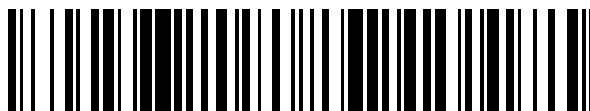


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 033**

51 Int. Cl.:

A01N 25/04 (2006.01)
A01N 25/26 (2006.01)
A01N 25/28 (2006.01)
A01N 43/36 (2006.01)
A01N 53/00 (2006.01)
B27K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.03.2006 E 06723297 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2015 EP 1860938**

54 Título: **Composición insecticida acuosa y su empleo para la protección de materiales que contienen lignocelulosa**

30 Prioridad:

09.03.2005 DE 102005010874

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

16.06.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**AMRHEIN, PATRICK;
KLEIST, GUNNAR;
HAENTZSCHEL, DIRK;
HABICHT, JOERG y
SCHÖPKE, HOLGER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 538 033 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 insecticida acuosa y su empleo para la protección de materiales que contienen lignocelulosa

La presente invención se refiere a composiciones insecticidas acuosas en forma de una dispersión acuosa de partículas de polímero finamente divididas, que contienen por lo menos un principio activo insecticida orgánico con una solubilidad en agua no mayor a 5 g/l a 25 °C/1013 mbar, y el empleo de tales composiciones insecticidas acuosas para la protección de materiales que contienen lignocelulosa, en particular madera, ante un ataque por insectos de deterioro.

Con materiales de trabajo a base de materiales que contienen lignocelulosa, en particular a base de madera, existe como se sabe el peligro de un ataque con insectos de deterioro, por ejemplo escarabajos, hormigas y/o termitas que destruyen la madera. Puesto que un ataque puede conducir a un deterioro y en casos extremos a una destrucción completa de los materiales de trabajo, se realizan enormes esfuerzos para la protección de tales materiales de trabajo ante un ataque.

Los clásicos agentes protectores de la madera a base de aceites de alquitrán, como carbolíneo, son poco atractivos debido a su olor característico y su potencial capacidad para producir cáncer. Por ello para este propósito se emplean hoy principios activos orgánicos definidos. Puesto que comúnmente estos principios activos son sustancias insolubles en agua, por regla general estos son formulados como soluciones en solventes orgánicos (ver Ullmann's Encyclopedia de E.H. Pommer, "Wood, Preservation" capítulo 2, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, quinta edición en CD-ROM, Wiley-VCH Weinheim 1997). Sin embargo, el uso de solventes está asociado con costos adicionales y además por razones de higiene en el trabajo así como por razones de protección ambiental, no es deseado. Además existe el peligro de que por influencia del clima los principios activos sean lixiviados (Leaching), de modo que frecuentemente la resistencia al clima de tales acabados insecticidas no es satisfactoria.

A partir de la US 3,400,093 se conocen dispersiones acuosas de polímeros, que contienen insecticidas, que son producidas mediante polimerización en emulsión de monómeros etilénicamente insaturados, donde los monómeros empleados para la polimerización contienen disuelto un principio activo insecticida insoluble en agua. Las dispersiones de polímero que contienen insecticidas que se describen son empleadas como colorantes en dispersión para la producción de agentes de recubrimiento en base acuosa y deberían así garantizar un acabado insecticida de la pintura. Sin embargo, estas dispersiones de polímero no son adecuadas para la protección de la madera.

La antigua inscripción alemana de patente 102004020332.6 describe composiciones acuosas de principios activos, que contienen por lo menos un principio activo fungicida orgánico con una solubilidad en agua no mayor a 5 g/l a 25 °C/1013 mbar y un polimerizado de partícula fina con un tamaño promedio de partícula, determinado mediante dispersión dinámica de la luz, no mayor a 300 nm, en donde las partículas de polímero del polimerizado de partícula fina contienen el principio activo y en donde el polimerizado está constituido predominantemente de monómeros etilénicamente insaturados con una solubilidad en agua no mayor a 30 g/l a 25 °C. Estas composiciones de principios activos son adecuadas para la protección de la madera frente a los hongos que la deterioran.

La antigua inscripción alemana de patente 102004037850.9 (WO 2006/015791 A2, relevante bajo Art. 54(3) EPÜ)

describe composiciones acuosas de principios activos que contienen por lo menos un principio activo orgánico protector de las plantas, por ejemplo un principio activo insecticida, fungicida, acaricida o herbicida con una solubilidad en agua no mayor a 5 g/l a 25 °C/1013 mbar y un polimerizado de partícula fina, en donde las composiciones de principio activo son obtenibles mediante un método de polimerización en emulsión de varias etapas, en una suspensión acuosa de partículas sólidas de principio activo, en donde las partículas de principio activo exhiben en la suspensión un tamaño promedio de partícula, determinado mediante dispersión dinámica de luz, no mayor a 1200 nm. De este modo se obtienen partículas de principio activo-polímero, en las cuales el principio activo en forma de partícula del polimerizado en emulsión, está presente recubierto.

La EP 0 286 009 describe dispersiones acuosas plásticas catiónicas con efecto biocida, las cuales se producen mediante polimerización en emulsión de monómeros etilénicamente insaturados y contienen los compuestos de amonio cuaternario orgánicos biocidas surfactantes catiónicos. Las dispersiones producidas de este modo sirven como agentes de acabado fungicida, bactericida y algicida, que pueden ser empleados para la protección de la madera frente a los microorganismos.

Por ello la presente invención fija su objetivo en poner a disposición composiciones acuosas de principios activos insecticidas, con baja solubilidad en agua, es decir una solubilidad en agua inferior a 5 g/l, en particular inferior a 1g/l a 25 °C/1013 mbar, las cuales son adecuadas de manera ventajosa para la protección de materiales que contienen lignocelulosa, en particular de madera, frente al ataque con insectos que la deterioran. En particular, las composiciones deberían contener sólo bajas cantidades o no contener compuestos orgánicos volátiles, como

solventes orgánicos. Además, el principio activo no debería ser lixiviado de los materiales tratados tampoco por acción del agua, o no debería hacerlo en una extensión apreciable. Además las composiciones acuosas de principios activos deberían exhibir una mejor estabilidad comparada con las suspensiones convencionales o microemulsiones de principios activos orgánicos.

