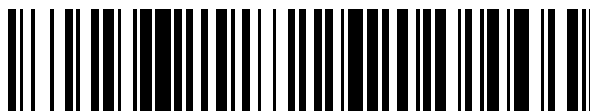


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 012**

51 Int. Cl.:

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 220/38 (2006.01)

A01N 25/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.04.2006 E 11162363 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2013 EP 2363421**

54 Título: **Copolímeros CP para la producción de preparaciones que contienen por lo menos un fungicida de conazol**

30 Prioridad:

18.04.2005 DE 102005017800

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

18.12.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KOLTZENBURG, SEBASTIAN;
DOMBO, PETER;
OETTER, GÜNTER;
KRÜGER, CHRISTIAN;
SCHROF, WOLFGANG y
BRATZ, MATTHIAS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 435 012 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

Copolímeros CP para la producción de preparaciones que contienen por lo menos un fungicida de conazol

La invención se refiere a copolímeros CP para la producción de preparaciones, en particular preparaciones para la producción de plantas que contienen por lo menos un fungicida de conazol, en particular epoxiconazol, y por lo menos otro principio activo.

Para el empleo en protección de plantas y materiales, es deseable formular principios activos fungicidas en forma de preparaciones que se diluyen fácilmente con agua a la baja concentración deseada para la aplicación. Aparte de los concentrados en emulsión que contienen solvente (denominados EC's), en los cuales el principio activo está presente suspendido o disuelto junto con sustancias superficialmente activas en aceite o un solvente orgánico por regla general no miscible con agua, son de mencionar los concentrados en suspensión (denominados SC's) en los cuales el principio activo está presente en forma de una suspensión finamente dividida junto con sustancias superficialmente activas. Aparte de ello se conocen polvos que pueden dispersarse en agua (WP) y suspenso-emulsiones (SE's), las cuales exhiben por lo menos una primera fase sólida del principio activo y por lo menos otra fase orgánica líquida, la cual está presente emulsificada/suspendida en una fase acuosa.

Los EC's tienen como principal desventaja que ellos contienen grandes cantidades de solvente orgánico, lo cual eleva por un lado los costos de producción y adicionalmente implica riesgos en el almacenamiento y manipulación. Por otro lado, a diferencia de los EC's, los concentrados en suspensión contienen sólo pequeñas cantidades de sustancias orgánicas volátiles, sin embargo tienen la desventaja de una baja estabilidad al almacenamiento, en particular entonces cuando los principios activos tienden a la cristalización, como en el caso del epoxiconazol. Por otro lado, aparte de un contenido no tan despreciable de solventes orgánicos volátiles inflamables, las suspenso-emulsiones tienen la desventaja de que estos sistemas complejos de varias fases son inestables termodinámicamente, de modo que por un lado la estabilidad al almacenamiento frecuentemente no es satisfactoria y en la dilución con agua de manera no controlada se presenta o bien puede presentarse una floculación y formación de precipitado de componentes orgánicos.

Otra evidente desventaja de preparaciones convencionales de principios activos que pueden ser diluidas con agua como SC, EC y SE es que las partículas de principio activo o bien gotitas de principio activo suspendidas o bien emulsificadas en la fase acuosa, después de la dilución con agua de la preparación exhiben un tamaño de partícula comparativamente grande, que por regla general es de varios μm . Sin embargo, es deseable que después de la dilución de la formulación con agua hasta la concentración deseada para la aplicación, en la preparación acuosa obtenida esté presente en forma tan finamente dividida como sea posible, para garantizar por un lado una distribución homogénea en la formulación y con ello una mejor facilidad para ser manipulada y ser dosificada y simultáneamente para aumentar la biodisponibilidad del principio activo en la formulación. En ello son deseables formulaciones en las cuales la fase heterogénea exhiba tamaños promedio de partícula inferiores a 500 nm.

Los fungicidas de conazol son principios activos orgánicos con un grupo imidazol o triazol, cuyo efecto fungicida como se sabe consiste en la inhibición de la biosíntesis de ergosterol y los cuales son efectivos por ello contra una serie de hongos que deterioran las plantas, de los grupos de ascomicetos, basidiomicetos y deuteromicetos. Epoxiconazol (nombre común rel- 1- [[(2R, 3S)- 3- (2- clorofenil)- 2- (4- fluorfenil)- oxiranil] metil]- 1H- 1, 2, 4- triazol) es por ejemplo un nuevo principio activo del grupo de los fungicidas de azol.

Para ampliar su espectro de eficacia y para elevar su efecto fungicida, los fungicidas de conazol se formulan frecuentemente junto con otros principios activos. Con esto, pueden surgir problemas, en particular cuando el otro principio activo exhibe sólo una baja solubilidad en agua.

La WO 03/055944 describe el empleo de copolímeros a base de ácido acrilamidometilpropanosulfónico (AMPS) como inhibidor de cristalización en concentrados de suspensión acuosa para la protección de plantas.

A partir de la antigua patente de inscripción PCT/EP 04/011797 se conocen formulaciones de principio activo que contienen por lo menos un principio activo y por lo menos un copolímero aleatorio, el cual es obtenible mediante polimerización por radicales libres de ácidos sulfónicos olefinicamente insaturados con ésteres o amidas del ácido acrílico o del ácido metacrílico.

De allí que la invención basa su objetivo en poner a disposición copolímeros CP para preparaciones de fungicidas de conazol y en particular del epoxiconazol, que pueden dispersarse en agua o se diluyen con agua fácilmente, sin que ocurran separaciones indeseadas. Las preparaciones deberían contener cantidades tan pequeñas como fuera posible de solventes orgánicos y además garantizar en la dilución una fina distribución del principio activo en la fase acuosa. Además es deseable una alta estabilidad al almacenamiento.

Este objetivo es logrado mediante copolímeros CP que están contruidos de monómeros M etilénicamente insaturados, donde los monómeros M que constituyen los copolímeros CP incluyen

- α) 5 a 60 % en peso, referido a la cantidad total de los monómeros M, de por lo menos un monómero M1 monoetilénicamente insaturado, el cual exhibe por lo menos un grupo ácido sulfónico,
- 5 β3) 20 a 90% en peso, referido a la cantidad total de los monómeros M, de por lo menos un monómero M2a (1) monoetilénicamente insaturado, el cual a 20°C exhibe una solubilidad en agua en el rango de 1 a < 50 g/l, elegido de entre los ésteres del ácido acrílico con alcoholes C₂-C₄ y los ésteres del ácido metacrílico con alcoholes C₁-C₄, y
- 10 β4) 5 a 60% en peso, referido al peso total de los monómeros M, de por lo menos un segundo monómero M2a
- (2), el cual a 20°C exhibe una solubilidad en agua inferior a 1 g/l y que son elegidos de entre alquilacrilatos C₈-C₁₈ y alquilmetacrilatos C₈-C₁₈.

Estos copolímeros CP se emplean para la producción de preparaciones de principio activo, que contienen

- a) por lo menos un principio activo fungicida del grupo de los conazoles (principio activo 1) y
- 15 b) por lo menos otro principio activo para la protección de vegetales (principio activo 2), el cual en agua a 20°C exhibe una solubilidad por debajo de 20 g/l, en una relación de cantidades de principio activo 1 a principio activo 2 en el rango de 10:1 a 1:10.

Las preparaciones producidas a base de los copolímeros CP acordes con la invención son adecuados de manera ventajosa para estabilizar en la fase acuosa mezclas de por lo menos un fungicida de conazol, en particular epoxiconazol, y el principio activo 2, sin que se requiera para ello solvente orgánico. A diferencia de las suspensiones emulsiones descritas en el estado de la técnica, en la dilución de las preparaciones con agua se obtienen formulaciones acuosas en las cuales epoxiconazol y el por lo menos otro principio activo 2 están presentes de manera extrema finamente dividida hasta la forma disperso molecular en la fase acuosa continua. Se supone que en la fase acuosa los principios activos forman agregados con los copolímeros CP. Por regla general, estos agregados exhiben tamaños promedio de partícula por debajo de 500 nm, en particular por debajo de 400 nm, especialmente por debajo de 300 nm y de modo muy particular por debajo de 200 nm. En la dilución de la preparación no se presentan o lo hacen sólo en muy baja medida no homogeneidades e inestabilidades como resultado de coagulación, cristalización, floculación o sedimentación. Además, presumiblemente debido, a la extraordinariamente fina distribución de los principios activos en la forma acuosa de aplicación, de modo correspondiente con el muy bajo diámetro de partícula aparente de los agregados de principio activo, se eleva la actividad de los principios activos en comparación con formulaciones convencionales de fungicidas de azol y en particular del epoxiconazol.

Los tamaños de partícula aquí indicados son tamaños de partícula promedio ponderado, como pueden ser determinados mediante dispersión dinámica de luz. Los métodos para ello son familiares para los expertos, por ejemplo de H. Wiese en D. Distler, Wässrige Polymerdispersionen, Wiley-VCH 1999, capítulo 4.2.1, pp. 40 y siguientes y la literatura allí citada así como H. Auweter, D. Horn, J. Colloid Interf. Sci. 105 (1985) 399, D. Lilge, D. Horn, Colloid Polym. Sci. 269 (1991) 704 o H. Wiese, D. Horn, J. Chem. Phys. 94 (1991) 6429.

