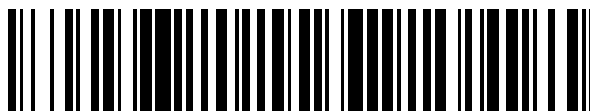


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 522 578**

51 Int. Cl.:

A01N 25/04 (2006.01)
A01N 43/653 (2006.01)
A01N 43/36 (2006.01)
A01N 47/12 (2006.01)
C08L 97/02 (2006.01)
C08L 25/06 (2006.01)
C08L 33/14 (2006.01)
B27K 3/00 (2006.01)
B27K 3/15 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.04.2005 E 05735975 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.10.2014 EP 1742531**

54 Título: **Composición acuosa fungicida y su utilización para combatir microorganismos nocivos**

30 Prioridad:

26.04.2004 DE 102004020332

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

17.11.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GÖTTSCHE, REIMER;
KLEIST, GUNNAR;
HABICHT, JOERG;
SCHÖPKE, HOLGER y
AMRHEIN, PATRICK**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 522 578 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

Composición acuosa fungicida y su utilización para combatir microorganismos nocivos

5 La presente invención se refiere a composiciones acuosas de ingrediente activo con acción fungicida y a su uso para combatir microorganismos nocivos, principalmente para proteger materiales que contienen celulosa, especialmente madera, de una infestación con hongos nocivos, principalmente aquellos hongos nocivos que pueden dañar la madera o la celulosa.

10 Se sabe que la madera y también otros materiales que contienen celulosa pueden ser atacados y, en un caso extremo, destruidos por microorganismos y principalmente por hongos (en lo sucesivo hongos nocivos), si se exponen a condiciones ambientales que favorecen el crecimiento y el desarrollo de tales microorganismos. Incluso si algunos tipos de madera poseen una resistencia natural frente a una infestación de este tipo, otros tipos, principalmente tipos de madera blanda, son extremadamente propensos a una infestación (véase también EN 350, parte 2). Por esta razón, la madera se trata con frecuencia con productos para protección de madera.

15 Los productos protectores clásicos de madera a base de aceites de alquitrán, como el carbolíneo, son menos atractivos a causa de su olor propio y su potencial carcinógeno. En diversas oportunidades se propusieron fungicidas orgánicos como productos protectores de madera (véase E. H. Pommer en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry en CD Rom, 5. Edición, 1997, Wiley VCH Weinheim, Wood preservation, capítulo 2.3.1). Puesto que los ingredientes activos fungicidas usualmente son hidrosolubles, éstos se formulan como soluciones en solventes orgánicos para propósitos de protección de la madera. El uso de solventes, sin embargo, está ligado con costos adicionales y además no es deseado por razones de seguridad industrial y por razones de protección ambiental.

20 En la protección de vegetales, los agentes activos fungicidas que presentan solamente una baja solubilidad en agua con frecuencia se formulan en forma de suspensiones o emulsiones acuosas. Mientras que las emulsiones usualmente contienen solamente solventes orgánicos, usualmente las suspensiones se formulan libres de solventes. En estas suspensiones, el principio o ingrediente activo está presente en forma de partículas finas con tamaño de partícula en el rango de los μm . Si la madera se trata entonces con una suspensión de este tipo, el principio activo permanece sobre la superficie ya que debido al tamaño de las partículas no puede penetrar en los poros de la madera. Sin embargo, esto es obligatorio a fin de lograr una protección efectiva de la madera. Además, el principio activo se retira fácilmente de la superficie debido a las influencias de la intemperie.

25 En repetidas ocasiones, también se proponen barnices fungicidas en calidad de protección de la madera. En este caso se trata de sistemas acuosos de pintura a base de látices poliméricos que contienen el ingrediente activo en forma suspendida. Tampoco aquí es suficiente la protección de la madera puesto que los ingredientes activos no penetran la madera sino se quedan en la superficie de la madera.

30 WO 2005/046328 describe formulaciones de nanopartículas que contienen un ingrediente activo y copolímero para el cual está compuesto de monómeros que tienen grupos de ácido sulfónico y otros compuestos insaturados de modo olefínico. Además, se describen usos de tales formulaciones en forma de dispersiones acuosas para combatir plagas animales, hongos nocivos y crecimiento indeseado de vegetales.

35 Los documentos Y. Liu, P. Laks, P. Heiden, Journal of Applied Polymer Science 2002, 86, 615-621; Y. Liu, P. Laks, P. Heiden, Journal of Applied Polymer Science 2002, 86, 608-614; Y. Liu, P. Laks, P. Heiden, Journal of Applied Polymer Science 2002, 86, 596-607; e Y. Liu, L. Yan, P. Heiden, P. Laks, Journal of Applied Polymer Science 2001, 79, 458-465, describen nanopartículas poliméricas que contienen fungicida, suspensiones acuosas de tales nanopartículas así como su utilización como productos protectores de madera. Los componentes poliméricos de las nanopartículas son polivinilpiridina (PVP), copolímeros de vinilpiridina (VP) y estireno, los cuales se forman a partir de al menos 70% en peso de VP, o mezclas de PVP y poliésteres altamente ramificados.

40 En repetidas ocasiones se ha propuesto formular ingredientes activos fungicidas hidrosolubles en forma de micro- o nanoemulsiones acuosas (véase, por ejemplo, WO 02/082900, WO 02/45507 und WO 99/65301). A diferencia de las macro emulsiones convencionales, habitualmente turbias lechosas, en las cuales la fase dispersada presenta tamaño de partículas claramente por encima de 1 μm , los ingredientes activos en las micro- o nanoemulsiones transparentes a opacas se encuentran en forma finamente distribuida con tamaño de partícula claramente por debajo de los 1000 nm hasta los 10 nm o menos [véase al respecto D.J. Shaw, Introduction to Colloid and Surface Chemistry, Butterworths, London 1986, página 273]. No obstante, para la preparación de micro- o nanoemulsiones de este tipo se necesitan cantidades comparativamente grandes de emulsionante y de solventes orgánicos. Debido al alto contenido de emulsionante existe el riesgo de que el ingrediente activo se retire de la madera o del material tratado que contiene celulosa al lavar con agua debido al alto contenido de emulsionante. A su vez, los solventes no son deseados por razones de seguridad industrial y de costes. Además, utilizando emulsionantes se incrementa la capacidad de absorción de agua de la madera en caso de humedecerse y también la humedad de compensación

durante el almacenamiento en clima húmedo, en comparación con la madera no tratada, lo cual hace que la madera sea más susceptible para la infestación con hongos nocivos. Otro problema de las microemulsiones de este tipo es su inestabilidad respecto de la separación de componentes. Una tal separación de componentes puede aparecer si la microemulsión pierde emulsionante debido a una alta afinidad del emulsionante hacia la madera o a una pérdida de solvente, lo cual puede pasar fácilmente en caso de impregnación a presión.

Por lo tanto, el problema en que se fundamenta la presente invención es proporcionar una composición acuosa, con efecto fungicida, de ingredientes activos fungicidas con baja hidrosolubilidad, es decir una solubilidad en agua de menos de 5 g/l, principalmente menos de 1g/l a 25 °C/1013 mbar, la cual es adecuada de manera ventajosa para la protección de materiales celulósicos, principalmente madera, de la infestación con hongos nocivos. La composición debe contener principalmente sólo cantidades pequeñas de compuestos orgánicos volátiles o no contener compuestos orgánicos volátiles, tales como solventes orgánicos. Además, el ingrediente activo no debe eliminarse por lavado incluso debido al efecto de agua, o al menos no debe eliminarse en medida considerable, de los materiales tratados. Además, las composiciones acuosas de ingrediente activo deben presentar una estabilidad mejorada que las suspensiones o microemulsiones convencionales.

Se ha encontrado de manera sorprendente que este problemas se resuelve mediante una composición acuosa de ingrediente activo en la cual el ingrediente activo fungicida hidrosoluble, o soluble en agua solamente en una medida insignificante, está presente en las partículas poliméricas de un polímero hidrosoluble, en partículas finas; las partículas poliméricas tienen un tamaño de partícula promedio no mayor a 300 nm y en cuyo caso el polímero está compuesto por al menos 60% en peso, respecto de la cantidad total de los monómeros M, de al menos un monómero M1 neutro, insaturado monoetilénicamente, con una hidrosolubilidad no mayor a 30 g/l a 25 °C, que se seleccionan entre estireno y ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con 3 a 8 átomos de C con alcoholes de C₁-C₁₀ o con cicloalcoholes de C₅-C₈, y hasta 40% en peso, respecto de la cantidad total de los monómeros M, de uno o varios de los monómeros M2 etilénicamente insaturados, distintos de los monómeros M1, en cuyo caso el polímero puede obtenerse mediante polimerización en emulsión acuosa, por radicales libres, de una emulsión de aceite en agua de los monómeros M, en cuyo caso las gotas de monómero de la emulsión aceite en agua que va polimerizarse contienen el ingrediente activo fungicida en forma disuelta.

De esta manera, la presente invención se refiere a una composición acuosa de ingrediente activo que contiene:

a) al menos un ingrediente activo orgánico fungicida con una hidrosolubilidad mayor a 5 g/l a 25 °C/1013 mbar y

b) un polímero en forma de partículas finas con un tamaño de partícula determinado mediante dispersión dinámica de la luz no mayor a 300 nm, donde las partículas poliméricas contienen el ingrediente activo,

en cuyo caso el polímero está constituido de monómeros etilénicamente insaturados M, que comprenden:

- al menos 60% en peso respecto de la cantidad total de los monómeros M, de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado, neutro M1 con una hidrosolubilidad no mayor a 30 g/l a 25 °C, que se selecciona entre estireno y ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con 3 a 8 átomos de C con alcoholes de C₁-C₁₀ o con cicloalcoholes de C₅-C₈, y

- hasta 40% en peso respecto de la cantidad total de los monómeros M, de uno o varios de los monómeros M2 etilénicamente insaturados, distintos de los monómeros M1,

en cuyo caso el polímero puede obtenerse mediante polimerización en emulsión acuosa por radicales libres de una emulsión aceite en agua de los monómeros M, en cuyo caso las gotas de monómeros de la emulsión aceite en agua que va polimerizarse contienen el ingrediente activo fungicida en forma disuelta.

Las composiciones de acuerdo con la invención son preparaciones acuosas estables de ingredientes activos fungicidas hidrosolubles o mínimamente solubles en agua, los cuales son adecuados fundamentalmente para todas las aplicaciones en las que se quieran lograr una protección efectiva de la infestación con microorganismos, especialmente hongos nocivos. Sorprendentemente, a pesar de la incorporación del ingrediente activo fungicida a una matriz polimérica, la cantidad a emplear de ingrediente activo, requerida para la protección efectiva, no es superior y en algunos casos incluso es inferior que al usar preparaciones acuosas convencionales de ingrediente activo.

La presente invención también se refiere al uso de composiciones acuosas de este tipo para combatir microorganismos, principalmente para combatir hongos nocivos. El concepto "combatir" comprende en este caso y en lo sucesivo evitar o impedir una infestación con microorganismos, principalmente hongos nocivos, así como, matar los organismos, particularmente los hongos nocivos, en los sustratos infestados.