- 5 Se encontró de manera sorprendente que este objetivo es logrado mediante una composición acuosa del principio activo, en la cual el principio activo insecticida insoluble en agua o sólo poco soluble en agua está presente en las partículas de polímero de un polimerizado de partícula fina insoluble en agua, cuyas partículas de polímero exhiben un tamaño promedio de partícula, determinado mediante dispersión dinámica de luz, no superior a 500 nm y una carga catiónica superficial, y la dispersión acuosa de partículas de polímero que contiene principio activo es obtenible mediante polimerización en emulsión acuosa por radicales libres de una composición monomérica de monómeros M etilénicamente insaturados, donde los monómeros etilénicamente insaturados M contienen en forma disuelta el por lo menos un principio activo insecticida.

- 15 Con ello, la invención se refiere a una composición insecticida en forma de una dispersión acuosa de partículas de polímero de partícula fina, que contiene por lo menos un principio activo orgánico insecticida con una solubilidad en agua no mayor a 5 g/l a 25 °C/1013 mbar, con un tamaño promedio de partícula, determinado por dispersión dinámica de luz, no mayor a 500 nm, en particular no mayor 300 nm, en donde la partícula de polímero que contiene el por lo menos un principio activo insecticida exhibe una carga catiónica superficial y la dispersión acuosa de la partícula de polímero que contiene principio activo es obtenible mediante polimerización en emulsión acuosa por radicales libres de una composición monomérica de monómeros M etilénicamente insaturados, en donde los monómeros M etilénicamente insaturados contienen en forma disuelta el por lo menos un principio activo insecticida.

- 25 Las composiciones de acuerdo con la invención son preparaciones acuosas estables de principios activos insecticidas insolubles o sólo poco solubles en agua, que son adecuadas básicamente para todas las aplicaciones en que se desee una protección efectiva de los materiales contra el ataque por insectos de deterioro como escarabajos que dañan la madera, hormigas o termitas. A pesar de la incorporación del principio activo insecticida orgánico en una matriz de polímero, la cantidad aplicada de principio activo necesaria para una protección eficaz no es más alta y en algunos casos incluso es inferior a la que se emplea en preparaciones de principio activo convencionales a base de solventes. Además mejora la penetración del principio activo en el material que contiene lignocelulosa, de modo que se mantiene la protección también hacia el procesamiento o destrucción de las superficies del material. Además, con estas composiciones se alcanzan acabados insecticidas de materiales, que se distinguen por una elevada resistencia al clima y que tienen poca tendencia a una migración de pigmentos. Por ello la presente invención se refiere también al empleo de tales composiciones acuosas para el combate de insectos, en particular para el combate de insectos que deterioran la madera como termitas, hormigas y escarabajos que destruyen la madera. El concepto de combate incluye aquí y a continuación el impedir o evitar un ataque de insectos de deterioro así como la muerte de los insectos en los materiales atacados.

- 35 Las composiciones de acuerdo con la invención son adecuadas de manera particular para el combate de insectos de deterioro en madera y otros materiales que contienen lignocelulosa y en particular para la protección de estos materiales ante un ataque de insectos deterioro. Por ello, una forma particular de operar de la invención se refiere al empleo de tales composiciones, para la protección de materiales que contienen lignocelulosa, en particular de madera, contra un ataque con insectos de deterioro, en particular contra un ataque con insectos que dañan la madera como escarabajos que dañan la madera, hormigas o termitas así como la muerte de los insectos de deterioro en los materiales atacados.

- 45 Sin embargo, las composiciones acuosas de acuerdo con la invención son adecuadas también para otras aplicaciones, en las cuales se desee un combate contra los insectos de deterioro, por ejemplo en la protección de las plantas para el combate de insectos que las deterioran, en el tratamiento de semillas y como agentes de tratamiento del suelo.

- 50 Los tamaños de partícula aquí indicados del polimerizado de partícula fina son tamaños promedio ponderado de partícula, como puede ser determinado mediante dispersión dinámica de luz. Los métodos para ello son familiares para los expertos, por ejemplo a partir de H. Wiese en D. Distler, Wässrige Polymerdispersionen, Wiley-VCH 1999, capítulo 4.2.1, página 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. Preferiblemente el tamaño promedio de partícula está en el rango de 10 a 300 nm, en particular en el rango de 20 a 250 nm, de modo particular preferiblemente en el rango de 30 a 200 nm y de modo muy particular preferiblemente en el rango de 30 a 150 nm.

- 55 En las composiciones de acuerdo con la invención, las partículas de polimerizado exhiben una carga superficial positiva, es decir ellas exhiben sobre su superficie cargas positivas, que posiblemente compensan cargas negativas presentes. Una carga superficial tal es alcanzada como se sabe por ejemplo si los monómeros M que van a ser polimerizados incluyen monómeros catiónicos y/o monómeros con por lo menos un grupo que en agua puede tener

un protón (monómeros M-k). También puede alcanzarse una carga superficial positiva, como se sabe, ejecutando la polimerización en emulsión en presencia de sustancias superficialmente activas, como surfactantes y coloides protectores, que por su lado tienen carga positiva y/o exhiben por lo menos un grupo funcional, que en agua puede tener un protón (comparación US 5,874,524). A continuación tales sustancias son denominadas también como sustancias superficialmente activas O-k. Es evidente por sí mismo que los monómeros M-k catiónicos o bien que pueden recibir un protón y/o las sustancias superficialmente activas O-k, son empleados en una cantidad tal que las cargas positivas de estas sustancias aquí incorporadas mediante ellas, posiblemente predominan sobre las cargas negativas o grupos ácidos, es decir que pueden perder un protón, en los monómeros empleados para la polimerización y sustancias superficialmente activas. Sin querer limitarse a una teoría, se asume que en las composiciones de acuerdo con la invención el principio activo insecticida orgánico no soluble en agua o poco soluble en agua está presente en forma finalmente distribuida en la matriz de polímero formada por los monómeros M. La carga superficial es estimada sobre la relación de la cantidad total de los monómeros M polimerizados y principio activo a la cantidad total de monómeros M-k catiónicos y sustancia superficialmente activa O-k, menos los monómeros que exhiben grupos ácidos y menos las sustancias aniónicas superficialmente activas. Preferiblemente se emplean los monómeros M-k o bien la sustancia superficialmente activa en una cantidad tal que el exceso de cargas catiónicas, o bien de grupos básicos en el polimerizado es por lo menos 0,02 mol por kg de polimerizado + principio activo y en particular en el rango de 0,05 a 1,5 mol por kg polimerizado + principio activo.