Las preparaciones contienen como principio activo 1 por lo menos un fungicida de conazol (ver http://www.hclrss.demon.co.uk/class_fungicides.html). Entre los fungicidas de conazol se cuentan de manera notoria determinados compuestos de imidazol como climbazol, clotrimazol, imazalil, oxpoconazol, procloroaz, y triflumizol, así como determinados compuestos de triazol como azaconazol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, difenoconazole, diniconazol, epoxiconazol, etaconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, furconazol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanil, penconazol, propiconazol, protioconazol, quinconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triticonazol, triadimefon, triadimenol y uniconazol. En particular, el principio activo 1 es uno de los compuestos mencionados previamente de triazol, en particular ciproconazol, epoxiconazol, fluquinconazol, hexaconazol, metconazol, penconazol, propiconazol, protioconazol, tebuconazol y triticonazol. En una forma de operar particularmente preferida el principio activo 1 es epoxiconazol. En otra forma particularmente preferida de operar, el principio activo 1 es metconazol.

Además, las preparaciones de principio activo contienen por lo menos uno, por ejemplo 1 o 2 otros principios activos 2, que a 20°C exhiben una solubilidad en agua por debajo de 20 g/l, en particular por debajo de 10 g/l y especialmente por debajo de 5 g/l. Los principios activos 2 son en particular principios activos fungicidas. Básicamente pueden ser sin embargo también fungicida de diferentes principios activos, por ejemplo un insecticida, acaricida, herbicida, nematocida o un regulador de crecimiento. Es esencial que el principio activo y el principio activo

2 sean diferentes uno de otro, por lo menos uno de los principios activos sea un fungicida de conazol y el otro principio activo exhiba una solubilidad en agua a 20 °C por debajo de 20 g/l. Los principios activos 2 adecuados son conocidos por los expertos, ver por ejemplo <http://www.hclrss.demon.co.uk/index.html>.

5 En una forma preferida de operar de la invención el principio activo 2 exhibe un punto de fusión por debajo de 70°C (a presión normal).

Son ejemplos de principios activos 2 preferidos de acuerdo con la invención por ejemplo

- fungicidas de estrobilurina como Azoxistrobin Dimoxistrobin Fluoxastrobin, Kresoxim-Metil, Metominostrobin, Orystastrobin, Picoxistrobin, Piractostrobin y Trifloxistrobin, en particular Piraclostrobin,

10 - Morfolinfungicidas como Aldamorph, Benzamorph, Carbamorph, Dodemorph, Dimetomorph, Fenpropimorph, Fenpropidin, Flumorph y Tridemorph,

- Clorothalonil,

- Boscalid,

- fungicidas no clasificados que son elegidos de entre Spiroxamin y Metrafenone,

15 - así como los fungicidas arriba mencionados de conazol, los cuales son diferentes de los principios activos 1 presentes en la mezcla, en particular procloroaz, ciproconazol, fluquinconazol, hexaconazol, metconazol, penconazol, propiconazol, protioconazol, tebuconazol y triticonazol y especialmente metconazol, fluquinconazol y protioconazol.

20 En una forma particularmente preferida de operar, el principio activo 2 es piraclostrobin. En otra forma particularmente preferida de operar el principio activo 2 es uno de los fungicidas de conazol previamente mencionados, en particular procloroaz, ciproconazol, fluquinconazol, hexaconazol, metconazol, penconazol, propiconazol, protioconazol, tebuconazol y triticonazol y especialmente metconazol, fluquinconazol y protioconazol.

25 En especial, los principios activos 1 y 2 son una combinación de epoxiconazol como principio activo 1 con por lo menos una estrobilurina, en particular piraclostrobina, y dado el caso otro principio activo, por ejemplo fenpropidina como principio(s) activo(s) 2 o una combinación de epoxiconazol como principio activo 1 con por lo menos otro fungicida de conazol diferente de epoxiconazol como principio activo 2, en particular con un fungicida de conazol, el cual es elegido de entre procloroaz, ciproconazol, fluquinconazol, hexaconazol, metconazol, penconazol, propiconazol, protioconazol, tebuconazol y triticonazol y en especial metconazol, fluquinconazol y protioconazol.

30 Otra forma preferida de operar se refiere a preparaciones que como principio activo 1 contienen metconazol y como principio activo 2 contienen una estrobilurina, en particular piraclostrobina.

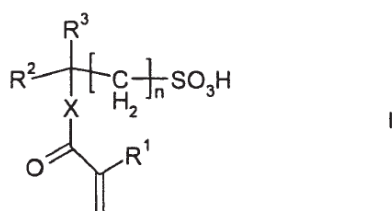
En las preparaciones, la relación de cantidades de fungicida de conazol al por lo menos otro principio activo 2 está preferiblemente en el rango de 1:8 a 8:1, en particular en el rango de 5:1 a 1:5 y especialmente en el rango de 1:3 a 3:1.

35 Las preparaciones contienen por lo menos un copolímero CP, el cual provoca una estabilización del principio activo en la fase acuosa. Por regla general las preparaciones contienen el copolímero CP en una cantidad de 0,1 a 10 partes en peso, en particular 0,5 a 8 partes en peso, especialmente 1 a 5 partes en peso, referidas a 1 parte en peso del principio activo total, es decir la cantidad total de principio activo 1 y principio activo 2 (correspondiente a 10 a 1000 % en peso, referido a la cantidad total de principio activo 1 y principio activo 2).

40 Los copolímeros CP son por regla general los denominados copolímeros aleatorios, es decir los monómeros M1, M2a(1) y M2a(2) están distribuidos de manera aleatoria a lo largo de la cadena de polímero. Básicamente son adecuados también copolímeros CP alternantes así como copolímeros de bloque CP.

45 Como monómeros M1 entran en ello en consideración básicamente todos los monómeros monoetilénicamente insaturados, que exhiben por lo menos un grupo ácido sulfónico. Los monómeros M1 pueden estar presentes tanto en su forma ácida como también en su forma de sal. Las partes en peso indicadas se refieren en ello a la forma ácida.

Son ejemplos de monómeros M1 ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metililsulfónico así como los monómeros definidos por la siguiente fórmula general I y las sales de los monómeros 1 previamente mencionados.



En la fórmula I:

n es 0, 1, 2 o 3, en particular 1 o 2;

X es O o NR⁵;

5 R¹ es hidrógeno o metilo;

R², R³ son independientemente uno de otro hidrógeno o alquilo C₁-C₄, en particular hidrógeno o metilo y

R⁵ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄, en particular hidrógeno.

10 Son ejemplos de monómeros M1 de la fórmula general I ácido 2- acrilamido- 2- metilpropanosulfónico, ácido 2- metacrilamido- 2- metilpropanosulfónico, ácido 2- acrilamidoetanosulfónico, ácido 2- metacrilamidoetanosulfónico, ácido 2- acriloxietanosulfónico, ácido 2- metacriloxietanosulfónico, ácido 3- acriloxipropanosulfónico y ácido 2- metacriloxipropanosulfónico.

15 En tanto los monómeros M1 estén presentes en su forma de sal, exhiben como ion contrario un correspondiente catión. Son ejemplos de cationes adecuados los cationes de metales alcalinos como Na⁺ o K⁺, iones de metales alcalinotérreos como el Ca²⁺ y Mg²⁺ además iones amonio como NH₄⁺, cationes tetraalquilamonio como tetrametilamonio, tetraetilamonio y tetrabutilamonio, además aminas primarias, secundarias y terciarias protonadas, en particular aquellas que portan 1, 2 o 3 radicales elegidos de entre grupos alquilo C₁-C₂₀ y grupos hidroxietilo, por ejemplo las formas protonadas de mono-, di- y tributilamina, propilamina, diisopropilamina, hexilamina, dodecilamina, oleilamina, estearilamina, oleilamina etoxilada, estearilamina etoxilada, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina o de N, N- dimetiletanolamina.

20 Aparte de los monómeros M1, los monómeros M que constituyen el copolímero CP incluyen por lo menos un monómero M2a(1) y M2a(2) neutro monoetilénicamente insaturado. Neutro significa que los monómeros M2a(1) y M2a(2) no exhiben grupos funcionales que reaccionen en agua de manera ácida o básica o estén presentes en forma iónica. La cantidad total de los monómeros M2a(1) y M2a(2) suma en particular 30 a 95 % en peso y especialmente 40 a 95 % en peso, referida al peso total de los monómeros M.

25 Los monómeros M2a (1) son monómeros con una solubilidad en agua a 20 °C y 1013 mbar de 1 a < 50 g/l, en particular 5 a 30 g/l, elegidos de entre los alquilacrilatos C₂-C₄ y alquilmecrilatos C₁-C₄, en particular metilmecrilato, etilacrilato, etilmecrilato, n- propilacrilato, especialmente metilmecrilato. Los monómeros M2a (2) son monómeros monoetilénicamente insaturados con una solubilidad en agua a 20 °C y 1013 mbar inferior a 1 g/l, en particular inferior a 0,5 g/l, elegidos de entre los ésteres del ácido acrílico y del ácido metacrílico con alcoholes C₁-C₄, en particular decilacrilato, decilmecrilato, laurilacrilato, laurilmecrilato, miristilacrilato, miristilmecrilato, cetilacrilato, cetilmecrilato, estearilacrilato y estearilmecrilato. Las cantidades de monómeros M2a (1), referidas a la cantidad total de los monómeros M, es de 20 a 90 % en peso. La cantidad de los monómeros M2a (2), referida a la cantidad total de los monómeros M, es de 5 a 60 % en peso. La cantidad de los monómeros M1 es de 5 a 60 % en peso, referida a la cantidad total de los monómeros M.