Las composiciones de acuerdo con la invención son adecuadas de modo particular para combatir microorganismos, principalmente hongos nocivos en la madera y otros materiales celulósicos, y principalmente para la protección de estos materiales ante una infestación con microorganismos, principalmente hongos nocivos. Por lo tanto, una modalidad particular de la invención se refiere al uso de las composiciones de este tipo para proteger materiales que contienen celulosa contra una infestación con microorganismos, principalmente contra una infestación con hongos dañinos a la madera.

Las composiciones acuosas de la invención también son adecuadas, no obstante, para otras aplicaciones en las que se desea combatir microorganismos, especialmente hongos nocivos, por ejemplo en protección de vegetales para combatir microorganismos dañinos para los vegetales, en el tratamiento de semillas, así como en la protección de materiales tales como productos para conservar en macetas o tiestos y películas, para la pintura anti-incrustaciones y para la protección de cuero y otros materiales orgánicos contra la infestación de microorganismos nocivos.

Los tamaños de partículas indicados aquí del polímero en forma de partículas finas son tamaños medios ponderados de partículas, tal como se determinan mediante dispersión dinámica de la luz. Los métodos para esto son corrientes para el experto en la materia, por ejemplo a partir de H. Wiese en D. Distler, *Dispersiones Poliméricas Acuosas*, Wiley-VCH 1999, capítulo 4.2.1, páginas 40 y siguientes y la bibliografía 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. El tamaño medio de las partículas se encuentra preferentemente en el rango de 10 a 250 nm, principalmente en el rango de 20 a 200 nm, particularmente preferible en el rango de 30 a 150 nm y muy particularmente preferido en el rango de 30 a 100 nm.

De acuerdo con la invención, el polímero está constituido en al menos 60% en peso, respecto de la cantidad total de los monómeros M que forman el polímero, preferiblemente en 60 a 99,5% en peso y particularmente preferible 70 a 99% en peso de monómeros M1 monoetilénicamente insaturados, neutros, con una hidrosolubilidad no mayor a 30 g/l a 25 °C/1013 mbar. La hidrosolubilidad de los monómeros M1 en estas condiciones se encuentra en 0,1 a 20 g/l. Los monómeros M1 se seleccionan entre estireno y ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados, con 3 a 8 y principalmente 3 o 4 átomos de C con alcoholes de C₁-C₁₀ o con cicloalcoholes de C₅-C₈, principalmente ésteres del ácido acrílico, del ácido metacrílico, del ácido crotonico, diésteres del ácido maleico, del ácido fumárico y del ácido itacónico y particularmente preferible ésteres del ácido acrílico con alcoholes de C₂-C₁₀ (= acrilatos de alquilo de C₂-C₁₀) como acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de ter-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de 3-propilheptilo y ésteres del ácido metacrílico con alcoholes de C₁-C₁₀ tales como metacrilato de metilo, metacrilato de heptilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de ter-butilo, metacrilato de n-hexilo y similares. Los monómeros M1 preferidos son estireno, acrilatos de alquilo de C₂-C₁₀, principalmente acrilatos de alquilo de C₂-C₈, y metacrilatos de alquilo de C₁-C₁₀.

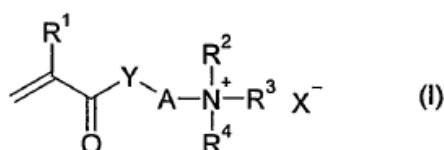
De manera ventajosa, los monómeros M etilénicamente insaturados que forman el polímero comprenden además al menos 0,5 a 40% en peso, principalmente 1 a 30% en peso de al menos un monómero M2 etilénicamente insaturado, diferente del monómero M1.

Entre los monómeros M2 se cuentan principalmente monómeros M2a monoetilénicamente insaturados que presentan al menos un grupo ácido o al menos un grupo aniónico, principalmente monómeros M2a, que presentan un grupo de ácido sulfónico, un grupo de ácido fosfónico o uno o dos grupos de ácido carbónico, así como las sales de los monómeros M2a, principalmente las sales de metal alcalino, por ejemplo las sales de sodio o potasio así como las sales de amonio. Entre éstas se cuentan ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados, principalmente ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, ácido 2-acriloxietansulfónico y ácido 2-metacriloxietansulfónico, ácido 3-acriloxi- y 3-metacriloxipropansulfónico, ácido vinilbencenosulfónico y sus sales, ácidos fosfónicos etilénicamente insaturados, como ácido vinilfosfónico y éster dimetilico de ácido vinilfosfónico y sus sales y ácidos mono- (de C₃-C₈) y dicarboxílicos (de C₄-C₈) α,β -etilénicamente insaturados, principalmente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico. El contenido de los monómeros M2a con frecuencia no constituye más de 35% en peso, preferiblemente no más del 20% en peso, por ejemplo 0,1 a 20% en peso y principalmente 0,5 a 15% en peso, respecto de la cantidad total de los monómeros M.

Entre los monómeros M2 se cuentan además los monómeros M2b neutros, monoetilénicamente insaturados, que tienen una hidrosolubilidad de al menos 50 g/l a 25 °C y principalmente de al menos 100 g/l a 25 °C. Ejemplos de estos son las amidas de los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados previamente mencionados, principalmente acrilamida y metacrilamida, nitrilos etilénicamente insaturados como metacrilnitrilo y acrilnitrilo, ésteres de hidroxialquilo de los ácidos monocarboxílicos de C₃-C₈ y de los ácidos dicarboxílicos de C₄-C₈ α,β -etilénicamente insaturados, principalmente acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de 2- y 3-hidroxipropilo, metacrilato de 2- y 3-hidroxipropilo, ésteres de los ácidos mono- y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados previamente mencionados con polialquilenglicoles de C₂-C₄, principalmente los ésteres de estos ácidos carboxílicos con polietilenglicol o alquil-polietilenglicoles, en cuyo caso el residuo de (alquil)polietilenglicol usualmente tiene un peso molecular en el rango de 100 a 3000. Entre los monómeros M2b se cuentan además N-vinilamidas como N-vinilformamida, N-vinilpirrolidona, N-vinilimidazol y N-vinilcaprolactama. El contenido de los

monómeros M2b constituirá preferiblemente no más de 20% en peso y principalmente no más de 10% en peso, por ejemplo 0,1 a 10 y principalmente 0,5 a 5% en peso, respecto del peso total de los monómeros M.

Entre los monómeros M2 se cuentan además monómeros M2c monoetilénicamente insaturados, los cuales tienen al menos un grupo catiónico y/o al menos un grupo capaz de protonizarse en el medio acuoso. Entre los monómeros M2c se cuentan principalmente aquellos que tienen un grupo amino capaz de protonizarse, un grupo amonio cuaternario, un grupo imino capaz de protonizarse o un grupo imino cuaternizado. Ejemplos de monómeros con un grupo imino protonizable son N-vinilimidazol y vinilpiridina. Ejemplos de monómeros con un grupo imino cuaternizado son sales de N-alquilvinilpiridinio y sales de N-alquil-N'-vinilimidazolínio tales como cloruro de N-metil-N'-vinilimidazolínio o metosulfato. Entre los monómeros M2c se prefieren principalmente los monómeros de la fórmula general I



donde

R¹ significa hidrógeno o alquilo de C₁-C₄, principalmente hidrógeno o metilo,

R², R³ independientemente uno de otro significan alquilo de C₁-C₄, principalmente metilo, y

R⁴ significa hidrógeno o alquilo de C₁-C₄, principalmente hidrógeno o metilo,

Y representa hidrógeno, NH o NR⁵ con R⁵ = alquilo de C₁-C₄,

A representa alquileno de C₂-C₈, por ejemplo 1,2-etandiilo, 1,2- o 1,3-propandiilo, 1,4-butandiilo o 2-metil-1,2-propandiilo, el cual opcionalmente está interrumpido por 1, 2 o 3 átomos de oxígeno no adyacentes, y

X⁻ representa un equivalente de aniones, por ejemplo Cl⁻, HSO₄⁻, ½ SO₄²⁻ o CH₃OSO₃⁻ etc.,

y para R⁴ = H, entre las bases libres de los monómeros de la fórmula I.

Ejemplos de monómeros de este tipo son acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, 2-(N,N-dimetilamino)etilacrilamida, 3-(N,N-dimetilamino)propilacrilamida, 3-(N,N-dimetilamino)propilmetacrilamida, 2-(N,N-dimetilamino)etilmetacrilamida, cloruro acrilato de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilo, cloruro metacrilato de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilo, cloruro de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilmetacrilamida, cloruro de 3-(N,N,N-trimetilamonio)propilacrilamida, cloruro de 3-(N,N,N-trimetilamonio)propilmetacrilamida, cloruro de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilacrilamida, así como los metosulfatos y sulfatos correspondientes.

En una modalidad preferida, los monómeros M que forman el polímero comprende al menos un monómero M2c. El contenido de los monómeros M2c es entonces ventajosamente de 0,1 a 20% en peso, principalmente 0,5 a 10 % en peso, y particularmente preferible 1 a 7 % en peso, respecto de la cantidad total de los monómeros M.

En una modalidad particularmente preferida de la invención del polímero tiene una carga neta catiónica, es decir el contenido molar de los monómeros M2c superan el contenido molar de los monómeros M2a en el polímero y es preferentemente de 110% molar, principalmente de al menos 120% molar y particularmente preferible de al menos 150% molar, respecto de los monómeros M2a.

Entre los monómeros M2 se cuentan además todos los monómeros que pueden emplearse usualmente en una polimerización en emulsión. El contenido de monómeros que tienen dos o más enlaces dobles etilénicamente insaturados, no conjugados, usualmente constituye, sin embargo, no más de 5% en peso, no más de 2% en peso, por ejemplo 0,01 a 2 % en peso y principalmente 0,05 a 1,5 % en peso, respecto de la cantidad total de monómeros.

Además, ha demostrado ser ventajoso cuando el polímero contenido en las composiciones de la invención tiene una temperatura de transición vítrea T_g de al menos 10 °C, preferiblemente de al menos 20 °C y principalmente de al menos 30 °C. La temperatura de transición vítrea principalmente no sobrepasa un valor de 180 °C y particularmente preferible de 130 °C. Si la composición de ingrediente activo según la invención comprende varios polímeros con diferente temperatura de transición vítrea, ya sea en forma de polímeros por polimerización escalonada o polímeros

núcleo-corteza, o en forma de mezclas de diferentes polímeros, el contenido de polímeros con una temperatura de transición vítrea de al menos 10 °C, preferiblemente de al menos 20 °C y principalmente de al menos 30 °C se encuentra en al menos 40 % en peso.

5 Por temperatura de transición vítrea T_g se entiende aquí la "temperatura de punto medio" determinada mediante termo análisis diferencial (DSC) de acuerdo con ASTM D 3418-82 (véase Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Volumen A 21, VCH Weinheim 1992, página 169 así como Zosel, Farbe y Lack 82 (1976), p. 125-134, véase también DIN 53765).