Los valores aquí indicados para el exceso de cargas catiónicas corresponden a la diferencia entre la cantidad de carga catiónica, que resulta de los componentes catiónicos o bien básicos del polimerizado, y la cantidad de carga aniónica, que resulta de los componentes aniónicos o bien ácidos del polimerizado. Al respecto, el exceso de carga catiónica es comparable a la carga catiónica superficial. Los componentes catiónicos o bien básicos del polimerizado son al respecto tanto los monómeros catiónicos o bien básicos empleados para la producción como también sustancias superficialmente activas catiónicas o bien básicas. De acuerdo con ello, los componentes aniónicos del polimerizado son tantos los monómeros aniónicos o bien ácidos usados para la producción como también las sustancias superficialmente activas aniónicas o bien ácidas.

Como monómeros M entran básicamente en consideración todos los monómeros etilénicamente insaturados, que pueden ser polimerizados según el método de una polimerización por emulsión acuosa. De allí que por regla general la mezcla de monómeros incluye predominantemente monómeros monoetilénicamente insaturados, que no son solubles o son pocos solubles en agua, es decir cuya solubilidad en agua no es mayor a 30 g/l (a 25°C y 1013 mbar). Estos monómeros son denominados en lo sucesivo también monómeros M1. En particular la solubilidad de los monómeros M1 bajo estas condiciones está en 0,1 a 20 g/l. Su proporción en los monómeros M es comúnmente de por lo menos 60 % en peso, en particular por lo menos 70 % en peso, preferiblemente por lo menos 80 % en peso, por ejemplo 60 a 100 % en peso, preferiblemente 70 a 99,5 % en peso, en particular 75 a 99,5 % en peso, de modo particular preferiblemente 80 a 99 % en peso y especialmente 90 a 98 % en peso.

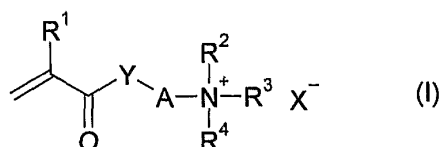
Entre los monómeros M1 se cuentan monómeros vinilaromáticos como estireno, α -metilestireno, tert.-butilestireno y viniltolueno, ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados con 3 a 8 y en particular 3 o 4 átomos de C con alcoholes C₁-C₁₀ o con cicloalcoholes C₅-C₈, en particular los ésteres del ácido acrílico, del ácido metacrílico, del ácido crotonico, los diésteres del ácido maleico, del ácido fumárico y del ácido itacónico y de modo particular preferiblemente los ésteres del ácido acrílico con alcoholes C₂-C₁₀ (=alquilacrilatos C₂-C₁₀) como etilacrilato, n-butilacrilato, isobutilacrilato, tert.-butilacrilato, n-hexilacrilato, 2-etilhexilacrilato y 3-propilheptilacrilato y los ésteres del ácido metacrílico con alcoholes C₁-C₁₀ como metilmetacrilato, etilmetacrilato, n-butilmetacrilato, isobutilmetacrilato, tert.-butilmetacrilato, n-hexilmetacrilato y similares. Son además monómeros M1 adecuados vinil- y alilésteres de ácidos carboxílicos alifáticos con 3 a 10 átomos de C, por ejemplo vinilpropionato así como los vinilésteres del ácido Versático® (vinilversatatos), halogenuros de vinilo como cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno, diolefinas conjugadas como butadieno e isopreno así como olefinas C₂-C₆ como etileno, propeno, 1-buteno y n-hexeno. Los monómeros M1 preferidos son monómeros vinilaromáticos, alquilacrilatos C₂-C₁₀, en particular alquilacrilatos C₂-C₈, especialmente tert.-butilacrilato así como alquilmetacrilatos C₁-C₁₀ y en particular alquilmetacrilatos C₁-C₄. En particular por lo menos 50 % en peso de los monómeros M1 es elegido de entre monómeros vinilaromáticos, en particular estireno, ésteres del ácido metacrílico con alcoholes C₁-C₄, en particular metilmetacrilato y tert.-butilacrilato y hasta 50 % en peso de los monómeros M1 son elegidos de entre los monómeros M1 diferentes de ellos, especialmente entre alquilacrilatos C₂-C₈. Son monómeros M1 preferidos de modo particular los monómeros vinilaromáticos, especialmente estireno, y mezclas de monómero vinilaromático de equipos invención preferidos s con los previamente mencionados alquilacrilatos C₂-C₈ y/o alquilmetacrilatos C₁-C₄, en particular tales mezclas con una proporción de compuestos vinilaromáticos de por lo menos 60 % en peso, por ejemplo 60 a 95 % en peso, referida a la cantidad total de los monómeros M1.

Son monómeros M1 particularmente preferidos también los alquilmetacrilatos C₁-C₄, especialmente metilmetacrilatos y mezclas de alquilmetacrilatos C₁-C₄ con alquilacrilatos C₂-C₄ y/o compuestos vinilaromáticos, en particular mezclas con una proporción de alquilmetacrilatos C₁-C₄, especialmente metilmetacrilato, de por lo menos 60 % en peso, por ejemplo 60 a 95 % en peso, referida a la cantidad total de los monómeros M1.

Por ello, en una primera forma de operar de la invención, los monómeros M incluyen por lo menos un monómero M-k monoetilénicamente insaturado, el cual exhibe por lo menos un grupo catiónico y/o por lo menos un grupo que en agua puede recibir un protón. La cantidad de monómero M-k está entonces típicamente en el rango de 0,1 a 30 % en peso, en particular en el rango de 0,5 a 20 % en peso y especialmente en el rango de 1 a 15 % en peso, referida a la cantidad total de los monómeros M.

Son monómeros M-k adecuados aquellos que exhiben un grupo amino al que se puede adicionar un protón, un grupo amonio cuaternario, un grupo imino al que se puede añadir un protón o un grupo imino transformado en cuaternario. Son ejemplos de monómeros con un grupo imino al que se puede añadir un protón N-vinilimidazol y vinilpiridina. Son ejemplos de monómeros con un grupo imino transformado en cuaternario las sales de N-alquilvinilpiridinio y sales de N-alquil-N'-vinilimidazolinio como cloruro de N-metil-N'-vinilimidazolinio o metosulfato.

