiento de semillas estándar, incluyendo pero no limitándose a la mezcla en un contenedor (por ejemplo, una botella, bolsa o vaso), aplicación mecánica, riego, aspersión e inmersión. Si es apropiado, esto es seguido por secado.

40 Realizaciones particulares de la presente invención incluyen recubrimiento y embebimiento (por ejemplo inmersión) de semillas. "Recubrimiento" denota cualquier proceso que cubre las superficies externas de las semillas parcial o completamente con una capa o capas de material no vegetal, y "embebimiento" cualquier proceso que da como resultado la penetración de los ingredientes activos en las partes germinables de la semilla y/o su funda natural, corteza (interna), corteza, cáscara, vaina y/o integumento. La invención también se relaciona con el tratamiento de semillas que comprende proveer las semillas con un recubrimiento que comprende los ingredientes activos, y con un tratamiento de semillas que comprende el embebimiento de semillas con los ingredientes activos.

45 El recubrimiento es particularmente efectivo en la acomodación de altas cargas de los ingredientes activos, tal como puede ser requerido para tratar plagas típicamente refractarias, mientras que al mismo tiempo previene una fitotoxicidad inaceptable debido a la carga incrementada de los ingredientes activos.

50 El recubrimiento puede ser aplicado a las semillas utilizando técnicas y máquinas de recubrimiento convencionales, tales como técnicas de lecho fluidizado, el método de molino de rodillos, tratamiento de semillas rotostático y máquinas de recubrimiento con tambor. También pueden ser útiles otros métodos tales como la técnica de lechos con descarga de agua. Las semillas pueden ser predimensionadas antes del recubrimiento. Después del recubrimiento, las semillas son típicamente secadas y luego transferidas a una máquina de dimensionamiento para dimensionarlas.

55 Tales procedimientos son conocidos en la técnica. Los métodos y aparatos para recubrimiento de semillas para su aplicación se divulgan en, por ejemplo, las Patentes de los Estados Unidos Nos. 5,918,413, 5,891,246, 5,554,445, 5,389,399, 5,107,787, 5,080,925, 4,759,945 y 4,465,017.

En otra realización particular, los ingredientes activos sólidos, por ejemplo como una formulación en partículas finas sólidas, por ejemplo un pulverizado o polvo, pueden ser mezclados directamente con las semillas. Opcionalmente, puede utilizarse un agente adherente para adherir el sólido, por ejemplo, el polvo, a la superficie de la semilla. Por ejemplo, puede mezclarse una cantidad de semillas con un agente adhesivo (el cual incrementa la adhesión de las partículas sobre la superficie de las semillas) y agitadas opcionalmente para promover el recubrimiento uniforme de la semilla con el agente adhesivo. Por ejemplo, la semilla puede ser mezclada con una cantidad suficiente de agente adhesivo, el cual lleva a un recubrimiento parcial o completo de la semilla con el agente adhesivo. La semilla pretratada de esta manera se mezcla entonces con una formulación sólida que contiene los ingredientes activos para lograr la adhesión de la formulación sólida sobre la superficie del material de semilla. La mezcla puede ser agitada, por ejemplo, por riego, para promover el contacto del agente adhesivo con los ingredientes activos, produciendo por lo tanto que los ingredientes activos sólidos se adhieran a la semilla.

Otro método particular para el tratamiento de semillas con ingredientes activos es el embebimiento. Por ejemplo, las semillas pueden ser combinadas durante un período de tiempo con una solución acuosa que comprende desde aproximadamente 1% en peso hasta aproximadamente 75% en peso de los ingredientes activos en un solvente tal como agua. Preferiblemente, la concentración de la solución va desde aproximadamente 5% en peso hasta aproximadamente 50% en peso, más preferiblemente desde aproximadamente 10% en peso hasta aproximadamente 25% en peso. Durante el período en que la semilla es combinada con la solución, la semilla toma (se embebe) de al menos una porción de los ingredientes activos. Opcionalmente, la mezcla de semillas y solución puede ser agitada, por ejemplo, por agitación, rotación, riego u otros medios. Después del proceso de embebimiento, la semilla puede ser separada de la solución y secada opcionalmente de una manera adecuada, por ejemplo por frotamiento o secado con aire.

En aún otra realización particular de la presente invención, los ingredientes activos pueden ser introducidos sobre o en una semilla mediante el uso de un cebador de matriz sólida. Por ejemplo, una cantidad de los ingredientes activos puede ser mezclada con un material de matriz sólida, y luego la semilla puede ser colocada en contacto con el material de matriz sólida durante un período para permitir que los ingredientes activos sean introducidos a la semilla. La semilla puede entonces ser opcionalmente separada del material de matriz sólido y almacenada o usada o, preferiblemente, la mezcla de material de matriz sólido más semilla puede ser almacenada o plantada/sembrada directamente.

En cada realización de la invención, se prefiere que la composición de la invención se aplique a una semilla en una cantidad efectiva, esto es, una cantidad suficiente para proveer ingrediente activo suficiente, por ejemplo, para protección contra plagas, a la semilla y la planta que crece a partir de la semilla. Un tratamiento para semillas de acuerdo con la presente invención es por lo tanto para proteger no solamente la semilla sino también la planta que crece a partir de la semilla.

Tal como se utiliza aquí, "protección" se logra si el porcentaje de daño por alimentación a la semilla y/o la planta a los 10 días después de la infestación (DAI) con la plaga se reduce significativamente para semillas tratadas o plantas cultivadas a partir de semillas tratadas en comparación con semillas no tratadas o plantas cultivadas a partir de semillas no tratadas. Con el fin de ser efectivo, el ingrediente activo se emplea generalmente en una cantidad de 0.1 a 500 g, preferiblemente 0.5 a 200 g, y en particular de 0.75 a 100 g, por 100 quilogramos de semilla.

De acuerdo con la presente invención un propósito de dicho tratamiento para semillas es controlar una plaga. Tal tratamiento involucra entonces un efecto pesticida o una actividad pesticida que provee protección contra daños hechos por la plaga a una semilla y/o planta cultivada a partir de la semilla. El tratamiento para semillas puede ser utilizado especialmente para proteger las semillas y los plantones de enfermedades estacionales tempranas y plagas de insectos que afectan la emergencia y crecimiento de los cultivos.