10 En relación con esto, resulta de ayuda estimar la temperatura de transición vítrea T_g del copolímero P. De acuerdo con Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc.(Ser. II) 1, 123 [1956] y la Enciclopedia de la química industrial de Ullmann, Weinheim(1980), páginas 17-18) para la temperatura de transición vítrea de los polímeros mixtos débilmente reticulados, con grandes masas molares, es válido en una buena aproximación

$$\frac{1}{T_g} = \frac{X^1}{T_g^1} + \frac{X^2}{T_g^2} + \dots + \frac{X^n}{T_g^n}$$

15 Donde X^1, X^2, \dots, X^n significan las fracciones de masa de los monómeros 1, 2, ..., n y $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$ significan las temperaturas de transición vítrea del polímero constituido respectivamente solamente de uno de los monómeros 1, 2, ..., n en grados Kelvin. Éstas últimas se conocen, por ejemplo, a partir de la Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, Vol. A 21 (1992) p. 169 o a partir de J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 3rd ed., J. Wiley, New York 1989.

20 Como ingredientes activos se toman en consideración fundamentalmente todas las sustancias orgánicas con baja hidrosolubilidad que inhiban el crecimiento o la multiplicación de hongos nocivos o que los maten. Su hidrosolubilidad a 25 °C/1013 mbar por lo regular es no mayor a 5 g/l, con frecuencia no mayor a 3 g/l y principalmente no más de 1 g/l, por ejemplo 0,001 g/l a 1 g/l, principalmente 0,002 a 0,5 g/l a 25 °C/1013 mbar.

Ejemplos de ingredientes activos adecuados los compuestos listados como fungicidas en el Compendium of Pesticide Common Names: <http://www.hclrss.demon.co.uk/class-fungicides.html> (índice de nombres comunes). Entre estos se cuentan, por ejemplo:

- 25
- acilalaninas como benalaxil, metalaxil, ofurace, oxadixil;
 - compuestos de morfolina como aldimorph, dodina, dodemorph, fenpropimorph, fenpropidin, guazatina, iminocadina, spiroxamina, tridemorph;
 - anilino pirimidinas como pirimetanil, mepanipyrim o cyrodinil;
 - antibióticos como cicloheximida, griseofulvina, kasugamicina, natamicina, polioxina o estreptomycin;
- 30
- azoles como azaconazol, bitertanol, bromoconazol, cyproconazol, diclobutrazol, difenoconazol, dinitroconazol, epoxiconazol, fenbuconazol, fluquiconazol, flusilazol, flutriafol, ketoconazol, hexaconazol, imazalil, metconazol, myclobutanil, penconazol, propiconazol, procloraz, protioconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefon, triadimenol, triflumizol, triticonazol;
 - dicarboximidias como iprodion, myclozolin, procymidon, vinclozolin;
- 35
- ditiocarbamatos como ferbam, nabam, maneb, mancozeb, metam, metiram, propineb, policarbamato, thiram, ziram, zineb;
 - compuestos heterocíclicos como anilazin, benomyl, boscalid, carbendazim, carboxin, oxicarboxin, cyazofamid, dazomet, dithianon, famoxadon, fenamidon, fenarimol, fuberidazol, flutolanil, furametpyr, isoprothiolan, mepronil, nuarimol, probenazol, proquinazid, pyrifenoxy, pyroquilon, quinoxifen, silthiofam, thiabendazol, thifluzamid, metiltiofanato, tiadinil, triclozazol, triforine;
- 40
- derivados de nitrofenilo, como binapacril, dinocap, dinobuton, nitroftal-isopropilo;
 - fenil-pirroles como fenpiclonil o fludioxonil;

- estrobilurinas como dimoxistrobin, fluoxastrobin, kresoxim-metilo, metominostrobin, oryastrobin, picoxistrobin, pyraclostrobin y trifloxistrobin;
- 5 • otros fungicidas como acibenzolar-S-metilo, benzoato de benzoilo, dodecilguanidina-clorhidrato, bentiavalicarb, carpropamida, clorothalonil, cyflufenamida, cymoxanil, diclomezin, diclocymet, diethofencarb, difenphos, etaboxam, fenhexamida, acetato de fentin, fenoxanil, ferimzone, fluazinam, fosetil, fosetil-aluminio, iprovalicarb, hexaclorobenceno, metrafenona, pencycurona, propamocarb, ftalid, toloclofos-metilo, quintozeno, zoxamida;
- derivados de ácido sulfénico como captafol, captan, diclofluanida, folpet, toliifluanida;
- amidas de ácido cinámico y análogos como dimethomorph, flumetover o flumorph;

Entre estos se cuentan además:

- 10 • compuestos de yodo diyodometil-p-tolilsulfona, alcohol 3-yodo-2-propinílico, 4-clorofenil-3-yodopropargilformal, carbonato de 3-bromo-2,3-diyodo-3-propeniletilo, alcohol 2,3,3-triyodoalílico, 3-alcohol bromo-2,3-diyodo-2-propenílico, carbamato de 3-yodo-2-propinil-n-butilo, carbamato de 3-yodo-2-propinil-n-hexilo, carbamato de 3-yodo-2-propinilfenilo, carbamato de O-1-(6-yodo-3-oxohex-5-inil)butilo, carbamato de O-1-(6-yodo-3-oxohex-5-inil)fenilo, nappocida;
- 15 • derivados de fenoles como tribromofenol, tetraclorofenol, 3-metil-4-clorofenol, diclorofeno, O-fenilfenol, m-fenilfenol, 2-bencil-4-clorofenol;
- isotiazolinonas como N-metilisotiazolin-3-ona, 5-cloro-N-metilisotiazolin-3-ona, 4,5-dicloror-N-octilisotiazolin-3-ona, N-octil-isotiazolin-3-ona;
- (benz)isotiazolinone como 1,2-bencisotiazol-3(2H)ona, 4,5-trimetilisotiazol-3-ona, 2-octil-2H-isotiazol-3-ona;
- 20 • piridinas como 1-hidroxi-2-piridintiona (sales de Na, Fe, Mn, Zn), tetracloro-4-metilsulfonilpiridina;
- jabones de metal como naftenato, octato, 2-etilhexanoato, oleato, fosfato, benzoato de estaño, cobre, zinc;
- compuestos orgánicos de estaño, por ejemplo compuestos de tributil (TBT) estaño como tributilestaño y derivados de tributil(mononaftenoiloxi)estaño;
- dialquilditiocarbamato y las sales de Na y Zn de dialquilditiocarbamatos, tetrametiltiouramdisulfuro;
- 25 • nitrilos como 2,4,5,6-tetraclorisoftalodinitrilo;
- benzotiazoles como 2-mercaptobenzotiazol;
- quinolinas como 8-hidroxiquinolina y sus sales de Cu;
- Tris-N-(ciclohexildiazeniodioxi)-aluminio, N-(ciclohexildiazeniodioxi)-tributilestaño, bis-N-(ciclohexildiazeniodioxi)-cobre;
- 30 • 3-Benzo(b)tien-2-il-5,6-dihidro-1,4,2-oxatiazin-4-óxido (bethoxazin).

Teniendo en cuenta el uso de las composiciones de la invención para proteger materiales que contienen celulosa de la infestación con microorganismos relevantes en la protección de madera, ante todo moho, hongos que descoloran y hongos que destruyen la madera, se prefieren principalmente aquellos fungicidas que son eficaces, por ejemplo, frente a los siguientes grupos de microorganismos:

- 35 Hongos que descoloran la madera:
 - Ascomicetos tales como *Ophiostoma* sp. (por ejemplo *Ophiostoma piceae*, *Ophiostoma piliferum*), *Ceratocystis* sp. (por ejemplo *Ceratocystis coerulescens*), *Aureobasidium pullulans*, *Sclerophoma* sp. (por ejemplo *Sclerophoma pityophila*);
 - Deuteromicetos tales como *Aspergillus* sp. (por ejemplo *Aspergillus niger*), *Cladosporium* sp. (por ejemplo *Cladosporium sphaerospermum*), *Penicillium* sp. (por ejemplo *Penicillium funiculosum*), *Trichoma* sp. (por
- 40

ejemplo *Trichoma viride*), *Alternaria* sp. (por ejemplo *Alternaria alternata*), *Paecilomyces* sp. (por ejemplo *Paecilomyces variotii*);

- Cigomicetos tales como *Mucor* sp. (por ejemplo *Mucor hiemalis*);

Hongos que destruyen la madera:

- 5
- Ascomicetos tales como *Chaetomium* sp. (por ejemplo *Chaetomium globosum*), *Humicola* sp. (por ejemplo *Humicola grisea*), *Petriella* sp. (por ejemplo *Petriella setifera*), *Trichurus* sp. (por ejemplo *Trichurus spiralis*);
 - Basidiomicetos tales como *Coniophora* sp. (por ejemplo *Coniophora puteana*), *Coriolus* sp. (por ejemplo *Coriolus versicolor*), *Gloeophillum* sp. (por ejemplo *Gloeophillum trabeum*), *Lentinus* sp. (por ejemplo *Lentinus lepideus*), *Pleurotus* sp. (por ejemplo *Pleurotus ostreatus*), *Poria* sp. (por ejemplo *Poria placenta*, *Poria vaillantii*), *Serpula* sp. (por ejemplo *Serpula lacrymans*) y *Tyromyces* sp. (por ejemplo *Tyromyces palustris*),
- 10

Por lo tanto, los ingredientes activos preferidos se seleccionan del grupo de los conazoles, del grupo de las morfolinas, del grupo de las estrobilurinas, del grupo de los tiazoles, del grupo de las sulfenamidas y del grupo de los compuestos de yodo.

- 15
- Principalmente se prefieren aquellos fungicidas que se mencionan en el reglamento de biocidas de la Unión Europea (REGLAMENTO (EG) No. 2032/2003 de la Comisión del 4 de noviembre de 2003) en la clase 08 (protectores de madera).

- 20
- Las preparaciones acuosas de ingrediente activo según la invención contienen el ingrediente activo fungicida por lo regular en una cantidad de 0,1 a 50 % en peso, preferentemente en una cantidad de 0,2 a 30 % en peso y principalmente en una cantidad de 0,5 a 20 % en peso, respecto del polímero contenido en la composición o respecto de la cantidad total de los Monómeros M que se emplean para la preparación del polímero.