Entre los monómeros M-k se prefieren en particular los monómeros de la fórmula general I



donde

R^1 es hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, en particular hidrógeno o metilo,

R^2, R^3 son independientemente uno de otro alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, en particular metilo, y

R^4 es hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, en particular hidrógeno o metilo,

Y representa oxígeno, NH o NR^5 con $\text{R}^5 = \text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_4$,

A representa alquileo $\text{C}_2\text{-C}_8$, por ejemplo 1,2-etanodiilo, 1,2- o 1,3-propanodiilo, 1,4-butanodiilo o 2-metil-1,2-propanodiilo, el cual dado el caso es interrumpido por 1, 2 o 3 átomos de oxígeno no consecutivos, y

X^- representa un equivalente de aniones, por ejemplo halogenuros como Cl^- , BF_4^- , HSO_4^- , $\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$ o $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ etc.,

y $\text{R}^4 = \text{H}$ las bases libres de los monómeros de la fórmula I.

Son ejemplos de los monómeros de la fórmula I 2-(N,N-dimetilamino)etilacrilato,

2-(N,N-dimetilamino)etilmetacrilato, 2-(N,N-dimetilamino)etilacrilamida,

3-(N,N-dimetilamino)propilacrilamida, 3-(N,N-dimetilamino)propilmetacrilamida,

2-(N,N-dimetilamino)etilmetacrilamida,

Cloruro de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilacrilato,

Cloruro de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilmetacrilato,

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 correspondientes hidrogenosulfatos, metosulfatos, tetrafluoroboratos y sulfatos.

Aparte de los monómeros M1 y los, dado el caso, monómeros M-k presentes, los monómeros M pueden incluir también monómeros M2 etilénicamente insaturados diferentes de ellos. Entre los monómeros M2 se cuentan:

Monómeros M2a monoetilénicamente insaturados, que exhiben por lo menos un grupo ácido o por lo menos un grupo aniónico, en particular monómeros M2a, que exhiben un grupo ácido sulfónico, un grupo ácido fosfónico o uno o dos grupos ácido carboxílico, así como las sales de los monómeros M2a, en particular las sales de metales alcalinos, por ejemplo las sales de sodio o potasio así como las sales de amonio. Entre los monómeros M2a se cuentan ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados, en particular ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, ácido 2-acriloxietanosulfónico y ácido 2-metacriloxietanosulfónico, ácido 3-acriloxi- y 3-metacriloxipropansulfónico, ácido vinilbencenosulfónico y sus sales, ácido fosfónicos etilénicamente insaturados, como ácido vinilfosfónico y dimetiléster de ácido vinilfosfónico y sus sales y ácidos mono C₃-C₈ y C₄-C₈-di carboxílicos α,β-etilénicamente insaturados, en particular ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico. La proporción de los monómeros M2a representa frecuentemente no más de 10 % en peso, preferiblemente no más de 5 % en peso, por ejemplo 0,1 a 10 % en peso y en particular 0,2 a 5 % en peso, referida a la cantidad total de los monómeros M, en donde la fracción de los monómeros M2a es elegida de modo que la carga aniónica aportada por los monómeros M2a no supera la carga catiónica aportada por las sustancias superficialmente activas o bien los monómeros M-k. En una forma particularmente preferida de operar, los monómeros M no representan o representan menos de 0,1 % en peso de los monómeros M2a;

Monómeros M2b monoetilénicamente insaturados, neutros, que exhiben una solubilidad en agua de por lo menos 50 g/l a 25 °C y en particular por lo menos 100 g/l a 25 °C. Son ejemplos de ello las amidas de los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados previamente mencionados, en particular acrilamida y metacrilamida, nitrilos etilénicamente insaturados como metacrilonitrilo y acrilonitrilo, hidroxialquilésteres de los ácidos C₃-C₈ monocarboxílicos y los ácidos dicarboxílicos C₄-C₈ α,β-etilénicamente insaturados previamente mencionados, en particular hidroxietilacrilato, hidroxietilmetacrilato, 2- y 3-hidroxipropilacrilato, 2- y 3-hidroxipropilmetacrilato, ésteres de los previamente mencionados ácidos mono- y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con polialquilenglicoles C₂-C₄, en particular los ésteres de estos ácidos carboxílicos con polietilenglicol o alquilpolietilenglicoles, donde el radical (alquil)polietilenglicol exhibe comúnmente un peso molecular en el rango de 100 a 3000. Entre los monómeros M2b se cuentan además N-vinilamidas de ácidos carboxílicos C₁-C₁₀ alifáticos y N-vinilactamas como N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama. La fracción de los monómeros M2b representa preferiblemente no más de 30 % en peso, y en particular no más de 20 % en peso, por ejemplo 0,1 a 20 y en particular 0,5 a 10 % en peso, referida a la cantidad total de los monómeros M;

Monómeros M2c, que exhiben dos o más dobles enlaces no conjugados etilénicamente insaturados. Su proporción representa comúnmente no más de 5 % en peso, en particular no más de 2 % en peso, por ejemplo 0,01 a 2 % en peso y en particular 0,05 a 1,5 % en peso, referida a la cantidad total de los monómeros M. En una forma particularmente preferida de operar, los monómeros M no incluyen o incluyen menos de 0,05 % en peso de los monómeros M2c.

Además, ha probado ser ventajoso cuando el polimerizado presente en las composiciones de acuerdo con la invención exhibe una temperatura de transición al vidrio T_g de por lo menos 10 °C, preferiblemente por lo menos 20 °C en particular por lo menos 30 °C y especialmente por lo menos 50 °C. En particular la temperatura de transición al vidrio no supera un valor de 180 °C, y de modo particular preferiblemente 130 °C. En tanto la composición de principio activo de acuerdo con la invención incluya varios polimerizados con diferentes temperaturas de transición al vidrio -sea en forma de polimerizados de capas o bien de núcleo-concha, incluyendo polimerizados de varias fases con morfología de zarzamora, frambuesa o medialuna o en forma de mezcla de diferentes polimerizados, la proporción de polimerizados con una temperatura de transición al vidrio de por lo menos 10 °C, preferiblemente por lo menos 20 °C, en particular por lo menos 30 °C y especialmente por lo menos 50 °C está en por lo menos 40 % en peso.

Se entiende aquí por temperatura de transición al vidrio T_g la "temperatura de punto medio" determinada según ASTM D 3418-82 mediante termografía 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), S. 125-134, ver también DIN 53765).