35 Además, los monómeros M que constituyen el copolímero pueden incluir aún otros monómeros M3 diferentes de los monómeros M1, M2a(1) y M2a(2). La fracción de los monómeros M3 en la cantidad total de los monómeros M no suma preferiblemente más de 40 % en peso, en particular no más de 20 % en peso. En una forma preferida de operar, los monómeros no incluyen o incluyen no más de 3 % en peso, en especial no más de 1 % en peso de monómero M3 diferente de los monómeros M1, M2a(1) y M2a(2).

40 Entre los monómeros M3 se cuentan monómeros monoetilénicamente insaturados con por lo menos un grupo carboxilo, en particular ácidos mono- y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con 3 a 6 átomos de C (monómeros M3a) como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido vinilacético, ácido crotonico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, y similares, y los anhídridos de los ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados

previamente mencionados, donde por regla general la fracción de los monómeros M3a no supera 20 % en peso y en particular 10 % en peso, referido a la cantidad total del monómero M.

5 Entre los monómeros M3 se cuentan además monómeros (M3b) polietilénicamente insaturados. La fracción de tales monómeros M3 es por regla general no mayor de 2 % en peso y en particular no mayor de 0,5 % en peso, referida a la cantidad total de monómero M: son ejemplos de esto vinil- y alilésteres de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados como alilacrilato y alilmetacrilato, di- y poliácridatos de di- o polioles como etilenglicoldiacrilato, etilenglicoldimetacrilato, butanodioldiacrilato, butanodioldimetacrilato, hexanodioldiacrilato, hexanodioldimetacrilato, trietilenglicoldiacrilato, trietilenglicoltrimetacrilato, tris (hidroximetil) etanotriacrilato y - trimetacrilato, pentaeritroltriacrilato y - trimetacrilato, además alil- y metalilésteres de los ácidos carboxílicos polifuncionales, como dialilmaleato, dialilfumarato, dialilftalato. Son monómeros M3b típicos también compuestos, como divinilbenceno, divinilurea, dialilurea, dialilcianurato, N, N'-divinil- y N, N'-dialilimidazolidin- 2- ona, así como metilénbisacrilamida y metilénbismetacrilamida.

15 Para las preparaciones se prefieren además copolímeros CP, que exhiben un peso molecular promedio aritmético M_n en el rango de 1000 a 100000 dalton, en particular 2000 a 50000 dalton y especialmente 5000 a 20000 dalton. El peso molecular promedio aritmético está frecuentemente en el rango de 2000 a 1000000 dalton, frecuentemente en el rango de 3000 a 200000 dalton, en particular 4000 a 100000 dalton y especialmente 10000 a 50000 dalton. La relación M_w/M_n está frecuentemente en el rango de 1, 1: 1 a 10: 1, en particular en el rango de 1, 2: 1 a 5: 1. Las masas molares M_w y M_n así como las no homogeneidades de los polímeros son determinadas mediante cromatografía por exclusión de tamaño (= cromatografía de permeación en gel o brevemente GPC). Como material de calibración pueden emplearse patrones de calibración de polimetilmetacrilatos (PMMA) comunes en el mercado.

20 Por regla general, el copolimerizado presente en las preparaciones exhibe una temperatura de transición al vidrio T_g en el rango de -80 a 160°C y frecuentemente en el rango de -40°C a +100°C. Se entiende aquí por temperatura de transición al vidrio T_g el "punto medio de temperatura" determinado según ASTM D 3418-82 mediante análisis térmico diferencial (DSC) (ver Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, volumen A 21, VCH Weinheim 1992, p. 169 así como Zosel, Farbe y Lack 82 (1976), pp. 125-134, ver también DIN 53765).

25 En esta relación se muestra como útil estimar la temperatura de transición al vidrio T_g del copolímero CP con ayuda de la igualdad de Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II) 1, 123 [1956] y Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, Weinheim (1980), pp. 17-18) mediante la temperatura de transición al vidrio de los respectivos homopolímeros de los monómeros M que constituyen el polímero. Estos últimos son conocidos por ejemplo de Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, Vol. A 21 (1992) p. 169 o de J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 3ª ed., J. Wiley, Nueva York 1989.

30 Los copolímeros CP presentes en las preparaciones son conocidos parcialmente a partir de la PCT/EP 04/011797 o pueden ser producidos según métodos comunes mediante polimerización por radicales libres de los monómeros M. La polimerización puede ocurrir mediante polimerización por radicales libres o mediante métodos de polimerización por radicales controlada. La polimerización puede ser ejecutada empleando uno o varios iniciadores y como polimerización en solución, como polimerización en emulsión, como polimerización en suspensión o como polimerización por precipitación o también en ausencia de solvente. La polimerización puede ser ejecutada como reacción en lote, en forma de operar semicontinua o continua.

35 En general los tiempos de reacción están en el rango entre 1 y 12 horas. El rango de temperatura en el cual pueden ser ejecutadas las reacciones es en general suficiente de 20 a 200°C, preferiblemente de 40 a 120°C. La presión de polimerización es de importancia secundaria y puede ocurrir en el rango de presión normal o presión ligeramente reducida, por ejemplo > 800 mbar o con sobrepresión, por ejemplo a 10 bar, donde pueden aplicarse así mismo presiones elevadas o reducidas.

40 Como iniciadores para la polimerización por radicales se emplean sustancias comunes que forman radicales. Se prefieren iniciadores del grupo de los compuestos azo, de los compuestos de peróxido o de los compuestos de hidroperóxido. Por ejemplo se mencionan acetilperóxido, benzoilperóxido, lauroilperóxido, tert- butilperoxiisobutirato, caproilperóxido, cumolhidroperóxido, 2, 2'- azobis- isobutironitrilo, 2, 2'- azobis (2- metilbutironitrilo), 2, 2'- azobis [2-metil- n- (2- hidroxietil) propionamida], 1, 1'- azobis (1- ciclohexanocarbonitrilo), 2, 2'- azobis (2, 4- dimetilvaleronitrilo), 2, 2'- azobis (N, N'- dimetilenisobutiroamidina) . Se prefiere de modo particular azobisisobutironitrilo (AIBN). Comúnmente se emplea el iniciador en una cantidad de 0,02 a 5 % en peso y en particular 0,05 a 3 % en peso, referida a la cantidad de los monómeros M. La cantidad óptima de iniciador depende naturalmente del sistema de iniciador utilizado y puede ser determinada por los expertos en experimentos de rutina. El iniciador puede ser colocado previamente en forma parcial o completa en el recipiente de reacción. Preferiblemente se coloca la cantidad principal de iniciador, en particular por lo menos 80 %, por ejemplo 80 a 100 % del iniciador en el curso de la polimerización en el reactor de polimerización.

5 Evidentemente puede ajustarse el peso molecular del copolímero CP mediante adición de reguladores en una pequeña cantidad, por ejemplo 0,01 a 5 % en peso, referida a los monómeros M que van a ser polimerizados. Como reguladores entran en consideración en particular tiocompuestos orgánicos por ejemplo mercaptoalcoholes como mercaptoetanol, ácidos mercaptocarboxílicos como ácido tioglicólico, ácido mercaptopropiónico, alquilmercaptanos como dodecilmercaptano, además alilalcoholes y aldehídos.

10 En particular la producción de los copolímeros CP ocurrir por polimerización en solución por radicales en un solvente. Son ejemplos de solventes agua, alcoholes, como por ejemplo metanol, etanol, n- propanol e isopropanol, solventes apróticos dipolares, por ejemplo N- alquillactamas como N- metilpirrolidona (NMP), N- etilpirrolidona, además dimetilsulfóxido (DMSO), N, N- dialquilamidas de ácidos carboxílicos alifáticos como N, N- dimetilformamida (DMF), N, N- dimetilacetamida, además hidrocarburos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos que pueden estar halogenados como hexano, clorobenceno, tolueno o benceno. Son solventes preferidos isopropanol, metanol, tolueno, DMF, NMP, DMSO y hexano, de modo particular se prefiere DMF.

15 Las preparaciones pueden ser formuladas en forma sólida o en forma líquida. Dependiendo del diseño, las preparaciones pueden contener aún sustancias auxiliares y/o soportes, como son comunes en los agentes protectores para las plantas o en agentes para la protección de materiales. Entre las sustancias auxiliares se cuentan en particular sustancias superficialmente activas convencionales y otros materiales protectores para plantas y materiales, aditivos y materiales de relleno comunes que pueden ser sólidos o líquidos. Entre las sustancias superficialmente activas se cuentan en particular surfactantes, en particular aquellos que tienen propiedades de agente humectante. Entre los otros agentes auxiliares (aditivos) se cuentan en particular agentes espesantes, antiespumantes, agentes conservantes, agentes anticongelantes, estabilizantes, agentes antiaglomerantes o bien auxiliares de fluidez y tampones.

20 En principio las sustancias superficialmente activas convencionales útiles son surfactantes aniónicos, no iónicos y anfóteros, incluyendo surfactantes poliméricos, donde el peso molecular de los surfactantes típicamente no sobrepasa un valor de 2000 dalton y en particular 1000 dalton (promedio aritmético).