- 25
- Junto con el ingrediente activo fungicida, las composiciones de la invención también pueden contener uno o varios ingredientes activos insecticidas. En una modalidad preferida, los ingredientes activos insecticidas se encuentran en las partículas poliméricas conjuntamente con al menos un ingrediente activo fungicida. El ingrediente activo insecticida es preferiblemente un ingrediente activo orgánico con una baja hidrosolubilidad, por lo regular no mayor a 5 g/l, preferentemente no mayor a 3 g/l y principalmente no mayor a 1 g/l, por ejemplo 0,001 a 1 g/l o 0,002 a 0,5 g/l a 25 °C/1013 mbar. Ejemplos de ingredientes activos insecticidas adecuados son los compuestos listados como insecticidas en el Compendium of Pesticide Common Names: <http://www.hclrss.demon.co.uk/class-insecticides.html> (Índice de nombres comunes). Entre estos se cuentan, por ejemplo:

- 30
- Organo(tio) fosfatos tales como Acephate, Azamethiphos, Azinphos-metilo, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos-metilo, Chlorfenvinphos, Diazinon, Dichlorvos, Dicrotophos, Dimethoate, Disulfoton, Ethion, Fenitrothion, Fenthion, Isoxathion, Malathion, Metamidophos, Methidathion, Metil-Parathion, Mevinphos, Monocrotophos, Oxidemeton-metilo, Paraoxon, Parathion, Phenthoate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phorate, Phoxim, Pirimiphos-metilo, Profenofos, Prothiofos, Sulprophos, Triazophos, Trichlorfon;

- 35
- Carbamatos tales como Alanycarb, Benfuracarb, Bendiocarb, Carbaril, Carbosulfan, Fenoxicarb, Furathiocarb, Indoxacarb, Methiocarb, Methomil, Oxamil, Pirimicarb, Propoxur, Thiodicarb, Triazamate;

- Piretroides tales como Allethrin, Bifenthrin, Cyfluthrin, Cyphenothrin, Cypermethrin así como los alfa-, beta-, theta- y zeta- isómeros, Deltamethrin, Esfenvalerate, Ethofenprox, Fenpropathrin, Fenvalerate, Cyhalothrin, Lambda-Cyhalothrin, Imiprothrin, Permethrin, Prallethrin, Pyrethrin I, Pyrethrin II, Silafluofen, Tau-Fluvalinate, Tefluthrin, Tetramethrin, Tralomethrin, Transfluthrin, Zeta-Cypermethrin;

- 40
- Reguladores de crecimiento de artrópodos tales como: a) seguidores de síntesis de quitina Chitinsyntheseinhibitoren; por ejemplo ureas de benzoilo tales como Chlorfluazuron, Cyromacin, Diflubenzuron, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Lufenuron, Novaluron, Teflubenzuron, Triflumuron; Buprofezin, Diofenolan, Hexythiazox, Etoxazole, Clofentazine; b) antagonistas de Ecdysone tales como Halofenozide, Methoxifenozone, Tebufenozide; c) juvenoides tales como Pyriproxifen, Methoprene, Fenoxicarb; d) inhibidores de biosíntesis de lípidos tales como Spirodiclofen;
- 45

- Neonicotinoides tales como Flonicamid, Clothianidin, Dinotefuran, Imidacloprid, Thiamethoxam, Nitenpyram, Nithiazin, Acetamiprid, Thiocloprid;

- Insecticidas de pirazol tales como Acetoprole, Ethiprole, Fipronil, Tebufenpyrad, Tolfenpyrad y Vaniliprole.

- Además, Abamectin, Acequinocil, Amitraz, Azadirachtin, Bifenazate, Cartap, Chlorfenapyr, Chlordimeform, Cyromazine, Diafenthiuron, Diofenolan, Emamectin, Endosulfan, Fenazaquin, Formetanate, Formetanate-clorhidrato, Hydrametilnon, Indoxacarb, Piperonylbutoxid, Pyridaben, Pymetrozine, Spinosad, Thiamethoxam, Thiocyclam, Pyridalil, Fluacyprim, Milbemectin, Spirosmesifen, Flupyrazofos, NCS 12, Flubendiamid, Atrifluron, Benclothiaz, Pyrafluprole, Pyriprole, Amidoflumet, Flufenerin, Cyflumetofen, Lepimectin, Profluthrin, Dimefluthrin y Metaflumizone.

Entre estos se prefieren aquellos insecticidas que son efectivos contra insectos destructores de madera y principalmente contra los siguientes insectos destructores de madera:

Orden de los coleópteros (escarabajos):

- Cerambycidae tales como *Hilotrupes bajulus*, *Callidium violaceum*;
- Lyctidae tales como *Lyctus linearis*, *Lyctus brunneus*;
- Bostrichidae tales como *Dinous minutus*;
- Anobiidae tales como *Anobium punctatum*, *Xestobium rufovillosum*;
- Lymexilidae tales como *Lymexilon navale*;
- Platypodidae tales como *Platypus cilindrus*;
- Oedemeridae tales como *Nacerda melanura*.

Orden de los himenópteros:

- Formicidae tales como *Camponotus abdominalis*, *Lasius flavus*, *Lasius brunneus*, *Lasius fuliginosus*;

Orden de los isópteros (termitas):

- Calotermitidae tales como *Calotermes flavicollis*, *Cryptothermes brevis*;
- Hodotermitidae tales como *Zootermopsis angusticollis*, *Zootermopsis nevadensis*;
- Rhinotermitidae tales como *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes lucifugus*, *Coptotermes formosanus*, *Coptotermes acinaciformis*;
- Mastotermitidae tales como *Mastotermes darwiniensis*.

- Entre estos se cuentan principalmente los ingredientes activos insecticidas de la clase de los piretroides reguladores de crecimiento de artrópodos, tales como inhibidores de biosíntesis de quitina, antagonistas de ecdysone, juvenoides, inhibidores de biosíntesis de lípidos, neonicotinoides, insecticidas de pirazol así como Chlorfenapyr.

- Se prefieren principalmente aquellos ingredientes activos tejidas que se mencionan en el reglamento de biocidas de la Unión Europea (REGLAMENTO (EG) No. 2032/2003 de la Comisión del 4 de noviembre de 2003) en las clases 08 (protectores de madera) y 18 (insecticidas, acaricidas, y sustancias para el control de otros artrópodos).

El ingrediente activo insecticida está contenido, siempre que se desee, en una cantidad de 0,1 a 50 % en peso, preferentemente en una cantidad de 0,2 a 30 % en peso y principalmente en una cantidad de 0,5 a 20 % en peso, respecto de los monómeros M que forman el polímero en la composición de ingrediente activo según la invención.

- Preferentemente, la cantidad total del ingrediente activo en el polímero de las composiciones de la invención es de 0,2 a 50% en peso, en particular de 0,5 a 30% en peso y de manera particularmente preferida, de 1 a 20% en peso, respecto al polímero o respecto a los monómeros M que forman el polímero.

- Las composiciones acuosas de la invención contienen por lo común sustancias tensoactivas para estabilizar las partículas de polímero en el medio acuoso. Entre éstas se cuentan tanto los coloides protectores como también los emulsionantes de bajo peso molecular, en cuyo caso por lo regular estos últimos presentan, a diferencia de los coloides protectores, un peso molecular por debajo de 2000 g/mol, principalmente por debajo de 1000 g/mol (masa

media). Los coloides protectores y los emulsionantes pueden ser tanto de naturaleza catiónica, aniónica, neutra como también zwitteriónica.

Ejemplos de sustancias tensoactivas aniónicas son los emulsionantes aniónicos tales como los sulfonatos alquilfenílicos, los sulfonatos de fenilo, los sulfatos de alquilo, los sulfonatos de alquilo, sulfatos de éter alquílico, sulfatos de éter alquilfenólico, fosfatos de éter alquil-polglicólico, sulfonatos de éter alquildifenílico, fosfatos de éter poliarilfenílico, sulfosuccinatos de alquilo, sulfonatos de olefina, sulfonatos de parafina, sulfonatos de petróleo, táuridos, sarcósidos, ácidos grasos, ácidos alquilnaftalenosulfónicos, ácidos naftalenosulfónicos, inclusive sus sales alcalinas, alcalinotérreas, de amonio y de amina. Ejemplos de coloides protectores aniónicos son los ácidos ligninsulfónicos, los productos de condensación de naftalenos sulfonados con formaldehído o con formaldehído y fenol y opcionalmente urea, así como productos de condensación obtenidos a partir de ácidos fenolsulfónicos, formaldehído y urea, lejía residual de ligninsulfito y ligninsulfonatos así como policarboxilatos tales como poliácridatos, copolímeros de anhídrido maleico / olefina (por ejemplo, Sokalan® CP9, BASF) así como sales alcalinas, alcalinotérreas, de amonio y de amina de los coloides protectores previamente mencionados.

Emulsionantes no iónicos son, por ejemplo, los alcoxilatos alquilfenólicos, los alcoxilatos de alcohol, alcoxilatos de aminas grasas, ésteres de ácidos grasos de polioxietilenglicerol, alcoxilatos de aceite de ricino, alcoxilatos de ácidos grasos, alcoxilatos de amidas de ácidos grasos, polidietanolamida de ácidos grasos, oxilatos de lanolineth, ésteres poliglicólicos de ácidos grasos, alcohol isotridecílico, amidas de ácidos grasos, metilcelulosa, ésteres de ácidos grasos, aceites de silicona, poliglicósidos de alquilo y ésteres de ácidos grasos y glicerol. Ejemplos de coloides protectores no iónicos son polietilenglicol, polipropilenglicol, copolímeros en bloque de polietilenglicol-polipropilenglicol, éter alquílico de polietilenglicol, éter alquílico de polipropilenglicol, copolímeros en bloque de éteres de polietilenglicol y polipropilenglicol y sus mezclas.

Ejemplos de emulsionantes catiónicos son las sales amónicas cuaternarias, por ejemplo sales de trimetil- y trietil-alquil-C₆-C₃₀-amonio, sales de trimetilcetilamonio, sales de dimetil- y dietil-alquil-C₄-C₂₀-amonio, tales como sales de didecil-dimetil-amonio y sales de dicodimetilamonio, sales de metil- y etiltrialquil-C₄-C₂₀-amonio, tales como sales de metiltrioctilamonio, sales de alquil-C₁-C₂₀-di-alquil-C₁-C₄-bencilamonio, tales como las sales de trietilbencilamonio y sales de cocobencildimetilamonio, sales de metil- y etil-di-alquil-C₄-C₂₀-poli(oxietil)amonio, por ejemplo sales de didecilmetilpoli(oxietil)amonio, sales de N-alquil-C₆-C₂₀-piridinio, por ejemplo sales de lauril-piridinio, sales de N-metil- y N-etil-N-alquil-C₆-C₂₀-morfolinio, así como sales de N-metil- y N-etil-N'-alquil-C₆-C₂₀-imidazolinio, en particular los halogenuros, boratos, carbonatos, formiatos, acetatos, propionatos, bicarbonatos, sulfatos y metosulfatos.

Ejemplos de coloides protectores catiónicos son homo- y copolímeros de los monómeros M2c antedichos con un contenido de monómeros M2c de por lo menos 20% en peso, en particular de por lo menos 30% en peso de monómeros M2c, por ejemplo homopolímeros de sales de N-vinil-N-metilimidazolinio o de sales de N-alquilvinilpiridinio así como copolímeros de esos monómeros con monómeros M2b neutros, preferentemente miscibles con agua.

Emulsionantes zwitteriónicos son aquellos con estructuras betaínicas. Sustancias de este tipo son conocidas por el experto en la materia y pueden deducirse del estado de la técnica correspondiente (véase, por ejemplo, R. Heusch, en Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. en CD-ROM, Wiley-VCH 1997, "Emulsions", capítulo 7, Tabla 4).

Habitualmente las composiciones de la invención contienen al menos un emulsionante, preferentemente al menos un emulsionante iónico y opcionalmente uno o varios emulsionantes no iónicos. En cuanto a la aplicación en la protección de maderas, ha resultado ser efectivo si las composiciones de la invención contienen al menos un emulsionante catiónico, principalmente si para preparar el polímero no se emplean monómeros M2c.

La cantidad de emulsionante se encuentra usualmente en el rango de 0,1 a 15 % en peso, principalmente en el rango de 0,2 a 12 % en peso, y particularmente preferible 0,7 a 10 % en peso, respecto de los monómeros M o del polímero P. La cantidad de emulsionante iónico es en tal caso preferentemente de 0,3 a 10 % en peso y principalmente 0,5 a 8 % en peso, respecto de los monómeros M que constituyen el polímero. La cantidad de emulsionante no iónico se encuentra preferentemente en el rango de 0,2 a 12 % en peso, principalmente 0,5 a 10 % en peso, respecto de los monómeros M que constituyen el polímero.