En esta relación, se confirma como útil, estimar la temperatura de transición al vidrio T_g del copolímero P. Según Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II) 1, 123 [1956] y Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Weinheim (1980), p. 17-18) para la temperatura de transición al vidrio de polimerizados mixtos con débil entrelazamiento para grandes masas molares, aplica con buena aproximación

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

en donde X¹, X², ..., Xⁿ son las fracciones de masa de los monómeros 1, 2, ..., n y T_g¹, T_g², ..., T_gⁿ son las temperaturas de transición al vidrio de los polímeros constituidos en cada caso por sólo de uno de los monómeros 1,

2, ..., n, en grados Kelvin. Los 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 edición, J. Wiley, Nueva York 1989.

En las partículas de polimerizado de las composiciones insecticidas de acuerdo con la invención, el por lo menos un principio activo insecticida puede estar presente distribuido de manera esencialmente uniforme. Sin embargo, las partículas de polimerizado pueden exhibir también rangos con diferentes concentraciones de principio activo. En este caso, los rangos de mayor concentración de principio activo y los rangos de menor concentración de principio activo pueden exhibir una disposición núcleo-concha (morfología de núcleo-concha), en forma de ámbitos que tienen forma de gotitas o bien de esferas, las cuales se penetran parcialmente (morfología de medialuna), o que dado el caso están incorporadas en una matriz o dispuesta sobre una matriz de polímero (morfología de frambuesa o bien de zarzamora)

En una forma preferida de operar de la invención, las partículas de polimerizado exhiben rangos con una concentración elevada de principio activo y rangos con una concentración baja de principio activo, donde los primeros están dispuestos en los ámbitos exteriores y los últimos en los ámbitos interiores de las partículas de polimerizado. Por ejemplo los ámbitos de elevada concentración forman una concha cerrada o perforada alrededor de un núcleo con concentración baja de principio activo, o los ámbitos de elevada concentración forma gotitas o esferas, cuyas cantidades principales están dispuestas sobre un ámbito de núcleo con concentración reducida o están incorporadas en este en la superficie de este ámbito de núcleo.

Los ámbitos de elevada concentración de principio activo contienen preferiblemente por lo menos 60 % en peso, en particular por lo menos 80 % en peso y hasta 100 % en peso del principio activo insecticida presente en la composición, mientras los ámbitos de baja concentración de principio activo contienen típicamente no más de 40 % en peso, frecuentemente no más de 20 % en peso o ningún principio activo. La relación en peso de los ámbitos de elevada concentración de principio activo a ámbitos de baja concentración de principio activo está típicamente en el rango de 1:10 a 10:1, en particular en el rango de 4:1 a 1:4. La diferencia de concentración entre los ámbitos es típicamente de por lo menos 0,1 g/100 g de polimerizado, en particular por lo menos 1 g/100 g de polimerizado, por ejemplo 0,1 a 50 g/100 g de polimerizado, en particular 1 a 20 g/100 g de polimerizado.

Los componentes del polímero en los ámbitos de elevada concentración o bien de baja concentración pueden ser iguales o diferentes y se diferencian preferiblemente por lo menos en el tipo de los monómeros M1. Según una primera forma preferida de operar de la invención, los monómeros M1 que forman los ámbitos de elevada concentración de principio activo, son elegidos de entre alquilmetacrilatos C₁-C₄ y mezclas de por lo menos 60 % en peso, en particular por lo menos 80 % en peso de alquilmetacrilatos C₁-C₄ con hasta 40 % en peso, en particular hasta 20 % en peso de monómeros M1 diferentes de ellos, mientras que los monómeros M1 que forman los ámbitos de menor concentración de principio activo, son elegidos de entre compuestos vinilaromáticos y mezclas de por lo menos 60 % en peso, en particular por lo menos 80 % en peso, compuestos vinilaromáticos con hasta 40 % en peso, en particular hasta 20 % en peso de monómeros M1 diferentes de ellos. Según una segunda forma preferida de operar de la invención, los monómeros M1, que forman el ámbito de baja concentración de principio activo, son elegidos de entre alquilmetacrilatos C₁-C₄ y mezclas de por lo menos 60 % en peso, en particular por lo menos 80 % en peso de alquilmetacrilatos C₁-C₄ con hasta 40 % en peso, en particular hasta 20 % en peso de monómeros M1 diferentes de ellos, mientras que los monómeros M1, que forman el ámbito de alta concentración de principio activo son elegidos de entre compuestos vinilaromáticos y mezclas de por lo menos 60 % en peso, en particular por lo menos 80 % en peso de compuestos vinilaromáticos con hasta 40 % en peso, en particular hasta 20 % en peso de monómeros M1 diferentes de ellos. Según una tercera forma preferida de operar de la invención, los monómeros M1, que forman el ámbito de baja concentración de principio activo, son elegidos de entre alquilmetacrilatos C₁-C₄ y mezclas de por lo menos 90 % en peso, alquilmetacrilatos C₁-C₄ con hasta 10 % en peso de monómeros M1 diferentes de ellos, mientras que los monómeros M1, que forman el ámbito de elevada concentración de principio activo son elegidos de entre mezclas de 20 a 85 % en peso, en particular 50 a 80 % en peso de alquilmetacrilatos C₁-C₄ con 15 a 80 % en peso, en particular 20 a 50 % en peso de monómeros M1 diferentes de ellos, en particular compuestos vinilaromáticos. En estas formas de operar, el preferiblemente un alquilmetacrilato C₁-C₄ es preferiblemente metilmetacrilato. En esta forma de operar el preferiblemente un compuesto vinilaromático es estireno. Además, ha probado ser ventajoso cuando los monómeros que forman el ámbito de elevada concentración de principio activo incluyen la cantidad principal, en particular por lo menos 80 % en peso. Al respecto, todos los datos están referidos en % en peso en cada caso sobre los monómeros M1, los cuales forman los respectivos ámbitos. Además ha probado ser ventajoso cuando los monómeros que forman los ámbitos de elevada concentración de principio activo incluyen la cantidad principal, en particular por lo menos 80 % en peso o todos los monómeros M-k empleados en la polimerización. De acuerdo con ello, la proporción de los monómeros M-k, referida al peso total de los monómeros que forman el ámbito de elevada concentración de principio activo, está preferiblemente en el rango de 0,5 a 40 % en peso, en particular en el rango de 1 a 20 % en peso. Además, ha probado ser ventajoso cuando los monómeros que forman el ámbito de baja concentración de principio activo incluyen por lo menos un monómero con efecto entrelazante, por ejemplo un monómero M2c. De acuerdo con ello, la fracción de los monómeros M2c, referida al peso de los monómeros que forman el ámbito de baja concentración

de principio activo, está preferiblemente en el rango de 0,01 a 4 % en peso, en particular en el rango de 0,05 a 2 % en peso.