25 A los surfactantes aniónicos pertenecen por ejemplo carboxilatos, en particular sales alcalinas, alcalinotérreas y de amonio de ácidos grasos, por ejemplo estearato de potasio, que se denominan también comúnmente como jabones; acilglutamatos; sarcosinatos, por ejemplo lauroilsarcosinato de sodio; tauratos; metilcelulosas; alquilfosfatos, en particular alquilésteres de ácido mono- y difosfórico; sulfatos, en particular alquilsulfatos y alquilétersulfatos; sulfonatos, otros alquil- y alquilarilsulfonatos, en particular sales alcalinas, alcalinotérreas y de amonio de ácidos arilsulfónicos así como ácidos arilsulfónicos, ácidos alquilbencenosulfónicos sustituidos con alquilo, como por ejemplo ácidos lignino- y fenolsulfónico, ácidos naftaleno- y dibutilnaftalenosulfónicos, o dodecilbencenosulfonatos, alquilnaftalenosulfonatos, alquilmetilestersulfonatos, productos de condensación de naftaleno sulfonado y derivados de ellos con formaldehído, productos de condensación de ácidos naftalenosulfónicos, ácidos fenol- y/o fenolsulfónicos con formaldehído o con formaldehido y urea, estersulfonatos de ácidos mono- o dialquilsuccínico; así como hidrolizados de proteína de huevo y licores agotado de lignina-sulfito. Los ácidos sulfónicos previamente mencionados son empleados ventajosamente en forma de su sal neutra o dado el caso básica.

A los surfactantes no iónicos pertenecen por ejemplo:

40 - alcoxilatos de alcoholes grasos y oxoalcoholalcoxilatos, en particular etoxilatos y propoxilatos con grados de alcoxilación de comúnmente 2 a 100 y en particular 3 a 50, por ejemplo alcoxilatos de alcanoles C₈-C₃₀ o alc (adi) enoles, por ejemplo de iso- tridecilalcohol, laurilalcohol, oleilalcohol o estearilalcohol así como sus alquiléteres C₁- C₄ y alquilésteres C₁-C₄ por ejemplo sus acetatos;

- grasas y/o aceites vegetales y/o animales alcoxilados, por ejemplo etoxilatos de aceite de maíz, etoxilatos de aceite de ricino, etoxilatos de grasa de sebo,

- glicerinésteres, como por ejemplo glicerínmonoestearato,

45 - alquilfenolalcoxilatos, como por ejemplo iso- octil-, octil- o nonil- fenol, tributilfenol- polioxietilenéteres etoxilados,

- alcoxilatos de amida grasa, alcoxilatos de amida grasa y de dietanol-amida grasa, en particular sus etoxilatos,

- surfactantes de azúcar, ésteres de sorbitan, como por ejemplo ésteres de grasos de sorbitan (sorbitanmonooleato, sorbitantristearato), ésteres de grasos de polioxietilensorbitan, alquilpoliglicósidos, N-alquilgluconamida,

- alquilmetilsulfóxidos,

50 - óxidos de alquildimetilfosfina, como por ejemplo óxido de tetradecildimetilfosfina.

A los surfactantes anfóteros pertenecen por ejemplo sulfobetainas, carboxibetaínas y óxidos de alquildimetilamina, por ejemplo óxido de tetradecildimetilamina.

5 Otros surfactantes que deberían ser mencionados aquí a modo de ejemplo son perfluorosurfactantes, surfactantes de silicona, fosfolípidos, como por ejemplo lecitina o lecitina modificada químicamente, surfactantes de aminoácidos, por ejemplo N-laurilglutamato.

En tanto no se especifique, las cadenas de alquilo de los surfactantes arriba citados son radicales lineales o ramificados comúnmente con 6 a 30 y en particular 8 a 20 átomos de carbono.

10 En una forma de operar, las preparaciones acuosas contienen no más de 10 % en peso, preferiblemente no más de 5 % en peso y en particular no más de 3 % en peso, por ejemplo 0,01 a 5 % en peso o 0,1 a 3 % en peso de sustancias superficialmente activas comunes, referidos en cada caso a la cantidad total de principio activo y copolímero CP.

15 Sin embargo, dependiendo de la aplicación puede ser ventajoso cuando las preparaciones de principio activo son formuladas con sustancias superficialmente activas. Entonces la fracción de sustancias superficialmente activas convencionales está frecuentemente en el rango de 0,1 a 60 % en peso, en particular en el rango de 0,5 a 50 % en peso, referida a la cantidad total de principio activo y copolímero CP, o bien en el rango de 0,1 a 60 % en peso, en particular en el rango de 0,5 a 50 % en peso y especialmente en el rango de 0,5 a 30 % en peso, referida al peso total de la preparación formulada.

20 También cuando es una ventaja de las preparaciones su bajo contenido de sustancias orgánicas volátiles, puede ser deseable para algunas aplicaciones mezclar las preparaciones con solventes orgánicos, aceites y grasas, preferiblemente aquellos solventes o grasas y aceites que son compatibles con el medio ambiente o biocompatibles, por ejemplo los previamente mencionados solventes o mezclas de solventes miscibles en agua, grasas o aceites que no son miscibles en agua o lo son sólo de manera limitada. Entre estos se cuentan por ejemplo:

- aceites de parafina, hidrocarburos aromáticos y mezclas de hidrocarburos aromáticos, por ejemplo xiloles, Solvesso 100, 150 o 200, y similares,
- 25 - fenoles y alquilfenoles, por ejemplo fenol, hidroquinona, nonilfenol, etc.
- cetonas con más de 4 átomos de C como ciclohexanona, isoforona, isoferona, acetofenona, acetonaftona,
- alcoholes con más de 4 átomos de C como lanolinalcohol, cetilalcohol, 1-decanol, 1-heptanol, 1-hexanol, isooctadecanol, isopropilalcohol, oleilalcohol, bencilalcohol acetilados,
- 30 - ésteres de ácidos carboxílicos, por ejemplo dialquilésteres de ácido adípico como bis (2- etilhexil) éster de ácido adípico, dialquilésteres de ácido ftálico como bis (2- etilhexil)éster de ácido ftálico, alquilésteres de ácido acético (también grupos alquilo ramificados) como etilacetato y etilésteres de ácido acetoacético, estearatos como butilestearato, glicerínmonoestearato, citratos como acetiltributilcitrato, además cetiloctanoato, metiloleato, metil- p- hidroxibenzoato, metiltetradecanoato, propil- p- hidroxibenzoato, metilbenzoato, ésteres de ácido láctico como isopropillactato, butillactato y 2- etilhexillactato,
- 35 - aceites vegetales como aceite de palma, aceite de colza, aceite de ricino y derivados de ellos como por ejemplo aceite de coco, aceite de hígado de bacalao, aceite de germen de maíz, aceite de granos de soja, aceite de linaza, aceite de oliva, aceite de cacahuete, aceite de alazor, aceite de sésamo, aceite de toronja, aceite de albahaca, aceite de albaricoque, aceite de jengibre, aceite de geranio, aceite de naranja, aceite de romero, aceite de macadamia, aceite de cebolla, aceite de mandarina, aceite de pino, aceite de girasol oxidados,
- 40 - aceites vegetales hidrogenados como aceite hidrogenado de palma, aceite hidrogenado de colza, aceite hidrogenado de soja,
- aceites animales como aceite de grasa de cerdo, aceites de pescado,
- dialquilamidas de ácidos grasos de cadena media a larga por ejemplo Halicomide así como
- ésteres de aceites vegetales como metiléster de aceite de colza.

45 Son espesantes adecuados los compuestos que imparten a las preparaciones acuosas un comportamiento de fluidez pseudoplástico, es decir elevada viscosidad en el estado de reposo y baja viscosidad en estado de movimiento. Aquí son de mencionar por ejemplo polisacáridos como xantán (Kelzan® de la compañía Kelco;

Rhodopol® 23 de Rhone Poulenc; o Veegum® de la compañía R.T. Vanderbilt) así como minerales inorgánicos en placas como Attaclay® (compañía Engelhardt), donde se emplea preferiblemente xanthan.

Como agentes antiespumantes para las preparaciones entran en consideración por ejemplo emulsiones de silicona (como por ejemplo Silikon® SRE, compañía Wacker o Rhodorsil® de la compañía Rhodia), alcoholes de cadena larga, ácidos grasos, compuestos fluoroorgánicos y sus mezclas.

Pueden añadirse bactericidas para la estabilización de las preparaciones contra el ataque de microorganismos. Para ello, son típicos compuestos de isotiazolona, por ejemplo 1, 2- bencisotiazolin- 3- ona, 5- cloro- 2-metilisotiazol- 3- ona, 2- metilisotiazol- 3- ona o 2- octilisotiazol- 3- ona, que son obtenibles por ejemplo bajo las denominaciones comerciales Proxel® de la compañía Arch Chemical Inc., Ac- ticide® RS de la compañía Thor Chemie y Kathon® MK de la compañía Rohm & Haas.

Son agentes anticongelantes adecuados los polioles orgánicos, por ejemplo etilenglicol, propilenglicol o glicerina. Estos son empleados en formulaciones acuosas, comúnmente en cantidades no superiores a 20 % en peso, por ejemplo 1 a 20 % en peso y en particular 2 a 10 % en peso, referidas al peso total de la preparación acuosa de principio activo.