Tal como se utilizan aquí, los términos "efecto pesticida" y "actividad pesticida" significan cualquier acción directa o indirecta sobre las plagas objetivo que da como resultado la reducción del daño por alimentación sobre las semillas tratadas así como sobre los frutos, raíces, brotes y/o follaje de plantas cultivadas a partir de semillas tratadas en comparación con semillas no tratadas o con plantas cultivadas a partir de semillas no tratadas, respectivamente. Los términos "activo contra una (primera o segunda) plaga" también tiene el mismo significado. Tales acciones directas o indirectas incluyen la eliminación de la plaga, repeler la plaga de las semillas, frutos, raíces, brotes y/o follaje de las plantas, inhibir la alimentación de la plaga sobre, o la colocación de sus huevos sobre, las semillas, frutos, raíces, brotes y/o follaje de la planta, y la inhibición o prevención de la reproducción de la plaga.

Las plagas en particular incluyen plagas nacidas en el suelo y alojadas en el suelo, brotes y follaje.

Hongos en particular que van a ser controlados incluyen los siguientes:

*Albugo* spp. (roya blanca) sobre ornamentales, vegetales (e. g. *A. candida*) y girasoles (e. g. *A. tragopogonis*); *Alternaria* spp. (Mancha de hoja alternaria) sobre vegetales, colza (*A. brassicola* o *brassicae*), remolachas de azúcar (*A. tenuis*), frutas, arroz, sojas, patatas (e. g. *A. solani* o *A. alternata*), tomates (e. g. *A. solani* o *A. alternata*) y

trigo; *Aphanomyces* spp. sobre remolachas de azúcar y vegetales; *Ascochyta* spp. sobre cereales y vegetales, e. g. *A. tritici* (antracnosa) sobre trigo y *A. hordei* sobre cebada; *Bipolaris* y *Drechslera* spp. (teleomorfo: *Cochliobolus* spp.) sobre maíz (e. g. *D. maydis*), cereales (e. g. *B. sorokiniana*: mancha), arroz (e. g. *B. oryzae*) y céspedes; *Blumeria* (formerly *Erysiphe*) *graminis* (moho pulverulento) sobre cereales (por ejemplo sobre trigo o cebada);

5 *Botrytis cinerea* (teleomorfo: *Botryotinia fuckeliana*: moho gris) sobre frutos y bayas (por ejemplo fresas), vegetales (por ejemplo lechuga, zanahorias, apio y repollos), colza, flores, viñas, plantas forestales y trigo; *Bremia lactucae* (mildiú vellosa) sobre lechuga; *Ceratocystis* (syn. *Ophiostoma*) spp. (podredumbre o marchitamiento) sobre árboles de hojas anchas y siemprevivas, por ejemplo *C. ulmi* (enfermedad del olmo Holandés) sobre olmos; *Cercospora* spp. (puntos en las hojas de *Cercospora*) sobre maíz, arroz, remolachas de azúcar (e. g. *C. beticola*), caña de azúcar,

10 vegetales, café, sojas (e. g. *C. sojina* o *C. kikuchii*) y arroz; *Cladosporium* spp. sobre tomates (e. g. *C. fulvum*: moho de hojas) y cereales, por ejemplo *C. herbarum* (oreja negra) sobre el trigo; *Claviceps purpurea* (cornezuelo) sobre cereales; *Cochliobolus* (anamorph: *Helminthosporium* of *Bipolaris*) spp. (manchas de hojas) sobre maíz (*C. carbonum*), cereales (e. g. *C. sativus*, anamorph: *B. sorokiniana*) y arroz (e. g. *C. miyabeanus*, anamorph: *H. oryzae*); *Colletotrichum* (teleomorfo: *Glomerella*) spp. (antracnose) sobre algodón (e. g. *C. gossypii*), maíz (e. g. *C. graminicola*), frutos blandos, patatas (e. g. *C. coccodes*: puntos negros), judías (e. g. *C. lindemutianum*) y sojas (e. g. *C. truncatum* o *C. gloeosporioides*); *Corticium* spp., e. g. *C. sasakii* (añublo de la vaina) sobre arroz; *Corynespora cassiicola* (manchas en hojas) sobre sojas y ornamentales; *Cicloconium* spp., e. g. *C. oleaginum* sobre árboles de olivo; *Cylindrocarpum* spp. (por ejemplo cancro sobre árboles frutales o declinación de viñas jóvenes, teleomorfos: *Nectria* o *Neonectria* spp.) sobre árboles frutales, viñas (e. g. *C. liriodendri*, teleomorfos: *Neonectria liriodendri*:

20 *Enfermedad del Pie Negro*) y ornamentales; *Dematophora* (teleomorfos: *Rosellinia*) necatrix (roya de raíz y tallo) en sojas; *Diaporthe* spp., e. g. *D. phaseolorum* (ahogamiento) sobre sojas; *Drechslera* (syn. *Helminthosporium*, teleomorph: *Pirenophora*) spp. sobre maíz, cereales, tales como cebada (e. g. *D. teres*, helmintosporosis) y trigo (e. g. *D. tritici-repentis*: mancha de bronceado), arroz y césped; Esca (muerte regresiva, apoplexia) sobre viñas, causado por *Formitiporia* (syn. *Phellinus*) *punctata*, *F. mediterranea*, *Phaeomoniella chlamydospora* (anteriormente *Phaeoacremonium chlamydosporum*), *Phaeoacremonium aleophilum* y/o *Botryosphaeria obtusa*; *Elsinoe* spp. sobre frutas de pepita (*E. piri*), frutos blandos (*E. veneta*: antracnose) y viñas (*E. ampelina*: antracnose); *Entyloma oryzae* (hoja de carbón) sobre arroz; *Epicoccum* spp. (moho negro) sobre trigo; *Erysiphe* spp. (mildiú polvoso) sobre remolachas de azúcar (*E. betae*), vegetales (e. g. *E. pist*), tales como cucúrbitas (e. g. *E. cichoracearum*), repollos, colza (e. g. *E. cruciferarum*); *Eutypa lata* (*Eutypa* cancro o muerte regresiva, anamorph: *Cytosporina lata*, syn. *Libertella blepharis*) sobre árboles frutales, viñas y maderas ornamentales; *Exserohilum* (syn. *Helminthosporium*) spp. sobre maíz (e. g. *E. turcicum*); *Fusarium* (teleomorph: *Gibberella*) spp. (podredumbre de raíz o podredumbre de tallo) sobre diversas plantas tales como *F. graminearum* o *F. culmorum* (podredumbre de raíz, costra o fusariosis de la espiga) sobre cereales (por ejemplo trigo o cebada), *F. oxysporum* sobre tomates, *F. solani* sobre sojas y *F. verticillioides* sobre maíz; *Gaeumannomyces graminis* (toma total) sobre cereales (e. g. Trigo o cebada) sobre maíz;