Las composiciones de acuerdo con la invención contienen uno o varios principios activos insecticidas con una baja solubilidad en agua de, por regla general, no más de 5 g/l, preferiblemente no más de 3 g/l y en particular no más de 1 g/l, por ejemplo 0,001 a 1 g/l o 0,002 a 0,5 g/l a 25 °C/1013 mbar. Al respecto, típicamente se trata de sustancias orgánicas, en particular de compuestos con composición definida, es decir una fórmula química definida, o mezcla de compuestos con composición definida. Por regla general son sustancias de bajo peso molecular con un peso molecular no mayor a 500 Dalton. Típicamente, los principios activos insecticidas son solubles en los monómeros M por lo menos en la cantidad empleada a la temperatura de polimerización. Por regla general es ventajosa una solubilidad en los monómeros M de 1g/l a 25°C y 1013 mbar. Ejemplos de principios activos insecticidas adecuados son los compuestos citados como insecticidas en el Compendium of Pesticide Common Names: <http://www.hclrss.demon.co.uk/classinsecticides.html> (Index of common names). Entre ellos se cuentan por ejemplo:

- Organo(tio)fosfatos como Acephate, Azamethiphos, Azinphos-methyl, Chlorpirifos, Chlorpiriphos-methyl, Chlorfenvinphos, Diazinon, Dichlorvos, Dicrotophos, Dimethoate, Disulfoton, Ethion, Fenitrothion, Fenthion, Isoxathion, Malathion, Methamidophos, Methidathion, Metil-Parathion, Mevinphos, Monocrotophos, Oxidemethon-methyl, Paraoxon, Parathion, Phenthoate, Phosalone, Phosmeth, Phosphamidon, Phorate, Phoxim, Pirimiphos-methyl, Profenofos, Prothiofos, Sulprophos, Terbufos, Triazophos, Trichlorfon;

- Carbamatos como Alanycarb, Benfuracarb, Bendiocarb, Carbaryl, Carbosulfan, Fenoxicarb, Furathiocarb, Indoxacarb, Methiocarb, Methomyl, Oxamyl, Pirimicarb, Propoxur, Thiodicarb, Triazamate;

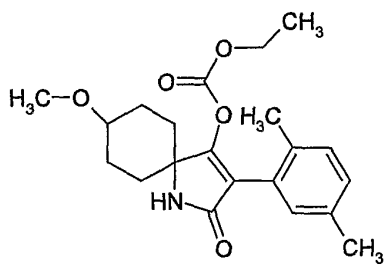
- Piretroides como Allethrin, Bifenthrin, Cyfluthrin, Cyphenothrin, Cypermethrin así como los isómeros alfa, beta, theta y zeta, Deltamethrin, Esfenvalerate, Ethofenprox, Fenpropathrin, Fenvalerate, Cyhalothrin, Lambda-Cyhalothrin, Imiprothrin, Permethrin, Prallethrin, Pyrethrin I, Pyrethrin II, Silafluofen,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

- Reguladores de crecimiento de artrópodos como a) inhibidores de síntesis de quitina; por ejemplo benzoilureas como Chlorfluazuron, Cyromacin, Diflubenzuron, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Lufenuron, Novaluron, Teflubenzuron, Triflumuron; Buprofezin, Diofenolan, Hexythiazox, Ethoxazole, Clofentazine; b) antagonistas de Ecdysone como Halofenozide, Methoxifenozide, Tebufenozide; c) juvenoides como Piriproxifen, Methoprene, Fenoxicarb; d) inhibidores de biosíntesis de lípidos como Spirodiclofen, Spiromesifen y Spirotethramat;

- Neonicotinoides como Flonicamida, Clothianidin, Dinotefuran, Imidacloprid, Thiamethoxam, Nitenpiram, Nithiazin, Acetamiprid, Thiocloprid;

- Insecticidas de pirazol (antagonistas de GABA) como Acethoprople, Ethiprople, Fipronyl, Piriprople, Pirafluprople, Tebufenpirad, Tolfenpirad y Vaniliprople;

- Además Abamectin, Acequinocyl, Amidarazone, Amidaoflumet, Amitraz, Azadirachtin, Bifenazate, Cartap, Chlorfenapir, Chlordimeform, Cyromazine, Diafenthiuron, Diofenolan, Emamectin, Endosulfan, Fenazaquin, Formethanate, clorhidrato de Formethanate, Hydramethilnon, Indoxacarb, Methaflumizon (= 4-((2Z)-2-((4-(trifluorometoxi)anilino) carbonilo) hidrazono)-2-[3-(trifluorometil)-fenil]etil) benzo-nitrilo), Piridaben, Pymethrozine, Spinosad, Tebufenpirad, Flupirazaphos, Flonicamida, Flufenerim, Flubendiamida, Bistrifluron, NC512, Benclothiaz, Cyflumethofen, Milbermectin, Cyclomethofen, Lepimectin, Profluthrin, Dimefluthrin, N-etil-2,2-ciclor-1-metilciclopropanocarboxamida-2-(2,6-dicloro- α , α , α -trifluoro-p-toluil)hidrazona, N-etil-2,2-dimetilpropionamida-2-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil) hidrazona, Thiocyclam, Piridilil así como los compuestos descritos en WO 98/05638 de la fórmula



Bajo estos se prefieren tales insecticidas que son efectivos contra insectos que destruyen la madera, en particular escarabajos que destruyen la madera, termitas (Isoptera) y hormigas (Formicidae) y en particular contra los siguientes insectos que destruyen la madera:

Orden Coleoptera (escarabajos):

- Cerambycidae como *Hilotrupes bajulus*, *Callidio violaceum*;
- Lyctidae como *Lyctus linearis*, *Lyctus brunneus*;
- Bostrichidae como *Dinoderus minutus*;

- 5
- Anobiidae como *Anobio punctatum*, *Xestobio rufovillosum*;
 - Lymexilidae como *Lymexilon navale*;
 - Platypodidae como *Platypus cilindrus*;
 - Oedemeridae como *Nacerda melanura*.