Dado el caso, las preparaciones de principio activo pueden contener 1 a 5 % en peso, referido a la cantidad total de la preparación producida, de tampón para la regulación del valor de pH en la preparación de la forma dividida de aplicación, donde se ajustan la cantidad y tipo de tampón empleado por las propiedades químicas y la cantidad de los principios activos y del polímero CP. Son ejemplos de tampones las sales alcalinas de ácidos débiles orgánicos o inorgánicos como por ejemplo ácido fosfórico, ácido bórico, ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido oxálico y ácido succínico.

Son ejemplos de agentes auxiliares de fluidez en particular ácido silícico, en especial ácido silícico pirógeno y ácido silícico precipitado así como carbonato de calcio y estearato de magnesio. En tanto esté presente, la cantidad de agente auxiliar de fluidez es típicamente de hasta 5 % en peso, en particular hasta 2 % en peso, por ejemplo 0,1 a 5 % en peso o 0,2 a 2 % en peso, referida al peso total de la mezcla.

Como sustancias de soporte entran en consideración básicamente todas las sustancias líquidas y sólidas que comúnmente se utilizan en formulaciones para la protección de plantas o protección de materiales, en particular en formulaciones de fungicidas y que típicamente son químicamente inertes. Las sustancias líquidas de soporte son en particular agua así como mezclas de agua con solventes orgánicos miscibles en agua. Son sustancias de soporte sólidas por ejemplo silicatos y aluminosilicatos incluyendo arcilla ferruginosa, loess, greda y tierra arcillosa, por ejemplo filosilicatos y tectosilicatos como montmorillonita, hectorita, saponita, beidelita, sauconita, bentonita, talco, caolín, atapulgita, además silicatos amorfos y ácidos silícicos como gel de sílice, tierra de infusorios, por ejemplo en forma de tierras de diatomeas, ácido silícico precipitado, silicatos artificiales y aluminosilicatos como zeolitas, además de piedra caliza, cal, tiza, dolomita, sulfatos de calcio y de magnesio, óxido de magnesio, plástico molido, fertilizantes, como por ejemplo sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, ureas y productos vegetales, como harina de cereales, harinas de corteza de árboles, harina de madera y harina de cáscara de nuez, celulosa en polvo y otros materiales sólidos de soporte. Se prefieren los materiales sólidos de soporte solubles o que pueden dispersarse en agua.

Otra forma preferida de operar de la invención se refiere a preparaciones en forma sólida. La cantidad total de principio activo (principio activo 1 + principio activo 2) está por regla general en el rango de 5 a 90 % en peso, en particular 10 a 70 % en peso y especialmente 15 a 60 % en peso, referido al peso total de la preparación. La fracción de copolímero CP es comúnmente 5 a 95 % en peso, en particular 10 a 90 % en peso y especialmente 20 a 85 % en peso, referida al peso total de la preparación. La fracción de sustancias auxiliares y materiales sólidos soporte pueden sumar hasta 90 % en peso, en particular a 80 % en peso y especialmente hasta 65 % en peso de la preparación sólida. De ello es evidente que en las formulaciones sólidas, la fracción de componentes líquidos diferentes de principios activos 1 y 2, en particular componentes líquidos de solvente, por regla general no suma más de 20 % en peso de la formulación, en particular no más de 10 % en peso y especialmente no más de 1 % en peso.

Las preparaciones sólidas pueden existir en diferentes formas macroscópicas. Como ejemplos de formas macroscópicas se mencionan polvos, como se obtienen por ejemplo mediante secado por atomización o liofilización de formulaciones líquidas, material para molienda, granulados, aglomerados o también películas. Se prefieren los polvos.

Una primera modificación de preparaciones sólidas son aquellas que esencialmente no contienen soportes sólidos y que consisten esencialmente, es decir en por lo menos 95 % y en particular en por lo menos 99 % de los principios activos 1 y 2, los polímeros CP así como dado el caso sustancias auxiliares sólidas, preferiblemente solubles en agua. En estas formulaciones, la cantidad total de principio activo (principio activo 1 + principio activo 2) está por

regla general en el rango de 5 a 90 % en peso, en particular 10 a 70 % en peso y especialmente 15 a 60 % en peso, referida al peso total de la preparación. La fracción de copolímero CP es comúnmente de 5 a 95 % en peso, en particular 10 a 90 % en peso y especialmente 20 a 85 % en peso, referida al peso total de preparación sólida, libre de soporte. La fracción de sustancias auxiliares puede sumar hasta 60 % en peso, en particular a 80 % en peso y especialmente hasta 65 % en peso de la preparación sólida. En tanto las preparaciones sólidas estén presentes como polvo, pueden exhibir un agente auxiliar de fluidez en las cantidades arriba mencionadas. Preferiblemente, la fracción de soporte sólido inerte no es mayor a 5 % en peso, en particular no mayor a 1 % en peso.

En una segunda modificación de preparaciones sólidas son aquellas que, aparte de los principios activos 1 y 2, los polímeros CP así como dado el caso sustancias auxiliares sólidas, preferiblemente solubles en agua, exhiben por lo menos un soporte sólido. Por regla general, en estas formulaciones la cantidad total de principio activo (principio activo 1 + principio activo 2) está en el rango de 5 a 80 % en peso, en particular 10 a 60 % en peso y especialmente 15 a 50 % en peso, referida al peso total de la preparación. La fracción de copolímero CP es comúnmente de 5 a 85 % en peso, en particular 10 a 70 % en peso y especialmente 20 a 65 % en peso, referida al peso total de la preparación sólida libre de soporte. Típicamente, la fracción de material de soporte es de 10 a 90 % en peso, 20 a 80 % en peso y en particular 30 a 65 % en peso, referida al peso total de la mezcla. La fracción de sustancias auxiliares pueden sumar hasta 80 % en peso, en particular a 70 % en peso y especialmente a 55 % en peso de la preparación sólida. En tanto las preparaciones sólidas estén presentes como polvo, ellas pueden exhibir un agente auxiliar de fluidez en las cantidades arriba mencionadas. Son materiales de soporte preferidos silicatos, por ejemplo filosilicatos incluyendo arcillas como montmorilonita, hectorita, saponita, beidelita, sauconita, bentonita, talco, además silicatos amorfos y ácidos silícicos como gel de sílice, tierras de infusorios, por ejemplo en forma de tierras de diatomea, silicatos artificiales como zeolitas.

En otra forma de operar, la preparación es una preparación líquida o en particular una preparación acuosa. Aparte de los componentes principio activo 1, principio activo 2 y copolímero CP, tales preparaciones contienen aún un soporte líquido, en particular agua o una mezcla de agua con un solvente orgánico miscible en agua, donde preferiblemente la fracción de solvente orgánico no supera 20 % en peso, referida al peso total de la mezcla.

Son ejemplos de solventes orgánicos miscibles en agua cetonas C₃-C₄ como acetona y metiletilcetona, éteres cíclicos como dioxano y tetrahydrofurano, alcanoles C₁-C₄ como metanol, etanol, n- propanol, isopropanol, n- butanol, tert.- butanol, polioles y sus mono- y dimetiléteres como glicol, propanodiol, etilenglicolmonometiléter, dietilenglicol, dietilenglicoldimetiléter, glicerina, además nitrilos C₂-C₃ como acetonitrilo y propionitrilo, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, formamida, acetamida, dimetilacetamida, butirrolactona, 2- pirrolidona y N- metilpirrolidona.

En los concentrados líquidos, en particular acuosos (formulaciones líquidas) la cantidad total de principio activo (principio activo 1 + principio activo 2) está por regla general en el rango de 1 a 50 % en peso, en particular en 5 a 40 % en peso y especialmente en 7 a 35 % en peso, referida al peso total de la preparación. La cantidad de copolímero CP es comúnmente de 3 a 50 % en peso, en particular 5 a 45 % en peso y especialmente 10 a 40 % en peso, referida al peso total de la preparación. La fracción de sustancias auxiliares puede sumar hasta 30 % en peso, en particular a 20 % en peso y especialmente a 10 % en peso de la preparación líquida. Son sustancias auxiliares típicas para la preparación líquida por ejemplo agentes espesantes, antiespumantes, agentes conservantes, anticongelantes, biocidas, agentes para el ajuste del valor de pH y sustancias superficialmente activas. Típicamente el contenido de materia sólida está en el rango de 5 a 70 % en peso, en particular 10 a 60 % en peso y especialmente 20 a 55 % en peso. La fracción de componentes volátiles no miscibles en agua es ventajosamente no superior a 5 % en peso, en particular no superior a 1 % en peso, referida al peso total de la formulación acuosa.

En la preparación acuosa los principios activos 1 y 2 y el copolímero CP están presentes en la fase acuosa en forma finamente distribuida. El tamaño promedio de partícula, determinado por difracción de luz, está en los concentrados típicamente por debajo de 1 µm, en particular por debajo de 500 nm y especialmente por debajo de 300 nm.

Se entiende por fase acuosa agua pura o agua, que contiene adiciones disueltas por ejemplo un sistema tampón o sales u otros aditivos como por ejemplo solventes miscibles en agua. El valor de pH de la fase acuosa está en general en el rango de 2 a 13, preferiblemente de 3 a 12, de modo particular preferiblemente de 4 a 10.