35 *Gibberella* spp. sobre cereales (e. g. *G. zeae*) y arroz (e. g. *G. fujikuroi*: enfermedad Bakanae); *Glomerella cingulata* sobre viñas, frutas de pepitas y otras plantas y *G. gossypii* sobre algodón; Complejo teñidor de arroz; *Guignardia bidwellii* (podredumbre negra) sobre viñas; *Gymnosporangium* spp. Sobre plantas rosáceas y juníferos, e. g. *G. sabiniae* (roya) sobre peras; *Helminthosporium* spp. (syn. *Drechslera*, teleomorph: *Cochliobolus*) sobre maíz, cereales y arroz; *Hemileia* spp., e. g. *H. vastatrix* (roya de la hoja del café) sobre el café; *Isariopsis clavispora* (syn. *Cladosporium vitis*) sobre viñas; *Macrophomina phaseolina* (syn. *phaseoli*) (podredumbre de raíz y tallo) sobre sojas y algodón; *Microdochium* (syn. *Fusarium*) *nivale* (moho nevoso rosa) sobre cereales (por ejemplo trigo o cebada); *Microsphaera diffusa* (mildiú polvoso) sobre sojas; *Monilinia* spp., e. g. *M. laxa*, *M. fructicola* y *M. fructigena* (floración y destrozo de ramitas, podredumbre parda) sobre frutas de hueso y otras plantas rosáceas; *Mycosphaerella* spp. sobre cereales, plátanos, frutos blandos y nueces, tales como e. g. *M. graminicola* (anamorph: *Septoria tritici*, *Septoria*) sobre trigo o *M. fijiensis* (enfermedad de la Sigatoka negra) sobre plátanos; *Peronospora* spp. (mildiú vellosa) sobre repollos (e. g. *P. brassicae*), colza (e. g. *P. parasitica*), cebollas (e. g. *P. destructor*), tabaco (*P. tabacina*) y sojas (e. g. *P. manshurica*); *Phakopsora pachyrhizi* y *P. meibomiae* (roya de la soja) sobre sojas; *Phialophora* spp. e. g. sobre viñas (e. g. *P. tracheiphila* y *P. tetraspora*) sobre sojas (e. g. *P. gregata*: podredumbre del tallo); *Phoma lingam* (podredumbre de raíz y tallo) sobre la colza y repollos y *P. betae* (ahogamiento por podredumbre de raíz y manchas de hojas) sobre remolachas de azúcar; *Phomopsis* spp. sobre girasoles, viñas (e. g. *P. viticola*: mancha foliar) y sojas (e. g. Podredumbre de tallo: *P. phaseoli*, teleomorph: *Diaporthe phaseolorum*); *Phyoderma maydis* (manchas marrón) sobre maíz; *Phytophthora* spp. (marchitamiento de raíz, hoja, fruto y tallo) sobre diversas plantas, tales como paprika y cucúrbitas (e. g. *P. capsici*), sojas (e. g. *P. megasperma*, syn. *P. sojiae*), patatas y tomates (e. g. *P. infestans*: tizón tardío) y árboles de hoja ancha (e. g. *P. ramorum*: muerte súbita de roble);

55 *Plasmiodiophora brassicae* (hernia de raíz) sobre repollos, colza, rábano y otras plantas; *Plasmopara* spp., e. g. *P. viticola* (mildiú polvoso de vid) sobre viñas y *P. halstedii* sobre girasoles; *Podosphaera* spp. (mildiú polvoso) sobre plantas rosáceas, lúpulo, frutas blandas y de pepita, e. g. *P. leucorricha* sobre manzanas; *Polimyxa* spp., e. g. sobre cereales, tales como cebada y trigo (*P. graminis*) y remolachas de azúcar (*P. betae*) y por lo tanto enfermedades virales transmitidas; *Pseudocercospora herpotrichoides* (mancha ocular, teleomorfo: *Tapesia yallundae*) sobre cereales, por ejemplo trigo o cebada; *Pseudoperonospora* (mildiú vellosa) sobre plantas diversas, e. g. *P. cubensis* sobre cucúrbitas o *P. humili* en lúpulo; *Pseudopezizica tracheiphila* (enfermedad del fuego rojo o quemador de raíz, anamorph: *Phialophora*) sobre viñas; *Puccinia* spp. (royas) sobre plantas diversas, e. g. *P. triticina* (roya marrón o de hoja), *P. striiformis* (roya de bandas o amarilla), *P. hordei* (roya enana), *P. graminis* (roya de tallo o negra) o *P. recondite* (roya marrón o de hoja) sobre cereales, tales como por ejemplo trigo, cebada o centeno, y espárragos (e. g. *P. asparagi*); *Pirenophora* (anamorph: *Drechslera*) *tritici-repentis* (mancha bronceada) sobre trigo o *P. teres*