Orden Hymenoptera (himenópteros):

- 10
- Formicidae como *Camponotus abdominalis*, *Lasius flavus*, *Lasius brunneus*, *Lasius fuliginosus*;

Orden Isoptera (termitas):

- Calotermitidae como *Calotermes flavicollis*, *Cryptotermes brevis*;
 - Hodotermitidae como *Zootermopsis angusticollis*, *Zootermopsis nevadensis*;
 - Rhinotermitidae como *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes lucifugus*, *Coptotermes formosanus*, *Coptotermes acinaciformis*;
 - Mastotermitidae como *Mastotermes darwiniensis*.
- 15

Bajo estos se cuentan en particular los principios activos insecticidas de la clase de los piretroides, carbamatos, organo(tio)fosfatos, reguladores de crecimiento de artrópodos, como inhibidores de biosíntesis de quitina, antagonistas de Ecdysone, juvenoides, inhibidores de biosíntesis de lípidos, neonicotinoides, insecticidas de pirazol así como Chlorfenapir.

20

Se prefieren en particular aquellos principios activos insecticidas, que se mencionan en la regulación de biocidas de la Unión Europea (VERORDNUNG (EG) Nr. 2032/2003 DER KOMMISSION del 4 de noviembre de 2003) en las clases 08 (agentes protectores de la madera) y 18 (insecticidas, acaricidas y sustancias para el control de otros artrópodos).

- 25
- El principio activo insecticida está presente en la composición de principio activo de acuerdo con la invención, comúnmente en una cantidad de 0,1 a 50 % en peso, preferiblemente una cantidad de 0,2 a 30 % en peso y en particular en una cantidad de 0,5 a 20 % en peso, referida a los monómeros M que forman el polimerizado.

- 30
- Básicamente las partículas de polimerizado presentes en las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener, aparte de por lo menos un principio activo insecticida, también otros principios activos. En particular las partículas de polimerizado contienen el principio activo insecticida como único principio activo. En una forma de operar de la invención, la fracción de principio activo fungicida es < 1 % en peso, referida al principio activo insecticida presente en las partículas de polimerizado, o bien < 0,1 % en peso, referida a la cantidad total de polimerizado y principio activo.

- 35
- Preferiblemente la cantidad total de principio activo en el polimerizado de las composiciones de acuerdo con la invención es de 0,2 a 50 % en peso, en particular 0,5 a 30 % en peso y de modo particular preferiblemente 1 a 20 % en peso, referida al polimerizado o bien a los monómeros M que forman el polimerizado.

- 40
- Para la estabilización de las partículas de polimerizado en el medio acuoso, las composiciones acuosas de acuerdo con la invención contienen comúnmente sustancias superficialmente activas. Entre ellas se cuentan tanto coloides protectores como también emulsificantes de bajo peso molecular, donde estos últimos a diferencia de los coloides protectores exhiben por regla general un peso molecular por debajo de 2000 g/mol, en particular por debajo de 1000 g/mol (promedio ponderado). Los coloides protectores y emulsificantes pueden ser de naturaleza tanto catiónica, aniónica, neutra como también zwitteriónica.

Las sustancias catiónicas superficialmente activas pueden ser tanto emulsificantes catiónicos como también coloides protectores catiónicos, que en primera línea se diferencian de los emulsificantes por un mayor peso molecular, el cual por regla general es por lo menos 1000 Dalton y en particular está en el rango de 1000 a 50000 Dalton (promedio aritmético).

- 5 Típicamente, los emulsificantes catiónicos son compuestos que exhiben por lo menos un radical hidrocarburo de cadena larga con típicamente 6 a 30 átomos de C, en particular 8 a 22 átomos de C y por lo menos un átomo de nitrógeno al que se le ha adicionado un protón o en particular que ha sido transformado en cuaternario, por ejemplo en forma de un grupo amonio, piridinio o imidazolinio. Aparte de ello, los emulsificantes catiónicos pueden exhibir también grupos oligoéter, en particular grupos óxido de oligoetileno (grado de etoxilación típico 2 a 40).

- 10 Los ejemplos de emulsificantes catiónicos incluyen sales de amonio cuaternario, por ejemplo sales de trimetil- y trietil-

- alquil C₆-C₃₀ amonio como sales de cocotrimetilamonio, sales de trimetilcetilamonio, sales de dimetil- y dietildi- alquil C₄-C₂₀ amonio como sales de didecildimetilamonio y sales de dicododimetilamonio, sales de metil- y etil-tri- alquil C₄-C₂₀ amonio como sales de metiltrioctilamonio, sales de alquil C₁-C₂₀ -di- alquil C₁-C₄-bencilamonio como sales de trietilbencilamonio y sales de cocobencildimetilamonio, alquil C₆-C₃₀ aminas con grupos etoxilo y transformadas en cuaternarias (típicamente grado de etoxilación 2 a 49), por ejemplo productos de transformación en cuaternaria de oleilamina con grupo etoxilo con un grado de etoxilación de 2 a 20 en particular 4 a 8, sales de metil- y etil-di-C₄-C₂₀-alquilpoli(oxietil)amonio, por ejemplo sales de didecilmetilpoli(oxietil)amonio, sales de N- alquil C₆-C₂₀ piridinio, por ejemplo sales de N-laurilpiridinio, 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, hidrogenocarbonatos, sulfatos y metosulfatos.