La preparación de composiciones acuosas de la invención comprende una polimerización en emulsión acuosa, por radicales libres, de una emulsión aceite en agua de los monómeros M, donde las gotas de monómeros de la emulsión contienen al menos un ingrediente activo fungicida y opcionalmente un ingrediente activo insecticida. La polimerización se efectúa en tal caso de manera análoga a una polimerización en emulsión convencional, con la diferencia de que la emulsión de monómeros que va polimerizarse contiene disuelto el ingrediente activo en las gotas de monómeros.

La emulsión de aceite en agua de la solución de ingrediente activo-monómero puede generarse in-situ adicionando una solución del ingrediente activo a los monómeros M que van a polimerizarse en el recipiente de polimerización que se encuentra en condiciones de polimerización. De manera preferente, sin embargo, se disuelve el ingrediente activo en los monómeros M y la solución de monómeros obtenida de esta manera se traslada a una emulsión de monómeros acuosa antes de llevar la emulsión de monómero/ingrediente activo obtenida de esta manera a la reacción de polimerización.

Por lo regular, la polimerización se efectúa de acuerdo con un proceso llamado de alimentación de monómeros, es decir que la cantidad principal, preferentemente al menos 70% y principalmente al menos 90% de la solución del ingrediente activo en los monómeros M o la cantidad principal, preferentemente de al menos 70% y principalmente de al menos 90% de la emulsión de monómeros/ingrediente activo se introducen al recipiente de polimerización en el transcurso de la reacción de polimerización. Preferentemente, la adición de la solución o de la emulsión de monómero/ingrediente activo se efectúa durante un lapso de al menos 0,5 h, preferentemente de al menos 1 h, por ejemplo 1 a 10 h y principalmente 2 a 5 h. La adición de la solución o de la emulsión de monómeros/ingrediente activo puede efectuarse con una velocidad de adición constante o variable, por ejemplo a intervalos con velocidad constante de adición o con velocidad variable de adición o continuamente con velocidad variable de adición. La composición de la solución o de la emulsión de monómero/ingrediente activo puede permanecer constante o variar durante la adición, en cuyo caso las modificaciones pueden efectuarse en respecto de la composición de monómeros y también respecto del tipo de ingrediente activo o de la concentración del ingrediente activo.

En una modalidad preferida de la invención, en el transcurso de la adición de monómeros la composición de monómeros cambia de tal modo que se obtienen zonas de polímero con diferente temperatura de transición vítrea en las partículas del polímero. Esto se logra mediante una llamada polimerización escalonada. Para esto se polimeriza primero en una primera etapa una primera solución o emulsión de monómeros/ingrediente activo cuya composición monomérica corresponde a una temperatura de transición vítrea T_G^1 , y se adiciona a esto una segunda solución o emulsión de monómero/ingrediente activo cuya composición corresponde a una temperatura de transición vítrea T_G^2 (etapa 2) y opcionalmente a continuación, de manera sucesiva, se adicionan una o más soluciones o emulsiones de monómero/ingrediente activo, cuya composición corresponde respectivamente a una temperatura de transición vítrea T_G^n , en cuyo caso n representa la etapa respectiva. De manera preferente, las respectivas temperaturas de transición vítrea se diferencian en los polímeros obtenidos en las etapas de polimerización sucesivas en al menos 10 K, principalmente en al menos 20 K y particularmente preferible en al menos 30 K, por ejemplo 30 K a 200 K, principalmente 40 K a 160 K. Por lo regular, la cantidad de monómeros copolimerizada en una cantidad de monómeros constituye al menos 5 % en peso, preferentemente al menos 10 % en peso, por ejemplo 5 a 95 % en peso, principalmente 10 a 90 % en peso en una polimerización de dos etapas y 5 a 90 o 5 a 85 % en peso, principalmente 10 a 80 % en peso en una polimerización de tres o más etapas.

Para la preparación de la composición de la invención y para las propiedades de la composición de ingrediente activo, ha demostrado ser ventajoso si la polimerización en emulsión se realiza en presencia de un polímero semilla (látex semilla). Es decir, un látex polimérico en forma de partículas finas, cuyo tamaño de partícula promedio usualmente no es mayor a 100 nm, principalmente no mayor a 80 nm y particularmente preferible no mayor a 50 nm. Los monómeros que constituyen el látex semilla se seleccionan preferentemente en al menos 90 % en peso, principalmente al menos 95 % en peso y con frecuencia en más de 99 % en peso entre los monómeros M1, en cuyo caso, para estabilizar también cantidades pequeñas, el látex semilla puede contener por ejemplo 0,1 a 10 % en peso, principalmente 0,1 a 5 % en peso y especialmente 0,1 a 1 % en peso de monómeros M2 diferentes de los primeros, por ejemplo monómeros M2a. Con frecuencia, el látex semilla presenta una temperatura de transición vítrea de al menos 10, principalmente de al menos 50 y con frecuencia de al menos 80°C. La cantidad de látex semilla usualmente es de 0,01 a 5 % en peso, principalmente 0,1 a 4 % en peso, respecto de los monómeros M1 que van a polimerizarse. La cantidad principal preferentemente, y la cantidad total principalmente, del látex semilla se encuentra al inicio de la polimerización completamente en el recipiente de reacción. El látex semilla también puede generarse in situ en el recipiente de polimerización, mediante polimerización en emulsión por radicales libres de los monómeros que generan el látex semilla, en cuyo caso los monómeros que forman el látex semilla se seleccionan de los monómeros M1 y M2 previamente mencionados y principalmente en al menos 90 % en peso de los monómeros M1. El tamaño de partícula deseado del látex semilla puede controlarse de manera conocida por se mediante la proporción de monómero a emulsionante.

Los iniciadores adecuados para la polimerización en emulsión según la invención son adecuados para una polimerización en emulsión y usualmente son iniciadores de polimerización usados que provocan una polimerización por radicales libres de los monómeros M. Entre ellos se cuentan compuestos azoicos tales como 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-metil-butironitrilo), 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxietil)propionamida, 1,1'-azobis(1-ciclohexanarbonitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiroamidina)diclorhidrato, y 2,2'-azobis(2-amidinopropan)diclorhidrato, peróxidos orgánicos o inorgánicos tales como peróxido de diacetilo, peróxido de di-ter.-butilo, peróxido de diamilo, peróxido de dioctanoilo, peróxido de didecanoilo, peróxido de dilauoilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de bis(o-toluilo), peróxido de succinilo, peracetato de ter.-butilo, permaleinato de ter.-butilo, perisobutirato de ter.-butilo, perpivalato de ter.-butilo, peroctoato de ter.-butilo, perneodecanoato de ter.-butilo, perbenzoato de ter.-butilo, peróxido de ter.-butilo, hidroperóxido de ter.-butilo,

hidroperóxido de cumeno, peroxi-2-etilhexanoato de ter.-butilo y peroxidicarbamato de diisopropilo; sales del ácido peroxodisulfúrico temas iniciadores redox.

Preferentemente se emplean iniciadores hidrosolubles, por ejemplo compuestos azoicos catiónicos tales como azobis(dimetilaminopropano), sales del ácido peroxodisulfúrico, principalmente un sistema iniciador de sales de sodio, potasio o amonio, o redox, como agentes de oxidación una sal del ácido peroxodisulfúrico, peróxido de hidrógeno o un peróxido orgánico tal como hidroperóxido de ter.-butilo. Como agente de reducción contienen preferentemente un compuesto de azufre que se selecciona principalmente entre hidrosulfito de sodio, hidroximetanosulfonato de sodio y el producto de adición de hidrosulfito a acetona. Otros agentes adecuados de reducción son compuestos que contienen fósforo, tales como ácido fosforoso, hipofosfitos y fosfinatos, así como hidrazina o hidrato de hidrazina y ácido ascórbico. Además, los sistemas iniciadores redox pueden contener una adición de pequeñas cantidades de sales metálicas redox, tales como sales de hierro, sales de vanadio, sales de cobre, sales de cromo usuales de manganeso, tal como por ejemplo el sistema iniciador redox ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/peroxodisulfato de sodio.

Usualmente se emplea el iniciador en una cantidad de 0,02 a 2 % en peso y principalmente 0,05 a 1,5 % en peso, respecto de la cantidad de los monómeros M. La cantidad óptima de iniciador depende naturalmente del sistema iniciador empleado y puede determinarse por parte del experto en la materia mediante experimentos rutinarios. El iniciador puede cargarse parcial o totalmente en el recipiente de reacción. Preferentemente, la cantidad principal del iniciador, principalmente al menos 80 %, por ejemplo 80 a 99,5 % del iniciador, se adiciona en el transcurso de la polimerización al reactor de polimerización.

La presión y la temperatura son de importancia inferior para la preparación de las composiciones de ingrediente activo según la invención. La temperatura depende naturalmente del sistema iniciador empleado y una temperatura óptima de polimerización puede determinarse por parte del experto en la materia mediante experimentos rutinarios. Habitualmente, la temperatura de polimerización se encuentra en el rango de 20 a 110 °C, con frecuencia en el rango de 50 a 95 °C. La polimerización se efectúa habitualmente a presión normal o presión ambiental sin embargo, puede efectuarse también a presión elevada, por ejemplo a 3 bar o a presión mínimamente reducida, por ejemplo > 800 mbar.

Como sustancias tensoactivas se toman en consideración los emulsionantes y coloides de protección empleados habitualmente para la polimerización en emulsión, los cuales ya se habían mencionado antes en calidad de componentes de las formulaciones de ingrediente activo según la invención. Las cantidades de sustancias tensoactivas, empleadas habitualmente para una polimerización emulsión, se encuentran usualmente en los rangos antes indicados de modo que la cantidad total o una parte de las sustancias tensoactivas en las composiciones de la invención se introduce mediante la polimerización en emulsión. Sin embargo, también es posible emplear solamente una parte, por ejemplo 10 a 90 % en peso, principalmente 20 a 80 % en peso de las sustancias tensoactivas contenidas en la composición de la invención en la polimerización en emulsión y la cantidad residual de sustancias tensoactivas se adiciona a continuación de la polimerización en emulsión, antes o después de una desodorización de la polimerización en emulsión a efectuar eventualmente (saponificación posterior).

Obviamente, el peso molecular de los polímeros puede ajustarse adicionando reguladores en una cantidad baja, por ejemplo 0,01 a 2 % en peso, respecto de los monómeros M que van a polimerizarse. Como reguladores se consideran principalmente tio-compuestos orgánicos, además alcoholes alílicos y aldehídos.

Después de la reacción de polimerización propiamente dicha, opcionalmente se requiere dar forma a las dispersiones poliméricas acuosas de la invención de modo que queden libres en gran medida de portadores de olor, tales como monómeros residuales y otros componentes orgánicos volátiles. Esto puede lograrse de manera conocida per se, físicamente mediante eliminación por destilación (principalmente por destilación con vapor de agua) o quitándolos con un gas inerte. La disminución de los monómeros residuales puede realizarse además de manera química, mediante polimerización posterior o radicales libres, principalmente bajo el efecto de sistemas iniciadores redox, tal como se describe, por ejemplo, en la DE-A 44 35 423, DE-A 44 19 518, así como en la DE-A 44 35 422. Se prefiere realizar la polimerización posterior con un sistema iniciador redox a partir de al menos un peróxido orgánico y sulfito orgánico.