65

(helmintosporosis) en cebada; *Piricularia* spp., e. g. *P. oryzae* (teleomorph: *Magnaporthe grisea*, añublo del arroz) sobre arroz y *P. grisea* sobre césped y cereales; *Pythium* spp. (ahogamiento) sobre césped, arroz, maíz, trigo, algodón, colza, girasoles, sojas, remolachas de azúcar, vegetales y diversas otras plantas (e. g. *P. ultimum* o *P. aphanidermatum*); *Ramularia* spp., e. g. *R. collo-cygni* (manchas de hoja por *Ramularia*, manchas de hoja fisiológicas) sobre cebada y *R. beticola* sobre remolacha de azúcar; *Rhizoctonia* spp. sobre algodón, arroz, patatas, césped, maíz, colza, patatas, remolachas de azúcar, vegetales y diversas otras plantas, e. g. *R. solani* (podredumbre de raíz y tallo) sobre sojas, *R. solani* (añublo de la vaina) sobre arroz o *R. cerealis* (*Rhizoctonia*, añublo de primavera) sobre trigo o cebada; *Rhizopus stolonifer* (moho negro, podredumbre blanda) sobre fresas, zanahorias, repollos, viñas y tomates; *Rhynchosporium secalis* (escaldadura) sobre cebada, centeno y tritical; *Sarocladium oryzae* y *S. attenuatum* (podredumbre de la vaina) sobre arroz; *Sclerotinia* spp. (podredumbre de tallo o moho blanco) sobre vegetales y cultivos de campo tales como colza, girasoles (e. g. *S. sclerotiorum*) y sojas (e. g. *S. rolfsii* o *S. sclerotiorum*); *Septoria* spp. sobre plantas diversas, e. g. *S. glycines* (mancha marrón) sobre sojas, *S. tritici* (*Septoria blotch*) sobre trigo y *S.* (syn. *Stagonospora*) *nodorum* (*Stagonospora blotch*) sobre cereales; *Ucinula* (syn. *Erysiphe*) *necator* (mildió polvoso, anaformo: *Oidium tuckeri*) sobre viñas; *Setospaeria* spp. (tizón de la hoja) sobre maíz (e. g. *S. turcicum*, syn. *Helminthosporium turcicum*) y césped; *Sphacelotheca* spp. (tizón) sobre maíz, (e. g. *S. reiliana*: tizón de cabez), sorgo y caña de azúcar; *Sphaerotheca fuliginea* (MILDIÚ POLVOSO) sobre cucúrbitas; *Spongospora subterranean* (COSTRA POLVOSA) sobre patatas y enfermedades virales transmitida por las mismas; *Stagonospora* spp. sobre cereales, e. g. *S. nodorum* (mancha de *Stagonospora*, teleomorfo: *Leptosphaeria* [syn. *Phaeosphaeria*] *nodorum*) sobre trigo; *Synchytrium endobioticum* sobre patatas (sarna verrugosa de la patata); *Taphrina* spp., e. g. *T. deformans* (enfermedad de entorchamiento de hoja) sobre peras y *T. pruni* (bolsa de la ciruela) sobre ciruelas; *Thielaviopsis* spp. (podredumbre negra de raíz) sobre tabaco, frutos de pepita, vegetales, sojas y algodón, e. g. *T. basicola* (syn. *Chalara elegans*); *Tilletia* spp. (carbón común o carbón hediondo) sobre cereales, tales como e. g. *T. fritici* (syn. *T. caries*, carbón del trigo) y *T. controversa* (carbón enano) sobre trigo; *Typhula incarnata* (moho nevososo gris) sobre cebada o trigo; *Urocystis* spp., e. g. *U. occulta* (tizón del tallo) sobre centeno; *Uromyces* spp. (roya) sobre vegetales, tales como judías (e. g. *U. appendiculatus*, syn. *U. phaseoli*) y remolachas de azúcar (e. g. *U. betae*); *Ustilago* spp. (tizón suelto) sobre cereales (e. g. *U. nuda* y *U. avenae*), maíz (e. g. *U. Maydistizón del maíz*) y caña de azúcar; *Venturia* spp. (costra) sobre manzanas (e. g. *V. inaequalis*) y peras; y *Verticillium* spp. (marchitamiento) sobre plantas diversas, tales como frutos y ornamentales, viñas, frutas blandas, vegetales y cultivos de campo, por ejemplo *V. dahliae* sobre fresas, colza, patatas y tomates.

30 Insectos en particular que se controlarán incluyen los siguientes:

lepidópteros (*Lepidoptera*), por ejemplo *Agrotis ypsilon*, *Agrotis segetum*, *Alabama argillacea*, *Anticarsia gemmatalis*, *Argyrestia conjugella*, *Autographa gamma*, *Bupalus piniarius*, *Cacoecia murinana*, *Capua reticulana*, *Cheimatobia brunata*, *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*, *Grapholitha molesta*, *Heliothis armigera*, *Heliothis virescens*, *Heliothis zea*, *Hellula undalis*, *Hibernia defoliaria*, *Hyphantria cunea*, *Hyponomeuta malinellus*, *Keiferia lycopersicella*, *Lambdina fiscellaria*, *Laphygma exigua*, *Leucoptera coffeella*, *Leucoptera scitella*, *Lithocolletis blancardella*, *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*, *Platyphenax 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*;

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

60 moscas, mosquitos (*Diptera*), e.g. *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes vexans*, *Anastrepha ludens*, *Anopheles maculipennis*, *Anopheles crucians*, *Anopheles albimanus*, *Anopheles gambiae*, *Anopheles freeborni*, *Anopheles leucosphyrus*, *Anopheles minimus*, *Anopheles quadrimaculatus*, *Calliphora vicina*, *Ceratitis capitata*, *Chrysomya bezziana*, *Chrysomya hominivorax*, *Chrysomya macellaria*, *Chrysops discalis*, *Chrysops silacea*, *Chrysops atlanticus*, *Cochliomyia hominivorax*, *Contarinia sorghicola*, *Cordylobia anthropophaga*, *Culicoides furens*, *Culex pipiens*, *Culex nigripalpus*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex tarsalis*, *Culiseta inornata*, *Culiseta melanura*, *Dacus cucurbitae*, *Dacus*

oleae, *Dasineura brassicae*, *Delia antique*, *Delia coarctata*, *Delia platura*, *Delia radicum*, *Dermatobia hominis*, *Fannia canicularis*, *Geomyza Tripunctata*, *Gasterophilus intestinalis*, *Glossina morsitans*, *Glossina palpalis*, *Glossina fuscipes*, *Glossina tachinoides*, *Haematobia irritans*, *Haplodiplosis equestris*, *Hippelates* spp., *Hylemyia platura*,  
 5 *Hypoderma lineata*, *Leptoconops torrens*, *Liriomyza sativae*, *Liriomyza trifolii*, *Lucilia caprina*, *Lucilia cuprina*, *Lucilia sericata*, *Lycoria pectoralis*, *Mansonina titillanus*, *Mayetiola destructor*, *Musca autumnalis*, *Musca domestica*, *Muscina stabulans*, *Oestrus ovis*, *Opomyza florum*, *Oscinella frit*, *Pegomya hysocyami*, *Phorbia antiqua*, *Phorbia brassicae*,  
 10 *Phorbia coarctata*, *Phlebotomus argentipes*, *Psorophora columbiae*, *Psila rosae*, *Psorophora discolor*, *Prosimulium mixtum*, *Rhagoletis cerasi*, *Rhagoletis pomonella*, *Sarcophaga haemorrhoidalis*, *Sarcophaga* spp., *Simulium vittatum*, *Stomoxys calcitrans*, *Tabanus bovinus*, *Tabanus atratus*, *Tabanus lineola*, y *Tabanus similis*, *Tipula oleracea*, y *Tipula paludosa*;

piojillos (*Thysanoptera*), e.g. *Dicrorthrips corbetti*, *Dicrorthrips* ssp., *Frankliniella fusca*, *Frankliniella occidentalis*, *Frankliniella tritici*, *Scirtothrips citri*, *Thrips oryzae*, *Thrips palmi* y *Thrips tabaci*,

termitas (*Isoptera*), e.g. *Calotermes flavicollis*, *Leucotermes flavipes*, *Heterotermes aureus*, *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes virginicus*, *Reticulitermes lucifugus*, *Reticulitermes santonensis*, *Reticulitermes grassei*, *Termes natalensis*, y *Coptotermes formosanus*;