Típicamente, las formulaciones acuosas contienen por lo menos uno de los anticongelantes arriba indicados, dado el caso uno o varios de los biocidas arriba indicados, dado el caso uno o varios de los espesantes arriba indicados, dado el caso uno o varios de los agentes arriba indicados para el ajuste del valor de pH (tampón), dado el caso uno o varios de los antiespumantes arriba indicados y dado el caso uno o varias de las sustancias superficialmente activas arriba indicadas.

Las preparaciones incluyen típicamente la mezcla íntima de los componentes contenidos en la preparación, según método común. Este método es denominado continuación como método 1.

En una forma preferida de operar, se alcanza una mezcla íntima mediante un método que incluye

- i) el suministro de una solución del principio activo 1, el copolímero CP y el por lo menos otro principio activo 2 en un solvente orgánico y a continuación
- ii) la eliminación amplia o completa del solvente orgánico.

- 5 Si la producción del copolímero CP se encuentra condicionada ya a un solvente orgánico, entonces se recurre preferiblemente a esta solución para la mezcla con el principio activo o la solución de principio activo.

10 En una primera etapa del método 1 se produce una solución del copolímero y del por lo menos otro principio activo en un solvente orgánico adecuado. Para esto, por regla general se procede de modo que se mezcla mutuamente una primera solución del copolímero CP en un primer solvente orgánico con una o dos soluciones separadas de los principios activos 1 y 2 en un solvente orgánico, donde las soluciones pueden ya contener otras sustancias auxiliares y aditivos. También pueden añadirse las sustancias auxiliares y aditivos en un momento posterior. Los solventes empleados para la producción de las soluciones pueden ser iguales o diferentes, donde típicamente se eligen solventes que son mutuamente miscibles. Puede obviarse la producción de una solución del copolímero CP cuando la síntesis del copolímero CP es ejecutada en un solvente que es adecuado para el uso en el método para la producción de la formulación.

15 Son ejemplos de solventes orgánicos adecuados para este propósito alquilalcoholes C₁-C₆ como metanol, etanol, propanol, isopropanol, 1- butanol, 2- butanol, tert- butanol, ésteres alifáticos de ácidos carboxílicos C₁-C₄ con alcanoles C₁-C₄ como etilacetato, butilacetato, cetonas con preferiblemente 3 a 6 átomos de C como acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona, metilisobutilcetona, acetales, di-alquiléteres C₁-C₄ como dietiléter, metil- tert- butiléter, éteres cíclicos como tetrahydrofurano, ácidos carboxílicos alifáticos C₁-C₄ como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, amidas C₁-C₄ N- sustituidas o N, N- disustituidas como acetamida, dimetilformamida (DMF) y dimetilpropionamidas, lactamas como N- metilpirrolidona, lactonas como por ejemplo butirolactona, clorohidrocarburos alifáticos y aromáticos como cloruro de metileno, cloroformo, 1, 2- dicloroetano o clorobenceno, así como mezclas de los solventes mencionados. Son solventes orgánicos preferidos metanol, etanol, isopropanol, dimetilformamida, N-metilpirrolidona, cloruro de metileno, cloroformo, 1, 2- dicloroetano, clorobenceno, acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona, metilisobutilcetona, tetrahydrofurano así como mezclas de estos solventes. Son solventes preferidos de modo particular metanol, etanol, isopropanol, dimetilformamida y tetrahydrofurano y sus mezclas.

20 En una segunda etapa, el/los solvente(s) es/son eliminado(s) de la manera más amplia mediante métodos adecuados de la manera común. Son por ejemplo métodos comunes para la eliminación de los solventes el secado por atomización, evaporación bajo presión reducida, liofilización, evaporación a presión atmosférica dado el caso a temperatura elevada. A los métodos adecuados para el secado pertenecen además liofilización o secado en un secador de lecho fluido. Mediante ello se obtienen las formulaciones de principio activo en forma sólida.

25 De esta manera se obtiene por regla general una mezcla sólida, líquida viscosa o gelatinosa. En tanto después de la eliminación del solvente se obtenga un sólido, dependiendo de las condiciones de secado puede producirse de manera de por sí conocida polvo finamente dividido o granulados de particular gruesa, los cuales se disuelven o dispersan de manera sencilla en agua, sin que ocurra un agrandamiento de partícula digno de mencionarse. También puede producirse un sólido con partículas gruesas y moler éste hasta el tamaño deseado de partícula.

30 Para la producción de una formulación sólida que contienen un soporte, puede procederse por ejemplo también de modo que

- i) se preparan una o varias soluciones separadas del principio activo 1, del copolímero CP, del por lo menos otro principio activo 2 y dado el caso los agentes auxiliares, en uno o varios solventes orgánicos diferentes,
- ii) se mezclan estas soluciones con el soporte o se aplican sobre el soporte y
- iii) se elimina(n) amplia o completamente el (los) solvente(s) orgánico(s).

35 Este método, que se denominan en lo que sigue como método 2, es adecuado de manera particular entonces cuando se obtiene un producto líquido viscoso o gelatinoso, sin empleo de un soporte.

40 Se procede de modo ventajoso en el método 2 de modo que la(s) solución(es) es/son aplicada(s) sobre el soporte mediante un método de atomización, por ejemplo mediante un método de secado por atomización o de granulación por atomización, donde simultáneamente se evapora(n) el(los) solvente(s). Así mismo, de esta manera pueden aplicarse sobre el soporte las sustancias auxiliares o ser añadidas en un momento posterior.

Respecto a las soluciones de los principios activos 1 y 2, del copolímero CP y de las sustancias auxiliares aplica básicamente de manera análoga lo dicho anteriormente para el método 1.

La producción de una preparación incluye típicamente la incorporación de los principios activos 1 y 2, del copolímero CP y eventualmente sustancias auxiliares en un medio acuoso de dispersión. Por ejemplo, el método puede incluir las siguientes etapas:

i) suministro de una solución que contiene los principios activos 1 y 2, el copolímero CP y dado el caso una parte o la cantidad total de las sustancias auxiliares en un solvente orgánico preferiblemente miscible en agua, un fundido de los componentes previamente mencionados o un polvo de los componentes previamente mencionados,

ii) incorporación de la solución, el fundido o el polvo en un medio acuoso de dispersión y

iii) en tanto esté presente, eliminación amplia o completa del solvente orgánico.

Para la producción de las preparaciones acuosas, opcionalmente se dispersa en agua o en un medio acuoso la solución o fundido o el polvo obtenidos en la etapa i). Se entiende por un medio acuoso, agua, una solución acuosa de sustancias superficialmente activas así como mezclas de agua con solventes orgánicos que son miscibles en agua, donde típicamente la fracción de tales solventes no es mayor a 20 % en volumen, referida a la cantidad total de agua y solvente.

Comúnmente, la dispersión ocurre mediante aplicación de fuerzas de corte, por ejemplo mediante sacudimiento de alta frecuencia y alta amplitud o agitación de alta frecuencia, agitación con turbinas o mediante empleo de una cámara de mezcla. La dispersión puede ocurrir de manera continua o discontinua. Preferiblemente la dispersión es continua. Así mismo la dispersión puede ocurrir mediante aplicación de temperatura elevada y/o presión elevada.

Preferiblemente el solvente orgánico empleado para la producción de la solución es miscible en agua. En esta relación, miscible en agua significa que los solventes orgánicos son miscibles en agua bajo las condiciones de mezcla sin separación de fases en por lo menos 10 % en peso, preferiblemente en 15 % en peso, de modo particular preferiblemente en 20 % en peso. Son ejemplos de solventes orgánicos miscibles en agua los previamente mencionados, en particular éteres cíclicos como tetrahidrofurano.

En tanto se haya hecho la dispersión en agua de una solución de los principios activos 1 y 2 y del copolímero CP, se elimina entonces del solvente orgánico de manera amplia o completa. Típicamente, esto ocurre por vía de destilación, donde se desplaza comúnmente de manera sucesiva el agua separada por destilación.

En otro método así mismo preferido, la producción de preparaciones acuosas incluye las siguientes etapas:

i) suministro de una solución acuosa que contiene el copolímero CP,

ii) suministro de una o dos soluciones separadas que contienen el principio activo 1 y el por lo menos otro principio activo 2 en uno o varios solventes orgánicos miscibles en agua,

iii) mezcla de la solución acuosa del copolímero CP con la(s) solución(es) de los principios activos 1 y 2, y

iv) eliminación amplia completa del (los) solvente(s) orgánico(s).

En una primera etapa, se disuelve el copolímero CP y dado el caso otros aditivos en un sistema acuoso de solventes. Si se obtiene una solución acuosa del copolímero ya condicionada por la producción, entonces se acude preferiblemente a esta solución acuosa para la mezcla con la solución de principio activo. Además se disuelven principio activo 1 y principio activo 2 en un solvente miscible en agua dado el caso con adición de otras sustancias auxiliares. Esta solución acuosa del copolímero CP es mezclada entonces con la solución de epoxiconazol y el principio activo 2.

De modo ventajoso, la mezcla ocurre mediante incorporación de energía como por ejemplo mediante aplicación de fuerzas de corte, mediante sacudimiento de alta frecuencia y alta amplitud o agitación frecuente, empleo de turbinas o mediante el empleo de una cámara de mezcla. La mezcla puede ocurrir de manera continua o discontinua. Se prefieren la mezcla continua. La dispersión obtenida de este modo puede ser liberada de los solventes de manera corriente como se citó arriba.