Después de finalizar la polimerización, las dispersiones poliméricas usadas se ajustan antes de su uso según la invención, con frecuencia con álcalis, preferentemente a valores de pH en el rango de 7 a 10. Para la neutralización pueden emplearse amoniaco o amins orgánicas, así como preferentemente hidróxidos tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de calcio.

De esta manera se obtienen dispersiones poliméricas acuosas, estables, las cuales contienen al menos un ingrediente activo fungicida y opcionalmente uno o más ingredientes activos insecticidas en las partículas del polímero de la dispersión. Junto con esto, las dispersiones obtenidas de esta manera contienen las sustancias tensoactivas ya mencionadas. Las preparaciones de ingrediente activo obtenidas de esta manera se distinguen por una alta estabilidad y un bajo contenido de compuestos orgánicos volátiles, los cuales constituyen usualmente no

más de 1% en peso, con frecuencia no más de 0,1% en peso y principalmente no más de 500 ppm, respecto del peso total de la composición. Aquí y en lo sucesivo, compuestos volátiles son todos los compuestos orgánicos que a presión normal presentan un punto de ebullición por debajo de 200 °C.

5 El contenido de sólidos de las composiciones de la invención se determina en una primera aproximación por el ingrediente activo y el polímero, y se encuentra por lo regular en el rango de 10 a 60 % en peso y principalmente en el rango de 20 a 50 % en peso.

Las composiciones de ingrediente activo obtenidas de esta manera pueden emplearse como tales o directamente después de diluirse. Además, las composiciones de la invención pueden contener además aditivos habituales, por ejemplo aditivos que modifican la viscosidad (espesantes), antiespumantes, bactericidas y anticongelantes.

10 Espesantes adecuados son compuestos que confieren a la formulación una conducta pseudoplástica de flujo, es decir alta viscosidad en reposo y baja viscosidad en estado de movimiento. Aquí pueden mencionarse, por ejemplo, polisacáridos o minerales orgánicos estratificados como goma xantano (Xanthan Gum®) (Kelzan® de la empresa Kelco), Rhodopol® 23 (Rhone Poulenc) o Veegum® (de la empresa R.T. Vanderbilt) o Attaclay® (empresa Engelhardt), en cuyo caso se prefiere utilizar Xanthan-Gum®.

15 Como antiespumantes adecuados para las dispersiones de la invención se toman en consideración, por ejemplo, emulsiones de silicona (como, por ejemplo, Silikon® SRE, de la empresa Wacker o Rhodorsil® de la empresa Rhodia), alcoholes de cadena larga, ácidos grasos, compuestos fluororgánicos y sus mezclas.

20 Para estabilizar las composiciones de la invención pueden adicionarse bactericidas contra la infestación con microorganismos. Bactericidas adecuados son, por ejemplo, Proxel® de la empresa Avecia (o de la empresa Arch) o Acticide® RS de la empresa Thor Chemie y Kathon® MK de la empresa Rohm & Haas.

Anticongelantes adecuados son polioles orgánicos, por ejemplo etilenglicol, propilenglicol o glicerina. Usualmente estos se emplean en cantidades no mayores a 10 % en peso, respecto del peso total de la composición de ingrediente activo.

25 Opcionalmente, las composiciones de ingrediente activo según la invención pueden contener 1 a 5 % en peso de amortiguador de pH respecto de la cantidad total de la formulación preparada, para regular el valor del pH, en cuyo caso la cantidad y el tipo del amortiguador de pH empleado depende de las propiedades químicas del ingrediente activo o de los ingredientes activos. Ejemplos de amortiguadores de pH son sales alcalinas de ácidos orgánicos o inorgánicos débiles como, por ejemplo, ácido fosfórico, ácido bórico, ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido oxálico y ácido succínico.

30 Además, las composiciones acuosas de la invención pueden formularse con componentes convencionales, por ejemplo dispersiones acuosas de polímero, resinas hidrosolubles, por ejemplo resinas alquídicas hidrosolubles, o con ceras.

35 Para el uso en la protección de materiales que contienen celulosa, principalmente para la protección de maderas, las composiciones acuosas de ingrediente activo según la invención también pueden formularse con protectores de madera hidrosolubles clásicos, principalmente con sus soluciones acuosas, a fin de mejorar la efectividad general frente a organismos que destruyen la madera. Estos son, por ejemplo, preparaciones acuosas de sales convencionales para la protección de madera, por ejemplo sales a base de ácido bórico y boratos de metales alcalinos, a base de compuestos cuaternarios de amonio, por ejemplo sales de trimetil- y trietil-alquil-C₆-C₃₀-amonio como cloruro de cocotrimetilamonio, sales de trimetilcetilamonio, sales de dimetil- y dietil-dialquil-C₄-C₂₀-amonio como cloruro y bromuro de didecildimetilamonio, cloruro de dicodimetilamonio, sales de alquil-C₁-C₂₀-di- alquil-C₁-C₄-bencilamonio como cloruro de cocobencildimetilamonio, sales de metil- y etil-dialquil-C₄-C₂₀-poli(oxietil)amonio, por ejemplo cloruro de didecilmetilpoli(oxietil)amonio y propionato así como los formatos, carbonatos, formiatos, acetatos, bicarbonatos, sulfatos y metosulfatos, preparaciones acuosas de complejos de cobre-amina, principalmente preparaciones acuosas de sales que contienen cobre-etanolamina, por ejemplo Cu-HDO.

45 Obviamente, las preparaciones acuosas de ingrediente activo según la invención también pueden formularse con otras composiciones acuosas de ingredientes activos fungicidas e insecticidas, por ejemplo con concentrados de emulsiones, concentrados de suspensiones, concentrados de suspoemulsiones convencionales de los ingredientes activos convencionales, por ejemplo de los fungicidas antedichos del grupo de los azoles y de las estrobilurinas, o de los insecticidas mencionados antes, o con las microemulsiones mencionadas al principio de los fungicidas e insecticidas antedichos. Mezclando la composición acuosa de ingrediente activo según la invención con preparaciones acuosas convencionales de los ingredientes activos previamente mencionados se logra, por una parte, una ampliación del espectro de actividad, si la preparación convencional contiene otro ingrediente activo diferente de la composición acuosa de ingrediente activo según la invención. Por otra parte, no se pierden las ventajas de las composiciones de ingrediente activo según la invención por la formulación con preparaciones acuosas convencionales de ingrediente activo, principalmente la adhesividad mejorada a materiales celulósicos y

especialmente a la madera. Por consiguiente, las propiedades de aplicación de una preparación acuosa convencional de ingrediente activo pueden mejorarse mediante la formulación con una composición acuosa del mismo ingrediente activo según la invención.

Las composiciones de ingrediente activo según la invención están ligadas con una serie de ventajas. Por una parte, se trata de formulaciones acuosas estables de ingredientes activos fungicidas que no son solubles en agua o son solubles en agua solamente en pequeña medida. Principalmente, no se observan problemas de separación de fases como en el caso de las formulaciones convencionales y de las micro- o nano-dispersiones de los ingredientes activos, ni tampoco suspensión del ingrediente activo, tampoco en el caso de aplicación de condiciones drásticas tal como se presentan en los procesos aplicados en la impregnación de madera con ingredientes activos fungicidas. Cuando se practica una adición normal, el contenido de compuestos orgánicos volátiles es más bajo que en caso de formulaciones convencionales comparables y en comparación con micro- o nano-dispersiones de ingredientes activos; simultáneamente el contenido de emulsionantes es más bajo respecto del ingrediente activo empleado. Se reduce nítidamente la merma del principio activo por haberse lavado del material tratado bajo el efecto del agua en comparación con otras formulaciones. Tampoco se observan interacciones de los principios activos con otros componentes de la formulación o co-ingredientes activos, tal como se manifiestan frecuentemente en caso de una formulación convencional. Además, la descomposición de los principios activos se hace lenta o se impide totalmente por influencias que provienen del sustrato o del ambiente, tales como el valor pH del medio o los rayos ultravioleta. Sorprendentemente, no se observa una eficacia reducida del principio activo por su enlace a una matriz polimérica.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para proteger materiales que contienen celulosa, en particular maderas, contra la infestación por hongos nocivos, en particular contra la infestación por los antedichos hongos que dañan la madera. En ese procedimiento se trata el material que contiene celulosa con una composición conforme a la invención.

Materiales que contienen celulosa son, fuera de la madera y sus derivados, por ejemplo, recortes de madera, madera terciada, placas de virutas de madera, placas MDF (de fibras de densidad media), placas OSB (por "oriented strand board"), como también celulosa y productos intermedios en la fabricación de papel, tejidos hechos a base de celulosa tales como el algodón, materiales a base de plantas anuales lignificadas, por ejemplo moldaduras hechas con virutas de colza, placas de bagazo, placas de paja, etc. Entre los materiales que contienen celulosa se cuentan asimismo objetos hechos de materiales de fibras que contienen celulosa, tales como tejidos, fieltros, papel, cartón, materiales termoaislantes, sogas, cordelería, etc. Materiales de fibra apropiados para el procedimiento conforme a la invención comprenden fibras textiles como el lino, el lienzo, el cáñamo, el yute, el algodón y el ramio, fibras para papel tales como el lino, el lienzo, el cáñamo, las fibras de bambú, fibras de la morera papelera y celulosa de madera, y asimismo la fibra de ortiga, el cáñamo de Manila, el sisal, el kenaf y la fibra de coco.

El tratamiento puede llevarse a cabo de manera conocida per se, según la especie de sustrato, ya sea por rociado, por untado, por inmersión o por impregnación del sustrato con una composición de principios activos según la invención, diluida con agua, o por sumergimiento del sustrato en una composición acuosa de principios activos conforme a la invención, no diluida o diluida con agua. Las composiciones de acuerdo con la invención pueden añadirse también cuando se produce el material que contiene celulosa, por ejemplo como aglutinante o como material para encolar.

Si el sustrato de la invención es madera, pueden aplicarse los procedimientos habituales para proteger maderas, tal como se conocen, por ejemplo, de Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wood Preservation, 5ª ed. en CD-ROM, Wiley VCH, Weinheim, 1997, capítulo 7. Entre éstos se cuentan en particular procedimientos para impregnar la madera con el auxilio de diferencias de presión, por ejemplo el procedimiento de presión de caldera o la impregnación por vacío doble.

El tratamiento de materiales de este tipo con las composiciones de ingredientes activos según la invención puede efectuarse, de acuerdo con procesos habituales para esto y adaptarse a las circunstancias industriales respectivas de una manera conocida per se. La concentración de aplicación y la aplicación dependen en este caso del grado de riesgo del material, así como del respectivo proceso de tratamiento y se encuentra habitualmente en el rango de 0,05 mg a 10 g de ingrediente activo por kilogramo de material.

En el caso de los derivados de la madera y de los materiales que contienen celulosa, la composición que contiene el principio activo se aplicará con frecuencia sin diluir, por ejemplo usando el aglutinante que se aplique como co-aglutinante. Obviamente, también es posible un tratamiento separado durante o después de la preparación, por ejemplo en encolamiento.