 15

cucarachas (*Blattaria - Blattodea*), e.g. *Blattella germanica*, *Blattella asahinae*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta japonica*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*, *Periplaneta australasiae*, y *Blatta orientalis*;

chinchas, áfidos, saltamontes, moscas blancas, insectos de escala, cícadas (*Hemiptera*), e.g. *Acrosternum hilare*,  
 20 *Blissus leucopterus*, *Cyrtopeltis notatus*, *Dysdercus cingulatus*, *Dysdercus intermedius*, *Eurygaster integriceps*, *Euschistus impictiventris*, *Leptoglossus phyllopus*, *Lygus lineolaris*, *Lygus pratensis*, *Nezara viridula*, *Piesma quadrata*, *Solubea insularis*, *Thyanta perditor*, *Acyrtosiphon onobrychis*, *Adelges laricis*, *Aphidula nasturtii*, *Aphis fabae*, *Aphis forbesi*, *Aphis pomi*, *Aphis gossypii*, *Aphis grossulariae*, *Aphis schneideri*, *Aphis spiraeicola*, *Aphis sambuci*, *Acyrtosiphon pisum*, *Aulacorthum solani*, *Bemisia argentifolii*, *Brachycaudus cardui*, *Brachycaudus helichrysi*, *Brachycaudus persicae*, *Brachycaudus prunicola*, *Brevicoryne brassicae*, *Capitophorus horni*, *Cerosiphia gossypii*, *Chaetosiphon fragaefolii*, *Cryptomyzus ribis*, *Dreyfusia nordmanniana*, *Dreyfusia piceae*, *Dysaphis radicola*, *Dysaulacorthum pseudosolani*, *Dysaphis plantaginea*, *Dysaphis piri*, *Empoasca fabae*, *Hyalopterus pruni*,  
 25 *Hyperomyzus lactucae*, *Macrosiphum avenae*, *Macrosiphum euphorbiae*, *Macrosiphon rosae*, *Megoura viciae*, *Melanaphis pirarius*, *Metopolophium dirhodum*, *Myzus persicae*, *Myzus ascalonicus*, *Myzus cerasi*, *Myzus varians*, *Nasonovia ribisnigri*, *Nilaparvata lugens*, *Pemphigus bursarius*, *Perkinsiella saccharicida*, *Phorodon humuli*, *Psylla mali*, *Psylla piri*, *Rhopalomyzus ascalonicus*, *Rhopalosiphum maidis*, *Rhopalosiphum padi*, *Rhopalosiphum insertum*,  
 30 *Sappaphis mala*, *Sappaphis mali*, *Schizaphis graminum*, *Schizoneura lanuginosa*, *Sitobion avenae*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Toxoptera aurantiand*, *Viteus vitifolii*, *Cimex lectularius*, *Cimex hemipterus*, *Reduvius senilis*, *Triatoma* spp., y *Arilus critatus*;

hormigas, abejas, avispas, moscas de sierra (*Hymenoptera*), e.g. *Athalia rosae*, *Atta cephalotes*, *Atta capiguara*, *Atta cephalotes*, *Atta laevigata*, *Atta robusta*, *Atta sexdens*, *Atta texana*, *Crematogaster* spp., *Hoplocampa minuta*,  
 35 *Hoplocampa testudinea*, *Lasius niger*, *Monomorium pharaonis*, *Solenopsis geminata*, *Solenopsis invicta*, *Solenopsis richteri*, *Solenopsis xyloni*, *Pogonomyrmex barbatus*, *Pogonomyrmex californicus*, *Pheidole megacephala*, *Dasymutilla occidentalis*, *Bombus* spp., *Vespula squamosa*, *Paravespula vulgaris*, *Paravespula pennsylvanica*, *Paravespula germanica*, *Dolichovespula maculata*, *Vespa crabro*, *Polistes rubiginosa*, *Camponotus floridanus*, y *Linepithema humile*;

 40

grillos, saltamontes, langostas (*Orthoptera*), e.g. *Acheta domestica*, *Gryllotalpa gryllotalpa*, *Locusta migratoria*, *Melanoplus bivittatus*, *Melanoplus femurrubrum*, *Melanoplus mexicanus*, *Melanoplus sanguinipes*, *Melanoplus spretus*, *Nomadacris septemfasciata*, *Schistocerca americana*, *Schistocerca gregaria*, *Dociostaurus maroccanus*,  
 45 *Tachycines asynamoros*, *Oedaleus senegalensis*, *Zonozelus variegatus*, *Hieroglyphus daganensis*, *Kraussaria angulifera*, *Calliptamus italicus*, *Chortoicetes terminifera*, y *Locustana pardalina*;

aracnoides, tales como arácnidos (*Acarina*), por ejemplo de las familias Argasidae, Ixodidae y Sarcoptidae, tal como *Amblyomma americanum*, *Amblyomma variegatum*, *Amblyomma maculatum*, *Argas persicus*, *Boophilus annulatus*, *Boophilus decoloratus*, *Boophilus microplus*, *Dermacentor silvarum*, *Dermacentor andersoni*, *Dermacentor variabilis*, *Hyalomma truncatum*, *Ixodes ricinus*, *Ixodes rubicundus*, *Ixodes scapularis*, *Ixodes holociclus*, *Ixodes pacificus*,  
 50 *Ornithodoros moubata*, *Ornithodoros hermsi*, *Ornithodoros turicata*, *Ornithonyssus bacoti*, *Otobius megnini*, *Dermanyssus gallinae*, *Psoroptes ovis*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Rhipicephalus appendiculatus*, *Rhipicephalus evertsi*, *Sarcoptes scabiei*, y *Eriophyidae* spp. tal como *Aculus schlechtendali*, *Phyllocoptera oleivora* y *Eriophyes sheldoni*; *Tarsonemidae* spp. tal como *Phytonemus pallidus* y *Poliphagotarsonemus latus*; *Tenuipalpidae* spp. tal como *Brevipalpus phoenicis*; *Tetranychidae* spp. tal como *Tetranychus cinnabarinus*, *Tetranychus kanzawai*,  
 55 *Tetranychus pacificus*, *Tetranychus telarius* y *Tetranychus urticae*, *Panonychus ulmi*, *Panonychus citri*, y *Oligonychus pratensis*; Araneida, e.g. *Latrodectus mactans*, y *Loxosceles reclusa*;

pulgas (*Siphonaptera*), e.g. *Ctenocephalides felis*, *Ctenocephalides canis*, *Xenopsylla cheopis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans*, y *Nosopsyllus fasciatus*,

pececillo de plata, insecto del fuego (*Thysanura*), e.g. *Lepisma saccharina* y *Thermobia domestica*,

ciempiés (*Chilopoda*), e.g. *Scutigera coleoptrata*,

5 milípedos (*Diplopoda*), e.g. *Narceus spp.*,

tijeretas (*Dermaptera*), e.g. *forficula auricularia*,

Piojos (*Phthiraptera*), e.g. *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Pthirus pubis*, *Haematopinus eurysternus*, *Haematopinus suis*, *Linognathus vituli*, *Bovicola bovis*, *Menopon gallinae*, *Menacanthus stramineus* y *Solenopotes capillatus*.