Por un lado las preparaciones se distinguen porque por dilución con agua ellas garantizan una distribución extraordinariamente fina de la fase dispersa de principio activo, donde el tamaño promedio de partícula de la fase

5 dispersa de principio activo está en los rangos arriba indicados. Las preparaciones de principio activo no pierden esas propiedades también con el prolongado almacenamiento y/o almacenamiento a elevadas temperaturas. Para ello no se requiere el empleo de otros compuestos superficialmente activos. Así mismo, las preparaciones pueden ser formuladas con poco solvente (contenido promedio de solvente es < 5 % en peso) o libres de solvente (contenido promedio de solvente < 1 % en peso, en particular < 0,5 % en peso). Las preparaciones pueden ser almacenadas sin separación por un periodo prolongado de tiempo de varios meses también a elevada temperatura y/o con temperaturas que cambian fuertemente. Tampoco ocurren fenómenos de cristalización, como pueden presentarse parcialmente en formulaciones de algunos fungicidas de conazol y en particular en formulaciones del epoxiconazol.

10 Las preparaciones son adecuadas de manera particular para combatir hongos patógenos para las plantas y en ello las formulaciones comunes de principios activos 1 y 2 son por lo menos iguales y frecuentemente superiores. Las preparaciones se distinguen por una sobresaliente eficacia contra un amplio espectro de hongos patógenos para las plantas, en particular de la categoría de los ascomicetos, deuteromicetos y basidiomicetos.

15 Ellas tienen una particular importancia para combatir una multiplicidad de hongos de diferentes plantas de cultivo como trigo, centeno, cebada, avena, arroz, maíz, pasto, banana, algodón, soja, café, caña de azúcar, vid, plantas frutales y ornamentales y hortalizas como pepinos, judías, tomates, patatas y calabazas, así como las semillas de estas plantas.

Especialmente ellas son adecuadas para combatir las siguientes enfermedades causadas por hongos:

- tipos de *Alternaria* en verduras y frutas,
- tipos de *Bipolaris* y *Drechslera* en cereales, arroz y céspedes,
- 20 • *Blumeria graminis* (oídio verdadero) en cereales,
- *Botrytis cinerea* (moho) en fresas, verduras, plantas ornamentales y vides,
- *Erysiphe cichoracearum* y *Sphaerotheca fuliginea* en calabaza,
- tipos de *Fusarium* y *Verticillium* en diferentes plantas,
- tipos de *Mycosphaerella* en cereales, bananas y cacahuete,
- 25 • *Phytophthora infestans* en patatas y tomates,
- *Plasmopara viticola* en vides,
- *Podosphaera leucotricha* en manzanas,
- *Pseudocercospora herpotrichoides* en trigo y cebada,
- tipos de *Pseudoperonospora* en lúpulo y pepinos,
- 30 • tipos de *Puccinia* en cereales,
- *Piricularia oryzae* en arroz,
- tipos de *Rhizoctonia* en algodón, arroz y césped,
- *Septoria tritici* y *Stagonospora nodorum* en trigo,
- *Uncinula necator* en vid,
- 35 • tipos de *Ustilago* en cereales y caña de azúcar, así como
- tipos de *Venturia* (costra) en manzanas y peras.

Además las preparaciones son adecuadas para combatir hongos de deterioro como *Paecilomyces variotii* en la protección de materiales (por ejemplo madera, papel, dispersiones para la pintura, fibras o bien tejidos) y en la protección de inventarios de productos.

Las preparaciones son aplicadas típicamente tratando con una mezcla acuosa diluida de la preparación a los hongos o a las plantas, semillas, materiales o suelos que van a ser protegidos antes del ataque por hongos, la cual contiene una cantidad eficaz con efecto fungicida de los principios activos 1 y 2. La aplicación puede ocurrir tanto antes como también después de la infección de los materiales, plantas o semillas por los hongos.

- 5 Las concentraciones de principio activo en las preparaciones acuosas pueden variar en rangos grandes. En general están entre 0,0001 y 1%, preferiblemente entre 0,0005 y 0,1 %.

Las cantidades gastadas están para la aplicación en la protección de plantas, dependiendo del tipo de efecto deseado, entre 0,01 y 2,0 kg de principio activo por ha.

- 10 Para el tratamiento de semillas se emplean en general cantidades de principio activo de 1 a 1000 g/100 kg de semilla, preferiblemente 1 a 200 g/100 kg, en particular 5 a 100 g/100 kg.

Para la aplicación en la protección de materiales o bien de inventarios se rige la cantidad de aplicación de principio activo por el tipo de campo de empleo y el efecto deseado. Son cantidades de aplicación comunes en la protección de materiales por ejemplo 0,001 g a 2 kg, preferiblemente 0,005 g a 1 kg de principio activo por metro cúbico de material tratado.

- 15 Los siguientes ejemplos sirven para aclarar la invención y no deben entenderse como limitantes.

Análisis:

La determinación de la temperatura de transición al vidrio ocurrió por medio de un aparato DSC30 de la compañía Mettler a una velocidad de calentamiento de 10 K/min.

- 20 La determinación de los pesos moleculares ocurrió por medio de cromatografía de permeación en gel (aparato "Series 1100" de la compañía Agilent) empleando un detector de índice de refracción y una columna mixta D de 5m de la compañía PL a 30°C (temperatura de columna). Como fase móvil sirvió el empleo de dimetilformamida, la cual contenía 0,5 % de bromuro de litio. La tasa de flujo fue de 1 ml/min. La calibración ocurrió por medio de patrones de polimetilmetacrilato.

Producción de los copolímeros CP

- 25 **Ejemplo de producción 1: Copolímero CP1 (no acorde con la invención)**

- 30 En un recipiente de reacción se colocaron 250 g de DMF y se calentó a 90°C. Para esto se añadieron manteniendo la temperatura dentro de un período de 3 h de modo paralelo la Adición 1, consistente en 49,5 g de ácido 2-acrilamido- 2- metilpropanosulfónico, 96,1 g de 2- hidroxietilacrilato, 145,6 g de n- butilacrilato y 148,5 g de DMF, así como Adición 2, consistente en 8,74 g de AIBN y 301,5 g de DMF. Después de terminadas las Adiciones se realizó polimerización por otras 2 h a 95°C.

Ejemplo de producción 2: Copolímero CP2 (no acorde con la invención)

- 35 En un recipiente de reacción se colocaron 300 g de DMF y se calentó a 90°C. Para esto se añadieron manteniendo la temperatura dentro de un período de 3 h de modo paralelo la Adición 1, consistente en 36,0 g de ácido 2-acrilamido- 2- metilpropanosulfónico, 184,0 g de 2- hidroxietilacrilato, 180,0 g de n- butilacrilato y 148,5 g de DMF, así como Adición 2, consistente en 12,0 g de AIBN y 120 g de DMF. Después de terminadas las Adiciones se realizó polimerización por otras 2 h a 95°C.

Ejemplo de producción 3: Copolímero CP3 (no acorde con la invención)

- 40 En un recipiente de reacción se colocaron bajo gas inerte 300 g de DMF y se calentó a 90°C. Para esto se añadieron manteniendo la temperatura dentro de un período de 3 h de modo paralelo la Adición 1, consistente en 36,0 g de ácido 2- acrilamido- 2-metilpropanosulfónico, 192,0 g de 2- hidroxietilacrilato, 172,0 g de n- butilacrilato y 148,5 g de DMF, así como Adición 2, consistente en 12,0 g de AIBN y 120 g de DMF. Después de terminadas las Adiciones se realizó polimerización por otras 2 h a 95°C.

Ejemplos de producción 4 a 6

Procedimiento general de producción

En un reactor de síntesis AutoPlant A100 de la compañía Chemspeed® se colocaron en cada recipiente de reacción 15 ml de DMF y se calentaron a 95 °C. Para esto se dosificaron bajo agitación y manteniendo la temperatura, de manera paralela en un periodo de tiempo de 180 min la Adición 1, así como -iniciando simultáneamente con la adición 1 -en un periodo de tiempo de 195 min la Adición 2. Una vez terminadas las Adiciones se realizó
5 polimerización por otros 60 min a 95 °C.

Ejemplo de producción 4: Copolímero CP4

Adición 1: mezcla consistente en 10,5 g de metilmetacrilato, 3,5 g de laurilacrilato y 7,0 g de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, disueltos en DMF hasta 49 ml.

Adición 2: 0,63 g de 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) disueltos en DMF hasta 6 ml.

10 Ejemplo de producción 5: Copolímero CP5 (no acorde con la invención)

Adición 1: Mezcla consistente en 10,5 g de n-butilacrilato, 7,0 g de 2-hidroxiethylacrilato y 3,5 g de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, disueltos en DMF hasta 49 ml.

Adición 2: 0,63 g de 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) disueltos en DMF hasta 6 ml.

Ejemplo de producción 6: Copolímero CP6 (no acorde con la invención)

15 Adición 1: Mezcla consistente en 17,5 g de metilacrilato y 3,5 g de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, disueltos en DMF hasta 49 ml.

Adición 2: 0,63 g de 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) disueltos en DMF hasta 6 ml.

Ejemplos de producción 7 a 9

Procedimiento general de producción:

20 En un reactor de síntesis Accelerator™ SLT100 de la compañía Chemspeed® se añadieron a cada recipiente de reacción 6,72 ml de solución de monómero 1 con 0,21 ml de solución de iniciador 2. A continuación se calentó la carga bajo sacudimiento por 4 h a 95 °C, antes de añadir otros 0,07 ml de solución de iniciador 2 y la polimerización se completó en un periodo de 2 h a 95 °C.