Además de los mencionados materiales a base de celulosa, las composiciones de principios activos de acuerdo con la invención pueden aplicarse también en otros ámbitos en los cuales se protegen materiales contra la infestación por hongos nocivos y eventualmente contra el ataque de parásitos animales. Por ejemplo, las composiciones acuosas de acuerdo con la invención pueden servir eficazmente para proteger pellejos, pieles y cueros contra una infestación por microorganismos, en particular contra una infestación por los antedichos hongos nocivos, y también

contra parásitos animales. Además, las composiciones acuosas de acuerdo con la invención pueden usarse también como pintura anti-incrustación, por ejemplo en los astilleros, o como sistemas de pintura algicida para fachadas y tejas, independientemente del principio activo que contengan. Asimismo, las composiciones conformes a la invención pueden usarse también como agentes conservantes de macetas (tiestos) y películas.

5 Los siguientes ejemplos deben ilustrar la invención pero sin restringirla:

Las viscosidades indicadas se determinaron en un viscosímetro de rotación según Brookfield de conformidad con la ISO 2555 a 23 °C.

10 Los tamaños de partícula indicados se determinaron mediante dispersión quasi-elástica de la luz según los métodos descritos antes en dispersiones diluidas (al 0,01 a 0,1 % en peso). Se indica el diámetro medio que se determinó mediante la evaluación de cumulantes de la función de auto correlación medida. La temperatura de transición vítrea se determinó de conformidad con ASTM-D3418 por medio de calorimetría diferencial.

I. Preparación de la composición de ingrediente activo

Ejemplo 1a (dispersión polimérica acuosa con 3 % en peso de ingrediente activo, dispersión D1)

15 En un recipiente de reacción con agitador se colocaron 300 gramos de agua desionizada y 13,6 gramos de una dispersión acuosa de poliestireno al 33% en peso (tamaño medio de las partículas: 30 nm), se enjuagó ese contenido con nitrógeno y se calentó hasta alcanzar los 75° C. Agitando y manteniendo la temperatura, se fueron añadiendo, comenzando al mismo tiempo, la alimentación 1 dentro de un lapso de 3 horas y la alimentación 2 dentro de un lapso de 3,15 horas. Terminada la alimentación 2, se mantuvo la temperatura durante otros 30 minutos y se añadieron entonces 3,0 gramos de una solución acuosa de amoníaco al 25% en peso. Seguidamente, se añadieron, en el transcurso de 90 min., manteniendo la temperatura, las alimentaciones 3 y 4 con el fin de practicar una desodorización química y luego se enfrió la mezcla hasta que alcanzara la temperatura ambiente. Después de esto, se añadió la alimentación 5 en una porción única, se agitó la mezcla durante 10 minutos, se ajustó un valor de pH hasta 7 a 7,5 con amoníaco, y se filtró la mezcla a través de una red con una abertura de malla de 125 µm.

25 La dispersión obtenida tenía un contenido de sustancia sólida de 38,7% en peso y una viscosidad de 30 mPa·s. La temperatura de transición vítrea del polímero era de aproximadamente + 16 °C. El tamaño medio de las partículas, determinado mediante dispersión de luz, era de aproximadamente 146 nm.

Alimentación 1:

400,0 g de agua desionizada

25,7 g de una solución al 28% en peso de un Emulsionante aniónico E1¹⁾

30 21,0 gramos de una solución al 28% en peso de un emulgente no iónico E2²⁾

7,8 gramos de ácido acrílico

292,0 gramos de estireno

237,0 gramos de acrilato de n-butilo

60,0 gramos de acrilato de etilo

35 3,0 gramos de acrilamida

18,0 gramos de epoxiconazol

Alimentación 2:

100 gramos de agua desionizada

2,4 gramos de peroxodisulfato de sodio

40 Alimentación 3:

22,0 gramos de agua desionizada

2,6 gramos de hidroperóxido de t-butilo (70% en peso)

Alimentación 4:

25,0 gramos de agua desionizada

5 1,7 gramos de hidroximetanosulfonato de sodio

Alimentación 5:

37,0 gramos de agua desionizada

30,0 gramos de solución de emulgente E2

1) Laurilsulfato de sodio

10 2) Etoxilato de alcohol graso C₁₆/C₁₈ que tiene un promedio de 18 unidades de óxido de etileno por molécula

Ejemplo 1b (dispersión acuosa de polímero con 2 % en peso de ingrediente activo fungicida y 1 % en peso de ingrediente activo insecticida, dispersión D2)

15 La preparación se realizó de manera análoga a las instrucciones del Ejemplo 1a, y la alimentación 1 tiene la siguiente composición:

Alimentación 1:

400,0 gramos de agua desionizada

25,7 gramos de una solución al 28% en peso de un emulgente aniónico E1¹⁾

21,0 gramos de una solución al 28% en peso de un emulgente no iónico E2²⁾

20 7,8 gramos de ácido acrílico

322,0 gramos de estireno

177,0 gramos de acrilato de n~butilo

60,0 gramos de acrilato de etilo

30,0 gramos de acrilnitrilo

25 3,0 gramos de acrilamida

12,0 gramos de epoxiconazol

6,0 gramos de Chlortenapyr

30 La dispersión así obtenida tenía un contenido de sustancia sólida de 39% en peso y una viscosidad de 45 mPa·s. La temperatura de transición vítrea del polímero era de 31 °C. El tamaño promedio de las partículas, determinado mediante dispersión de luz, era de 151 nm.

Ejemplo 2 (polímeros escalonados con diversos ingredientes activos, dispersiones D3 a D8)

Instrucciones generales:

En un recipiente de reacción se colocaron 183 gramos de agua y 75,8 gramos de una dispersión acuosa de poliestireno (33% en peso; tamaño medio de las partículas: 30 nm), se enjuagó ese contenido con nitrógeno y se

calentó hasta alcanzar los 85 °C. A esto se añadió, manteniendo la temperatura, un 25% en peso de una solución de 1,5 gramos de peroxodisulfato de sodio en 21,4 gramos de agua (alimentación 4). Al cabo de 10 minutos se comenzó, empezando al mismo tiempo, a añadir la alimentación 1 y el resto de la alimentación 4. La alimentación 1 fue adicionada, manteniéndose la temperatura, dentro de un lapso de 90 minutos y la alimentación 4 dentro de un lapso de 255 minutos. Terminada la adición de la alimentación 1, se mantuvo la temperatura durante otros 30 minutos y se añadió entonces la alimentación 2 dentro de un lapso de 60 minutos, se mantuvo la temperatura por otros 45 minutos y luego se añadió, manteniendo la temperatura, la alimentación 3 dentro de un lapso de 30 minutos. Terminada la alimentación 3, se mantuvo la temperatura por otros 30 minutos y luego se enfrió la mezcla hasta que alcanzara la temperatura ambiente.

- 10 Alimentación 1:
- 220,1 gramos de agua
 - 220,8 gramos de estireno
 - 1,6 gramos de metacrilato de alilo
 - 11,1 gramos de solución de emulsionante E3
- 15 x gramos de ingrediente activo (véase Tabla 1)

- Alimentación 2:
- 135,6 gramos de agua
 - 180,4 gramos de acrilato de n-butilo
 - 2,1 gramos de metacrilato de alilo
 - 7,2 gramos de solución de emulsionante E3
 - y gramos de ingrediente activo (véase Tabla 1)

- 20 Alimentación 3:
- 92,5 gramos de agua
 - 19,7 gramos de estireno
 - 75,5 gramos de metacrilato de metilo
 - 1,7 gramos de solución de emulsionante E3
 - z gramos de ingrediente activo (véase Tabla 1)

Solución de emulsionante E3: 45% en peso de una solución acuosa de la sal sódica de un ácido alquil-C₁₆-difenilétersulfónico

30 Tabla 1

Dispersión	Wirkstoff	x [g]	y [g]	z [g]
D3	Metconazol	26,4	14,4	12,0
D4	Cyproconazol	21,6	10,8	10,8
D5	Epoconazol	30,0	6,0	6,0
D6	Tebuconazol	15,0	18,0	-
D7	JPBC ¹⁾	21,0	4,2	6,0
D8	Epoconazol + Chlorfenapyr	4,0	4,0	4,0
		2,0	2,0	2,0
1) JPBC = 3-yodo-2-propilbutilcarbamato.				

La dispersión obtenida tenía un contenido de sustancia sólida de 45% en peso y una viscosidad de 115 mPa·s. El polímero mostró dos temperaturas de transición vítrea, a saber: -31 y + 99 °C, determinadas mediante DSC. El tamaño medio de las partículas, determinado por dispersión de luz, era de 95 a 105 nm.

Ejemplo 3 (dispersiones catiónicas D9 - D13, con principios activos diversos)

5 Instrucciones generales de preparación:

Fueron calentados 465 gramos de agua desionizada, 5% en peso de la alimentación 1 y 10% en peso de la alimentación 2 hasta alcanzar los 80 °C. Al cabo de 10 minutos se comenzó a añadir el resto de las alimentaciones 1 y 2. El tiempo en que se alimentaron fue de 3,5 horas. Terminadas las alimentaciones, se mantuvo la mezcla durante otros 30 minutos a 80 °C, y luego se la enfrió hasta que alcanzó temperatura ambiente.

10 Alimentación 1:

496,1 gramos de agua desionizada

7,6 gramos de ácido sulfúrico (50% en peso)

361,0 gramos de metacrilato de metilo

19,0 gramos de metacrilato de dimetilaminoetilo

15 57,0 gramos de solución de emulgente E4

x gramos de principio activo (véase Tabla 2)

Alimentación 2:

Solución de 1,5 gramos de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilisobutiramidina) en 63,3 gramos de agua desionizada

20 Solución de emulsionante E4: 40% en peso de solución acuosa de un emulsionante catiónico obtenido por etoxilación sucesiva de estearilamina con 4-5 moles de óxido de etileno y subsiguiente cuaternización con dimetilsulfato (sulfato de dimetilo).

Tabla 2

Dispersión	Ingrediente activo	x [g]
D9	Metconazol	61,8
D10	Cyproconazol	42,9
D11	Epoiconazol	0,4
D12	Tebuconazol	19,0
D13	JPBC	18,2

25 La dispersión obtenida tenía un contenido de sustancia sólida de 29,5 % en peso y una viscosidad de 100 mPa·s. El polímero mostró una temperatura de transición vítrea de 87 °C, determinada mediante DSC. El tamaño medio de las partículas, determinado por dispersión de luz, era de 157 a 175 nm.

Ejemplo 4 (dispersiones catiónicas D14 -D18 con principios activos diversos)

Instrucciones generales de preparación:

30 Fueron calentados 465 gramos de agua desionizada, la alimentación 1 y 10% en peso de la alimentación 2 hasta alcanzar los 80° C. Al cabo de 10 minutos se comenzó a añadir el resto de la alimentación 2 y de la alimentación 3. El tiempo en que se alimentaron la alimentación 2 y la alimentación 3 fue de 3,5 horas. Terminadas las alimentaciones, se mantuvo la mezcla durante otros 30 minutos a 80 °C, y luego se la enfrió hasta que alcanzó temperatura ambiente.