10 Collembola (springtails), e.g. *Onychiurus ssp.*.

Las composiciones de la presente invención son adecuadas también para controlar Nematodos: nematodos parásitos de plantas tales como nematodos de los nódulos radiculares, *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 glycinis*, *Heterodera schachtii*, *Heterodera trifolii*, y otras especies de Heterodera; nematodos carcomedores de semillas, especies de Anguina; nematodos de tallos y foliares, especies de Aphelenchoides; nematodos de aguijón, *Belonolaimus longicaudatus* y otras especies de Belonolaimus; nematodos del pino, *Bursaphelenchus xylophilus* y otras especies de Bursaphelenchus; nematodos de anillo, especies de Criconema, especies de Criconemella, especies de Criconemoides, especies de Mesocriconema; nematodos de tallos y bulbos, *Ditylenchus destructor*, *Ditylenchus dipsaci* y otras especies de Ditylenchus; nematodos de punzón, especies de Dolichodorus; nematodos espirales, *Heliocotylenchus multicinctus* y otras especies de Helicotylenchus; nematodos de vaina y vainoides, especies de Hemicicliophora y especies de Hemicriconemoides; especies de Hirshmanniella; nematodos de Lance, especies de Hoploaimus; nematodos falsos de nódulo radicular, especies de Nacobbus; nematodos de aguja, *Longidorus elongatus* y otras especies de Longidorus; nematodos de Lesiones, *Pratylenchus neglectus*, *Pratylenchus penetrans*, *Pratylenchus curvatus*, *Pratylenchus goodeyi* y otras especies de Pratylenchus; nematodos excavadores, *Radopholus similis* y otras especies de Radopholus; nematodos Reniformes, *Rotylenchus robustus* y otras especies de Rotylenchus; especies de Scutellonema; nematodos de raíces achaparrados, *Trichodorus primitivus* y otras especies de Trichodorus, especies de Paratrichodorus; nematodos atrofiados, *Tylenchorhynchus claytoni*, *Tylenchorhynchus dubius* y otras especies de Tylenchorhynchus; nematodos Cítricos, especies de Tylenchulus; nematodos de daga, especies de Xifinema; y otras especies de nematodos parásitos de las plantas.

Las composiciones de la presente invención también son útiles para controlar arácnidos (Aracnoidea), tales como ácaros (*Acarina*), por ejemplo las familias *Argasidae*, *Ixodidae* y *Sarcoptidae*, tal como *Amblyomma americanum*, *Amblyomma variegatum*, *Argas persicus*, *Boophilus annulatus*, *Boophilus decoloratus*, *Boophilus microplus*, *Dermacentor silvarum*, *Hyalomma truncatum*, *Ixodes ricinus*, *Ixodes rubicundus*, *Ornithodoros moubata*, *Otobius megnini*, *Dermanyssus gallinae*, *Psoroptes ovis*, *Rhipicephalus appendiculatus*, *Rhipicephalus evertsi*, *Sarcoptes scabiei*, y Eriophyidae spp. tal como *Aculus schlechtendali*, *Phyllocoptera oleivora* y *Eriophyes sheldoni*; Tarsonemidae spp. tal como *Phytonemus pallidus* y *Poliphagotarsonemus latus*; Tenuipalpidae spp. tal como *Brevipalpus phoenicis*; Tetranychidae spp. tal como *Tetranychus cinnabarinus*, *Tetranychus kanzawai*, *Tetranychus pacificus*, *Tetranychus telarius* y *Tetranychus urticae*, *Panonychus ulmi*, *Panonychus citri*, y *oligonychus pratensis*.

40 La presente invención también provee una semilla que ha sido tratada por el método descrito aquí. También provee una semilla obtenible por el método descrito aquí.

Adicionalmente, la presente invención también provee una semilla que ha sido tratada con la composición para tratamiento de semillas descrita aquí, y en particular que es recubierta con la composición o la contiene. También provee una semilla obtenible usando la composición descrita aquí.

45 De acuerdo con una realización particular, las semillas tratadas con la composición de la presente invención tienen una carga de ingredientes activos de 0.1 a 500 g, preferiblemente de 0.5 a 200 g, y en particular de 0.75 a 100 g, por 100 quilogramos de semilla.

De acuerdo con una realización particular adicional, las semillas tratadas con la composición de la presente invención tienen una carga del polímero hiperramificado de 1 a 1000 g, preferiblemente 2 a 500 g y en particular 5 a 250 g por 100 quilogramos de semilla.

50 El término "recubierto con y/o contiene" significa aquí que los ingredientes activos están en la mayor parte de la superficie de la semilla en el momento de la aplicación aunque una parte mayor o menor de los ingredientes activos

pueden penetrar dentro de la semilla, dependiendo del método de aplicación. Cuando la dicha semilla es replantada, puede absorber los ingredientes activos.

De acuerdo con una realización, tal semilla que comprende los ingredientes activos tiene un recubrimiento, en donde el recubrimiento comprende los ingredientes activos. De acuerdo con una realización adicional, tal semilla que comprende los ingredientes activos es una semilla cuya parte germinal y/o envoltura, corteza, vaina y/o integumento naturales comprenden los ingredientes activos. También los ingredientes activos pueden estar presentes tanto en el recubrimiento como en la parte germinable y/o envoltura, corteza, vaina y/o integumento naturales de la planta.

Preferiblemente, tales semillas comprenden una cantidad efectiva de los ingredientes activos. De acuerdo con lo anterior, las semillas se recubren, impregnan o recubren e impregnan de tal manera que el daño por la plaga durante la germinación y emergencia se reduce.

Las semillas tratadas con la composición de la presente invención también pueden ser envueltas con una película de sobrecubrimiento para proteger el recubrimiento que contiene los ingredientes activos. Tales sobrerrecubrimientos son conocidos en la técnica y pueden ser aplicados utilizando técnicas convencionales de lecho fluidizado y de recubrimiento con película por tabor.

Las semillas de la presente invención pueden ser utilizadas para la propagación de plantas. Las semillas pueden ser almacenadas, manipuladas, plantadas/sembradas y con laboreo.

En el contexto de la presente invención, los radicales hidrocarburo alifáticos incluyen en particular radicales alquilo, alquilenilo, alquenilo y cicloalquilo. Los radicales hidrocarburo aromáticos incluyen en particular radicales arilo y arilenilo. Los radicales hidrocarburo aralifáticos incluyen en particular radicales aralquilo.