Ejemplo de producción 7: CP7 (no acorde con la invención)

25 Solución de monómero 1: Mezcla consistente en 150 mg de metilmetacrilato, 450 mg de 2-fenoxietilacrilato y 300 mg de ácido 2-acrilamido 2-metilpropanosulfónico disueltos en DMF a 8,64 ml.

Solución de iniciador 2: 100 mg de 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) disueltos en DMF hasta 1,00 ml.

Ejemplo de producción 8: CP8 (no acorde con la invención)

30 Solución de monómero 1: Mezcla consistente en 300 mg de hidroxipropil-metacrilato, 300 mg de estireno y 300 mg de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico disueltos en DMF hasta 8,64 ml.

Solución de iniciador 2: 100 mg de 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) disueltos en DMF hasta 1,00 ml.

Ejemplo de producción 9: CP9 (no acorde con la invención)

Solución de monómero 1: Mezcla consistente en 450 mg de metilacrilato, 300 mg de 1-vinil-2-pirrolidona y 150 mg de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico disueltos en DMF hasta 8,64 ml.

35 Solución de iniciador 2: 100 mg de 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) disueltos en DMF hasta 1,00 ml.

Los pesos moleculares y temperaturas de vidrio de los copolímeros CP1 a CP4 son indicados en la tabla 1:

Tabla 1:

Copolímero	M _n	M _w	T _g [°C]
CP1 *	5700	11000	16
CP2 *	7600	15900	-6
CP3 *	7800	16800	-4
CP4	12437	21853	n.d.
n.d. No determinado			
* no acorde con la invención			

Producción de las preparaciones Z1, Z2, Z3, Z4 y Z5:

Procedimiento general de producción para las formulaciones sólidas

- 5 En una solución de 30 g de copolímero CP en 70 g de DMF se disolvieron 10 g de una mezcla de principio activo de epoxiconazol y piraclostrobin (relación en peso 5:7 en el caso de Z1, Z2 y Z3; relación en peso 1:1 en el caso de Z5) o bien de epoxiconazol y metconazol (relación en peso 1:1 en el caso de Z4). Se eliminó el solvente al vacío a una temperatura de 80°C, donde se obtuvo una masa homogénea sólida, que no exhibía componentes cristalinos.
- 10 En los ensayos de comparación VZ1, VZ2, VZ3 y VZ4, en lugar de la mezcla de principio activo, se formularon 10 g de epoxiconazol puro bajo las condiciones arriba indicadas. Con esto se obtuvieron masas sólidas, que exhibían en cada caso componentes cristalinos.

Tabla 2: preparaciones de formulaciones de principio activo sólido

Preparación	Copolímero	Tipo de principio activo	Principio activo/Copolímero [g/g] ¹⁾
Z1 **	CP1	epoxiconazol/piraclostrobin 5:7 ¹⁾	1:3
Z2 **	CP2	epoxiconazol/piraclostrobin 5:7 ¹⁾	1:3
Z3 **	CP3	epoxiconazol/piraclostrobin 5:7 ¹⁾	1:3
Z4	CP4	epoxiconazol/metconazol 1:1 ¹⁾	1:3
Z5 **	CP4	metconazol/piraclostrobin 1:1 ¹⁾	1:3
VZ1*	CP1	epoxiconazol	1:3
VZ2*	CP2	epoxiconazol	1:3
VZ3*	CP3	epoxiconazol	1:3

(continuación)

Preparación	Copolímero	Tipo de principio activo	Principio activo/Copolímero [g/g]1)
VZ4*	CP4	epoxiconazol	1:3
* Formulación de comparación 1) relación en peso ** no acorde con la invención			

5 Por dilución de las preparaciones Z1, Z2, Z3, Z4 y Z5 con agua hasta una concentración de principio activo de 64 ppm se obtuvieron soluciones ópticamente transparentes. De allí que el tamaño promedio de partícula en todas las muestras estuvo por debajo de 100 nm. A diferencia de esto, en la dilución de las muestras VZ1 a VZ4 se observó la precipitación de materia sólida.

10 Para la determinación de la estabilidad al almacenamiento se almacenaron muestras de las preparaciones Z1, Z2, Z3, Z4 y Z5 por 5 meses a -10°C, temperatura ambiente o bien 55°C. En ninguna de las muestras ocurrió la formación de material cristalino. Después de este tiempo, todas las muestras se dejaron diluir con agua hasta obtener soluciones ópticamente transparente.

Prueba de aplicación industrial

Investigación de los efectos fungicidas

La respectiva preparación de principio activo fue elaborada como solución madre con una concentración de 64 ppm de principio activo y a continuación fue diluida con agua hasta la concentración indicada de principio activo (Tabla 3).

15 Se inocularon hojas de plantas de trigo del tipo "canciller" cultivadas en macetas, con una suspensión de esporas de orín marrón (*Puccinia recondita*). Después se colocaron las macetas por 24 horas en una cámara con elevada humedad relativa del aire (90 a 95 %) y 20 a 22° C. Durante ese tiempo germinaron las esporas y los brotes de germinación invadieron el tejido de las hojas. Al día siguiente las plantas infectadas fueron atomizadas con una suspensión acuosa en la concentración de principio activo indicada, hasta que las hojas goteaban. La suspensión fue producida como se describió arriba. Antes de que comenzara a secar la cobertura de atomización, se cultivaron las plantas sometidas a investigación en el invernadero a temperaturas entre 20 y 22° C y 65 a 70 % de humedad relativa del aire por 7 días. Después se determinó la magnitud del desarrollo de hongos del orín sobre las hojas.

20

REIVINDICACIONES

1. Copolímero CP en forma de un polímero construido de por lo menos tres monómeros M diferentes uno de otro monoetilénicamente insaturados, que incluyen de manera copolimerizada:

5 α) 5 a 60 % en peso, referido a la cantidad total de los monómeros M, de por lo menos un monómero M1 monoetilénicamente insaturado, el cual exhibe por lo menos un grupo ácido sulfónico,

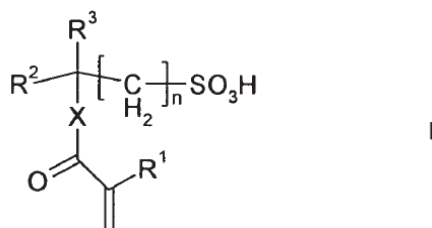
β3) 20 a 90% en peso, referido al peso total de los monómeros M, de por lo menos un monómero M2a (1) monoetilénicamente insaturado, el cual a 20°C exhibe una solubilidad en agua en el rango de 1 a < 50 g/l, elegido de entre los ésteres del ácido acrílico con alcanoles C₂-C₄ y los ésteres del ácido metacrílico con alcanoles C₁-C₄, y

10 β4) 5 a 60% en peso, referido al peso total de los monómeros M, de por lo menos un segundo monómero M2a (2), el cual a 20°C exhibe una solubilidad en agua inferior a 1 g/l y que es elegido de entre alquilacrilatos C₈- C₁₈ y alquilmetacrilatos C₈-C₁₈.

2. Copolímero CP según la reivindicación 1, donde los monómeros M2a(1) son elegidos de entre metilmetacrilato, etilacrilato, etilmetacrilato, y n-propilacrilato.

15 3. Copolímero CP según las reivindicaciones 1 o 2, donde los monómeros M2a(2) son elegidos de entre decilacrilato, decilmetacrilato, laurilacrilato, laurilmetacrilato, miristilacrilato, miristilmetacrilato, cetilacrilato, cetilmetacrilato, estearilacrilato y estearilmetacrilato.

4. Copolímero según una de las reivindicaciones precedentes, donde los monómeros M1 son elegidos de entre monómeros de la fórmula general I



20

donde

n representa 0, 1, 2 o 3;

X es O o NR⁵;

R¹ representa hidrógeno o metilo;

25 R², R³ son independientemente uno de otro hidrógeno o alquilo C₁-C₄ y

R⁵ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄.

5. Copolímero CP según una de las reivindicaciones precedentes, el cual exhibe un peso molecular promedio aritmético en el rango de 1000 a 100000 Dalton.

30 6. Copolímero CP según la reivindicación 5, el cual exhibe un peso molecular promedio aritmético en el rango de 5000 a 20000 Dalton.

7. Empleo de copolímeros CP, como se define la reivindicación 1, para la producción de preparaciones de principio activo, que contienen

a) por lo menos un principio activo fungicida del grupo de los conazoles (principio activo 1),

35 b) por lo menos otro principio activo para protección de plantas (principio activo 2), el cual a 20°C exhibe una solubilidad en agua inferior a 20 g/l

en una relación de cantidades de principio activo 1 a principio activo 2 en el rango de 10:1 a 1:10.

8. Empleo de copolímeros CP, como se define la reivindicación 1, para la estabilización de dispersiones acuosas de mezclas de principios activos, que incluyen

a) por lo menos un principio activo fungicida del grupo de los conazoles (principio activo 1),

5 b) por lo menos otro principio activo para la protección de plantas (principio activo 2), el cual exhibe una solubilidad en agua inferior a 20 g/l

en una relación de cantidades de principio activo 1 a principio activo 2 en el rango de 10:1 a 1:10.