35

Alimentación 1:

- 46,1 gramos de agua desionizada
- 38,0 gramos de estireno
- 7,6 gramos de 3-(N,N)-dimetilaminopropilmetacrilamida
- 5 14,2 gramos de solución emulsionante E4 (véase arriba)

Alimentación 2:

Solución de 1,5 g de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilisobutiramidina) en 63,3 g de agua desionizada

Alimentación 3:

- 450,1 g de agua desionizada
- 10 7,6 g de ácido acrílico
- 270,0 g de metacrilato de metilo
- 57,0 g de etilmetacrilato de dimetilamino
- 42,8 g de solución emulsionante E4 (véase arriba)
- x gramos de principio activo (véase Tabla 3)

15

Tabla 3

Dispersión	Ingrediente activo	x [g]
D14	Metconazol	61,8
D15	Cyproconazol	42,9
D16	Epoconazol	0,4
D17	Tebuconazol	19,0
D18	JPBC1)	18,2

La dispersión obtenida tenía un contenido de sustancia sólida de 29,8% en peso y una viscosidad de 105 mPa·s. El polímero mostró una temperatura de transición vítrea a 110 °C, determinada mediante DSC. El tamaño medio de las partículas, determinado por dispersión de luz, era de 155 a 175 nm.

20 II. Ensayo de aplicación:

Los límites de la eficacia de las composiciones conformes a la invención frente a los basidiomicetos que destruyen maderas fueron determinados con muestras de madera de Pinus spp. (Southern Yellow Pine) con dimensiones de 40 x 15 x 4 mm³. El método de examen conocido con el nombre de ensayo Bravery que se practica con muestras de madera de tamaño reducido está estrictamente conforme con EN 113 y sirve para determinar el efecto preventivo que tienen los agentes protectores de la madera contra hongos que la destruyen (véase al respecto A. F. Bravery, Intern. Res. Group Wood Pres., Doc. N° IRG/WP/2113, 5S., Estocolmo 1978). Las muestras de maderas impregnadas con la composición conforme a la invención fueron sometidas a ensayo conforme a EN 84, acudiéndose y también sin acudir a la merma por lavado. El ensayo se hizo con 6 concentraciones diversas del ingrediente activo dentro del intervalo de 0,4 a 4 % en peso del ingrediente activo (en el caso de epoxiconazol) o, en su caso, de 0,63 a 6,3% en peso de ingrediente activo (en el caso de Tebuconazol), haciéndose cada vez 5 ensayos paralelos por cada concentración de ingrediente activo y por cada hongo sometido a ensayo. Como hongos de ensayo sirvieron Coniophora puteana BAM Ebw. 15 y Poria placenta FPRL 280. La destrucción de madera causada por la infestación fúngica fue detectada a través de la pérdida de masa que sufrían las muestras de madera, y fue determinada al cabo de 6 semanas. Cuando la pérdida de masa era de menos de 3% en peso, respecto a la masa seca inicial de la pieza sometida a ensayo, se consideró que la protección de la madera lograda por el agente protector con una concentración determinada del ingrediente activo era suficiente. El límite de concentración de la eficacia se indica en dos concentraciones. La concentración más baja indica el valor con el que la madera ya no está lo suficientemente protegida y la concentración más alta corresponde a la concentración mínima con la cual se logra una protección completa.

35

5 Se sometió a ensayo una dispersión con un contenido de ingrediente activo de 5,52% en peso de Epoxiconazol (respecto al contenido de sustancia sólida o, en su caso, 2,4% en peso respecto a la dispersión), un contenido de sustancia sólida de 43,7% en peso, un tamaño medio de partícula de 107 nm, preparada según las instrucciones del Ejemplo 2, así como una dispersión con un contenido en ingrediente activo de 4,69% en peso de Tebuconazol (respecto al contenido de sustancia sólida o 2,05% en peso respecto a la dispersión), un contenido de sustancia sólida de 43,8% en peso, un tamaño medio de partícula de 98 nm, preparado según las instrucciones del Ejemplo 2.

Los límites de la eficacia se muestran en la Tabla 4. Para que se pueda hacer una comparación, se indican los valores recogidos en el caso de una solución del ingrediente activo en acetona.

Tabla 4:

Hongo de ensayo	Límites a la eficacia [kg/m ³]	
	Sin merma por lavado	Con merma por lavado (EN 84)
Dispersión con epoxiconazol		
CP	< 0,066	< 0,066
PP	< 0,066	< 0,066
Solución de Epoxiconazol		
CP	< 0,19	0,11-0,16
PP	< 0,19	0,11-0,18
Dispersión con Tebuconazol		
CP	< 0,092	< 0,089
PP	0,091-0,143	< 0,092
Solución de Tebuconazol		
CP	< 0,052	< 0,054
PP	0,102-0,153	0,095-0,152

10

15

Para evaluar un agente protector de maderas en la práctica, es decisivo en particular el valor superior registrado después de la merma por lavado. Los resultados que se dan en la Tabla 4 demuestran que las composiciones de ingredientes activos de acuerdo con la invención muestran contra los hongos destructores de maderas una eficacia al menos comparable, que en el caso del Epoxiconazol es incluso superior a las formulaciones en disolventes orgánicos.

20

Aquellas piezas de madera de ensayo que con fines de control habían sido tratadas sólo con una dispersión sin ingredientes activos y por lo demás igual, mostraron en condiciones de ensayo serios daños en su sustancia de madera a causa de la infestación por hongos, los cuales fueron sólo ligeramente inferiores que en el caso de piezas de madera sin tratar.

REIVINDICACIONES

1. Composición acuosa de ingrediente activo que contiene

a) al menos un ingrediente activo orgánico fungicida con una hidrosolubilidad no mayor a 5 g/l a 25 °C/1013 mbar y

5 b) un polímero en forma de partículas finas con un tamaño de partícula medio determinado mediante dispersión dinámica de luz, no mayor a 300 nm, donde las partículas de polímero contienen el ingrediente activo,

en cuyo caso el polímero está constituido por monómeros etilénicamente insaturados M que comprenden:

10 - al menos 60 % en peso, respecto de la cantidad total de los monómeros M, de al menos un monómero M1 monoetilénicamente insaturado, neutro, con una hidrosolubilidad no mayor a 30 g/l a 25 °C, seleccionado entre estireno y ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con 3 a 8 átomos de C con alcoholes de C₁-C₁₀ o con cicloalcoholes de C₅-C₈, y

- hasta 40 % en peso, respecto de la cantidad total de los monómeros M, de uno o varios monómeros M2 etilénicamente insaturados, distintos de los monómeros M1;

15 en cuyo caso el polímero puede obtenerse mediante polimerización en emulsión acuosa por radicales libres de una emulsión aceite en agua de los monómeros M, y las gotas de monómeros de la emulsión de aceite en agua que va a polimerizarse contienen el ingrediente activo fungicida en forma disuelta.

20 2. Composición de ingrediente activo según la reivindicación 1, donde los monómeros M comprenden al menos un monómero M2 en una cantidad de 0,5 a 40 % en peso, respecto de la cantidad total de los monómeros M, el cual se selecciona entre

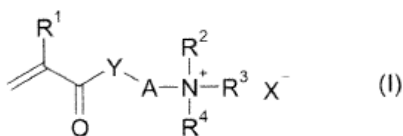
- monómeros M2a monoetilénicamente insaturados que tienen al menos un grupo ácido o al menos un grupo aniónico;

- monómeros M2b monoetilénicamente insaturados, neutros, que tienen una hidrosolubilidad de al menos 50 g/l a 25 °C; y

25 - monómeros M2c monoetilénicamente insaturados, que tienen al menos un grupo catiónico y/o al menos un grupo protonizable en medio acuoso.

3. Composición de ingrediente activo según la reivindicación 2, donde los monómeros M comprenden al menos un monómero M2c.

30 4. Composición de ingrediente activo según la reivindicación 3, en la cual el monómero M2c se selecciona entre los monómeros de la fórmula general I



donde

R¹ significa hidrógeno o alquilo de C₁-C₄,

R², R³ independientemente uno de otro significan alquilo de C₁-C₄, y

35 R⁴ significa hidrógeno o alquilo de C₁-C₄,

Y representa oxígeno, NH o NR⁴ con R⁴ = alquilo de C₁-C₄,

A representa alquileno de C₂-C₈, el cual puede estar interrumpido opcionalmente por 1, 2 o 3 átomos de oxígeno no adyacentes, y

X⁻ representa un equivalente de anión,

y para R⁴ = H, entre las bases libres de los monómeros de la fórmula I.

5. Composición de ingrediente activo según una de las reivindicaciones precedentes, donde los monómeros M1 se seleccionan entre estireno, acrilatos de alquilo de C₂-C₁₀ y metacrilatos de alquilo de C₁-C₁₀.
- 5 6. Composición de ingrediente activo según una de las reivindicaciones precedentes, en la cual el polímero presenta una temperatura de transición vítrea T_G de al menos 10 °C.
7. Composición de ingrediente activo según una de las reivindicaciones precedentes, que contiene al menos un ingrediente activo fungicida en una cantidad de 0,1 a 50 % en peso, respecto del peso de los monómeros M empleados para la preparación del polímero.
- 10 8. Composición de ingrediente activo según una de las reivindicaciones precedentes, donde el ingrediente activo fungicida se selecciona entre fungicidas del grupo de los conazoles, del grupo de los morfolinos, del grupo de las estrobilurinas, del grupo de los tiazoles, del grupo de las sulfenamidas y del grupo de los compuestos de yodo.
9. Composición de ingrediente activo según una de las reivindicaciones precedentes, donde las partículas del polímero contienen adicionalmente un ingrediente activo insecticida.
- 15 10. Composición de ingrediente activo según la reivindicación 9, donde el ingrediente activo insecticida se selecciona entre piretroides, reguladores de crecimiento de artrópodos, Chlorfenapyr y neonicotinoides.
11. Composición de ingrediente activo según una de las reivindicaciones precedentes, donde la cantidad total de ingrediente activo es de 0,5 a 50 % en peso, respecto de la cantidad total de los monómeros M.
- 20 12. Composición de ingrediente activo según una de las reivindicaciones precedentes con un contenido de componentes orgánicos volátiles menor a 1 % en peso, respecto del peso total de la composición.
13. Composición de ingrediente activo según una de las reivindicaciones precedentes con un contenido de sustancias sólidas de 10 a 60 % en peso.
- 25 14. Método para la preparación de una composición de ingrediente activo según una de las reivindicaciones precedentes, el cual comprende una polimerización en emulsión acuosa, por radicales libres, de una emulsión aceite en agua de los monómeros M, donde las gotas de monómeros de la emulsión contienen al menos un ingrediente activo fungicida y opcionalmente un ingrediente activo insecticida.
15. Uso de una composición de ingrediente activo según una de las reivindicaciones 1 a 13 para combatir microorganismos.
- 30 16. Uso de una composición de ingrediente activo según una de las reivindicaciones 1 a 13 para proteger materiales que contienen celulosa frente a la infestación con hongos nocivos, principalmente frente a la infestación con microorganismos.
17. Método para proteger materiales que contienen celulosa frente la infestación con microorganismos el cual comprende tratar materiales que contienen celulosa con una composición según una de las reivindicaciones 1 a 13.
18. Método según la reivindicación 17, en el cual el material que contiene celulosa es madera.