La expresión "alquilo" comprende grupos alquilo de cadena recta y ramificada. Grupos alquilo de cadena corta adecuados son, por ejemplo, grupos de cadena recta o ramificada C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> alquilo, preferiblemente C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquilo y en particular preferiblemente grupos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilo. Estos incluyen en particular metilo, etilo, propilo, isopropil, n-butil, 2-butil, sec-butil, tert-butil, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutil, 3-metilbutil, 1,2-dimetilpropil, 1,1-dimetilpropil, 2,2-dimetilpropil, 1-etilpropil, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,2-dimetilbutil, 1,3-dimetilbutil, 2,3-dimetilbutil, 1,1-dimetilbutil, 2,2-dimetilbutil, 3,3-dimetilbutil, 1,1,2-trimetilpropil, 1,2,2-trimetilpropil, 1-etilbutil, 2-etilbutil, 1-etil-2-metilpropil, n-heptilo, 2-heptilo, 3-heptilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutil, octilo, y similares. Grupos alquilo adecuados de cadena larga C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> son grupos alquilo o alquenilo de cadena recta o ramificada. En relación con esto, son preferiblemente residuos alquilo principalmente lineales, tales como los que están presentes también en ácidos grasos y alcoholes grasos naturales y sintéticos, y también oxo alcoholes, los cuales, si es apropiado, pueden ser adicionalmente mono-, di- o poliinsaturados. Incluyen por ejemplo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo, n-heptadecilo, n-octadecilo, n-nonadecilo, y similares.

La expresión "alquilenilo" dentro del significado de la presente invención representa grupos alcanodiilo de cadena recta o ramificada con 1 a 7 átomos de carbono (cadena corta), por ejemplo, metileno, 1,2-etileno, 1,3-propileno y similares, o con 8 a 40 átomos de carbono (cadena larga).

Alquenilo representa preferiblemente grupos alquenilo de cadena recta y ramificada que tienen de 2 a 40 átomos de carbono, los cuales pueden ser monoinsaturados, diinsaturados o poliinsaturados. Son preferiblemente grupos alquenilo C<sub>9</sub>-C<sub>35</sub>, en particular C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> y especialmente C<sub>12</sub>-C<sub>26</sub>. Incluyen en particular octenilo, nonenilo, decenilo, undecenilo, dodecenilo, tridecenilo, tetradecenilo, pentadecenilo, hexadecenilo, heptadecenilo, octadecenilo, nonadecenilo, linolilo, linoleilo, eleostearilo, y similares, y en particular oleilo (9-octadecenil).

Cicloalquilo representa preferiblemente radicales cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, por ejemplo ciclopropilo, ciclobutil, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; se da preferencia a ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo. Se prefieren usualmente C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>cicloalquilo, tales como ciclopentilo, ciclohexilo, ciclopentilo o ciclooctilo.

Arilo comprende grupos arilo no sustituidos y sustituidos que tienen usualmente de 6 a 14 átomos de carbono y preferiblemente representan fenilo, toluilo, xililo, mesitilo, naftilo, fluorenilo, antracenoilo, fenantrenilo, naftacenoilo y en particular fenilo, toluilo, xililo o mesitilo.

Aralquilo comprende grupos arilo no sustituidos y sustituidos que tienen usualmente de 6 a 14 átomos de carbono enlazados a alquilenilo que tiene usualmente de 1 a 7 átomos de carbono.

Ejemplos

La invención será ilustrada mediante los siguientes ejemplos, los cuales no deben ser considerados como limitantes de la invención.

**Ejemplos de referencia: Preparación de polímeros hiperramificados****Ejemplo de Referencia 1:**

Policarbonato hiperramificado a partir de dietilo carbonato y polioxietilen triol, con un número de OH de 265 mg KOH/g.

- 5 En un matraz de 6 Litros, equipado con agitador, termómetro interno y condensador de reflujo, se hace reaccionar dietilo carbonato (1183 g, 10.0 moles) con un triol (2700 g, 10.0 moles, todavía preparado por etoxilación de trimetilolpropano con 3 unidades de óxido de etileno) a 145°C y presión normal bajo atmósfera de nitrógeno en presencia de carbonato de potasio (0.4 g). El etanol se forma constantemente durante la reacción como subproducto de la condensación, haciendo disminuir así el punto de ebullición hasta aproximadamente 100°C al cabo de 5 horas.
- 10 Después de que la temperatura de ebullición permanece constante, se sustituye el condensador para reflujo por una unidad de destilación, que comprende una columna empacada de 20 centímetros, un enfriador dirigido hacia abajo y un receptor, y el etanol formado durante la reacción se destila de manera continua. Después de que se han eliminado aproximadamente 810 g de etanol (global), correspondientes a una conversión de aproximadamente 88% con base en etanol, la mezcla de reacción se enfría hasta 100°C y se agita con ácido fosfórico al 85% hasta un valor de pH < 7 para neutralizar el carbonato de potasio. La mezcla se agita a 140°C durante 1 hora. Luego el aparato de reacción se equipa con un tubo de entrada de gas y la mezcla se limpia con nitrógeno a 180°C durante 3 horas. De esta manera se retiran el etanol residual adicional o compuestos de bajo peso molecular (aproximadamente 10 g en total).

- 20 Subsecuentemente, el producto fue enfriado y analizado. Se encontró que el número de OH es 265 mg KOH/g. Las masas moleculares, determinadas por GPC (eluyente = DMAC, calibración = PMMA): Mn = 2150 g/mol, Mw = 7400 g/mol. Una solución al 10% en peso del producto en agua tiene una viscosidad de 13 mPas, según se determina en un instrumento TA CSL 500 Carri Med Rheometer con un sistema de cono-placa a una velocidad de desgarramiento de 100 1/s.

**Ejemplo de referencia 2:**

- 25 Poliéster hiperramificado a partir de anhídrido de ácido alquenilo succínico (Pentazine 8) y polioxietilen triol, que tiene un número de OH de 70 mg KOH/g y un número de ácido de 28 mg KOH/g.

- 30 698 g (2 moles) de un anhídrido de ácido C<sub>18</sub>-alquensuccínico (Pentazine 8, Trigon Chemie GmbH) con una masa molecular de 349 g/mol, 1340 g (2.0 moles) de un polieterol basado en trimetilolpropano, injertado estadísticamente con 12 unidades de óxido de etileno, y 0.1 g de dibutilestano dilaureato fueron pesados en un matraz de vidrio de 4 L, equipado con agitador, termómetro interno, un enfriador dirigido hacia abajo con un conector tubular de vacío, y se calentó lentamente a 180°C bajo agitación. Se aplicó vacío de manera continua y la presión interna del aparato se redujo hasta 40 mbar. Debido a las burbujas de gas formadas la mezcla espumó ligeramente. La mezcla de reacción fue agitada a 180°C durante 4 horas. a 40 mbar y durante 2 horas adicionales a 180°C a 20 mbar mientras que el agua formada durante la reacción fue destilada continuamente.

- 35 El descenso en el número de ácido fue verificado periódicamente hasta que se encontró un valor por debajo de 30 mg KOH/g. Subsecuentemente, el producto fue enfriado y analizado.

- 40 Se encontró que el número de OH es 70 mg de KOH/g, el número de ácido fue 28 mg de KOH/g. Las masas moleculares determinadas por GPC (eluyente = DMAC, calibración = PMMA): Mn = 3400 g/mol, Mw = 21000 g/mol. Una solución al 10% en peso del producto en agua tiene una viscosidad de 216 mPas, determinada sobre un instrumento TA CSL 500 Carri Med Rheometer con un sistema de cono-placa a una velocidad de desgarramiento de 100 1/s.

**Ejemplo de Referencia 3:**

Policarbonato hiperramificado a partir de dietilcarbonato y polioxietilen triol, con un número de OH de 150 mg de KOH/g.

- 45 En un matraz de 6 Litros, equipado con agitador, termómetro interno y condensador para reflujo, se hizo reaccionar dietilo carbonato (590.7 g, 5.0 moles) con un polioxietilen triol (3350 g, 5.0 moles; preparado por etoxilación de trimetilolpropano con 12 unidades de óxido de etileno) a 145°C a presión normal bajo atmósfera de nitrógeno en presencia de carbonato de potasio (0.5 g). El etanol fue formado constantemente durante la reacción como subproducto de la condensación, disminuyendo así el punto de ebullición hasta aproximadamente 120°C durante 6 horas.
- 50 Después de que la temperatura de ebullición permaneció constante, el condensador para reflujo fue sustituido por una unidad de destilación, que comprendía una columna empacada de 20 cm, un enfriador dirigido hacia abajo y un receptor, y se destiló el etanol formado durante la reacción de manera continua. Después de haber retirado aproximadamente 405 g de etanol (global), correspondiente a una conversión de aproximadamente 88% con base en etanol, la mezcla de reacción fue enfriada a 100°C y ajustada con ácido fosfórico al 85% (aproximadamente 1.2

g) hasta un valor de pH <7 para neutralizar el carbonato de potasio. La mezcla fue agitada a 140°C durante 1 hora. Luego el aparato de reacción fue equipado con un tubo de entrada de gas y la mezcla fue lavada con nitrógeno a 180°C durante 3 horas. De esta forma, se retiraron etanol residual o compuestos de bajo peso molecular (aproximadamente 10 g en total).

- 5 Subsecuentemente, el producto fue enfriado y analizado. Se encontró que el número de OH es de 150 mg de KOH/g. Las masas moleculares determinadas por GPC (eluyente = DMAC, calibración = PMMA): Mn = 2750 g/mol, Mw = 5700 g/mol. Una solución al 10% en peso del producto en agua tiene una viscosidad de 2 mPas, según se determina en un instrumento TA CSL 500 Carri Med Rheometer con un sistema de cono-placa a una velocidad de desgarramiento de 100 1/s.

#### 10 Ejemplos 1 a 3: Composiciones para tratamiento de semillas

Se prepararon suspensiones para tratamiento listas para el uso mezclando todos los ingredientes como se indicó.

	1	2	3	Control
REGENT 500 FS	40g	40g	40g	40g
Polímero de Ejemplo de referencia 1	10g			
Polímero de Ejemplo de referencia 2		10g		
Polímero de Ejemplo de referencia 3			10g	
AGUA	50g	50g	50g	60g
Pérdida de ingrediente activo	16	19	18	41
Capacidad de flujo	24,0	23	19,5	20,5

El REGENT 500 FS es un producto comercial para tratamiento de semillas de BASF que contiene 500 g/L del insecticida fipronilo.

- 15 Los experimentos para tratamiento de semillas fueron llevados a cabo con las suspensiones aplicando 10 g de suspensión a 2 kg de maíz no tratado en un dispositivo para tratamiento de lotes mini-Rotostat de SATEC. La capacidad de flujo del maíz tratado fue determinada como el tiempo requerido para que 2 kg de maíz fluyen a través de un embudo de metal con vibración con las siguientes dimensiones: 290 mm (diámetro), 30 mm (salida), 290 mm (longitud).
- 20 La adhesión a la semilla fue determinada 24 horas después del tratamiento desgarrando la semilla tratada durante 30 segundos en un tratamiento a un "maniquí" en el mismo Rotostat y determinando la carga con fipronilo antes y después del desgarramiento. La pérdida de ingrediente activo se determina como la diferencia entre estos dos valores.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para tratar semillas, que comprende aplicar a un lote de semillas una cantidad efectiva de una composición para tratamiento de semillas que comprende un ingrediente activo y un polímero hiperramificado, en donde la semilla es semilla de maíz, trigo, cebada, avena, centeno, espelta, vegetales, soja o colza.
- 5 2. El método de la reivindicación 1, en donde las semillas están sustancialmente secas antes de que se aplique la cantidad efectiva de la composición.
3. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde la semilla es semilla de maíz.
4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el polímero hiperramificado tiene un grado de ramificación (DB) de 20 a 99%.
- 10 5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el polímero hiperramificado tiene un peso molecular promedio de peso de más de 1000 g/mol.
6. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el polímero hiperramificado tiene una temperatura de transición vítrea de -80°C a 50°C.
- 15 7. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la viscosidad de una solución al 10% en peso de polímero hiperramificado en agua es inferior a 1000 mPas.
8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el polímero hiperramificado se selecciona de policarbonatos hiperramificados, poliésteres hiperramificados, poliéteres hiperramificados, poliestercarbonatos hiperramificados, polietercarbonatos hiperramificados, polieterésteres hiperramificados, polieterestercarbonatos hiperramificados, poliuretanos hiperramificados, poliureas hiperramificadas, poliamidas hiperramificadas, poliaminas hiperramificadas, poliureauretanos hiperramificados, poliesteramidas hiperramificadas, poliesteraminas hiperramificadas y polieteraminas hiperramificadas.
- 20 9. Semilla recubierta con una composición tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la semilla es semilla de maíz, trigo, cebada, avena, centeno, espelta, vegetales, soja o colza.
10. La semilla de la reivindicación 9, en donde la semilla es semilla de maíz.
- 25 11. El uso de un polímero hiperramificado como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 como agente de recubrimiento para semillas, en donde la semilla es semilla de maíz, trigo, cebada, avena, centeno, espelta, vegetales, soja o colza.
12. El uso de la reivindicación 11, en donde la semilla es semilla de maíz.