- 25 Los coloides protectores catiónicos son típicamente homo- y copolímeros de monómeros etilénicamente insaturados, que contienen copolimerizados por lo menos uno de los monómeros M-k arriba mencionados en una cantidad de por lo menos 20 % en peso, en particular por lo menos 30 % en peso, referida al peso total de los monómeros que constituyen el coloide protector catiónico. Aparte de ello, los coloides protectores pueden contener copolimerizados, comonómeros. En los copolímeros adecuados como coloides protectores la cantidad de comonómeros neutros es típicamente de 5 a 80 % en peso, en particular 10 a 70 % en peso, referida a la cantidad total de los monómeros constituyentes del coloide protector catiónico. Los comonómeros adecuados son en particular monómeros neutros miscibles en agua monoetilénicamente insaturados. Entre ellos se cuentan N-vinillactamas, por ejemplo N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilamidas de ácidos carboxílicos C₁-C₁₀ alifáticos, como N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilpropionamida, N-vinil-M-metilacetamida y similares, amidas de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados con por regla general 3 a 5 átomos de C como acrilamida, metacrilamida, hidroxialquilésteres de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados con por regla general 3 a 5 átomos de C, por ejemplo ésteres del ácido acrílico o del ácido metacrílico como hidroxietilacrilato, hidroxietilmetacrilato, hidroxipropilacrilato, hidroxipropilmetacrilato, hidroxibutilacrilato e hidroxibutilmetacrilato, además ésteres de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados con por regla general 3 a 5 átomos de C, por ejemplo ésteres del ácido acrílico o del ácido metacrílico con óxidos de oligoetileno u óxidos de monoalquiloligoetileno. Aparte de los monómeros neutros miscibles en agua, entra en consideración como comonómeros también comonómeros no miscibles en agua monoetilénicamente insaturados. Entre ellos se cuentan en particular monómeros vinilaromáticos como estireno, α-metilestireno, tert.-butilestireno y viniltolueno, ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β-monoetilénicamente insaturados con 3 a 8 y en particular 3 o 4 átomos de C con alcanos C₁-C₁₀ o con cicloalcanos C₅-C₈, en particular los ésteres del ácido acrílico, del ácido metacrílico, del ácido crotónico, los diésteres del ácido maleico, el ácido fumárico y el ácido itacónico y de modo particular preferiblemente los ésteres del ácido acrílico con alcanos C₂-C₁₀ (=alquilacrilatos C₂-C₁₀) como etilacrilato, n-butilacrilato, isobutilacrilato, tert.-butilacrilato, n-hexilacrilato, 2-etilhexilacrilato y 3-propilheptilacrilato y los ésteres del ácido metacrílico con alcanos C₂-C₁₀ como etilmetacrilato, n-butilmetacrilato, isobutilmetacrilato, tert.-butilmetacrilato, n-hexilmetacrilato y similares; vinil- y alilésteres de ácidos carboxílicos alifáticos con 3 a 10 átomos de C, por ejemplo vinilpropionato así como los vinilésteres de los ácidos versáticos® (vinilversatatos), diolefinas conjugadas como butadieno e isopreno así como olefinas C₂-C₁₂ como etileno, propeno, 1-buteno, n-hexeno y diisobuteno.

- 50 Son coloides protectores preferidos

- homopolímeros de sales de N-vinil-N-metilimidazolinio o de sales de N-alquilvinilpiridinio o de monómeros de los copolímeros formales de éstos monómeros,

- 55 - copolímeros de sales de N-vinil-N-metilimidazolinio, de sales de N-alquilvinilpiridinio o de monómeros de la fórmula I con los comonómeros miscibles en agua previamente mencionados, en donde la fracción de los comonómeros miscibles en agua es típicamente de 5 a 80 % en peso, en particular 10 a 70 % en peso, referida a la cantidad total de los monómeros que constituyen el coloide protector catiónico, así como

- 5 - copolímeros, que están constituidos de 30 a 95 % en peso, en particular 50 a 90 % en peso, de por lo menos un monómero M-k elegido de entre sales de N-vinil-N-metilimidazolinio, sales de N-alquilvinilpiridinio y monómeros de la fórmula I y por lo menos un comonómero que es miscible en agua, en donde la proporción de tales comonómeros es típicamente 5 a 70 % en peso, en particular 10 a 50 % en peso, referida a la cantidad total de los monómeros que constituyen el coloide protector catiónico,
- 10 - terpolímeros que son miscibles en agua, los cuales están contruidos de 20 a 90 % en peso, en particular 30 a 90 % en peso, de por lo menos un monómero M-k elegido de entre sales de N-vinil-N-metilimidazolinio, sales de N-alquilvinilpiridinio y monómero de la fórmula I, 5 a 60 %, en particular 5 a 40 % en peso, de por lo menos un comonómero que no es miscible en agua, y 5 a 75 % en peso, en particular 5 a 65 % en peso por lo menos un comonómero.
- Tales coloides protectores son conocidos y disponibles en el comercio, por ejemplo bajo las denominaciones comerciales Luviquat y Sokalan (BASF Aktiengesellschaft).
- 15 Como coloides protectores catiónicos entran en consideración además polietileniminas y sus productos de transformación en cuaternarias así como polivinilaminas que son obtenibles mediante hidrólisis de homo- y copolímeros de la N-vinilformamida, y sus productos de transformación en cuaternaria. Así mismo tales coloides protectores son conocidos y disponibles en el comercio, por ejemplo bajo las denominaciones comerciales Lupasol, Hydragen y Sokalan (BASF S.A.).
- 20 Son ejemplos de sustancias superficialmente activas aniónicas los emulsificantes aniónicos como alquilfenilsulfonatos, fenilsulfonatos, alquilsulfatos, alquilsulfonatos, alquiletersulfatos, alquilfenoletersulfatos, alquilpoliglicoleterfosfatos, alquildifeniletersulfonatos, poliarilfenileterfosfatos, alquilsulfosuccinatos, sulfonatos de olefina, sulfonatos de parafina, sulfonatos de petróleo, tauridas, sarcosidas, ácidos grasos, ácidos alquilnaftalenosulfónicos, ácidos naftalenosulfónicos, incluyendo sus sales de metales alcalinos, alcalinotérreos, de amonio y aminas.
- 25 Son ejemplos de coloides protectores aniónicos los ácidos ligninsulfónicos, productos de condensación de naftaleno sulfonado con formaldehído o con formaldehído y fenol y dado el caso urea así como productos de condensación de ácido fenolsulfónico, formaldehído y urea, lejía usada de lignina-sulfito y sulfonato de lignina así como policarboxilatos como poliácridatos, copolímeros de anhídrido maleico/olefina (por ejemplo Sokalan® CP9, BASF) así como las sales de metales alcalinos, alcalinotérreos, amonio y amina de los coloides protectores previamente mencionados.
- 30 Son por ejemplo emulsificantes no iónicos alquilfenolalcoxilatos, alcoholalcoxilatos, alcoxilatos de aminas grasas, ésteres de ácidos grasos de polioxietilenglicerina, alcoxilatos de aceite de ricino, alcoxilatos de ácidos grasos, alcoxilatos de amidas grasas, polidietanolamidas de ácidos grasos, lanolinetoxilatos, poliglicolésteres de ácidos grasos, isotridecilaalcohol, amidas grasas, metilcelulosa, ésteres de ácidos grasos, aceites de silicona, alquilpoliglicósidos y ésteres de glicerina con ácidos grasos.
- 35 Son ejemplos de coloides protectores no iónicos polietilenglicol, polipropilenglicol, copolímeros de bloque de polietilenglicolpolipropilenglicol, polietilenglicolalquiléter, polipropilenglicolalquiléter, copolímeros de bloque de polietilenglicolpolipropilenglicoléter y sus mezclas.
- En una forma preferida de operar de la invención, la composición de acuerdo con la invención contiene por lo menos una sustancia catiónica superficialmente activa, en particular un emulsificante catiónico.
- 40 En otra forma preferida de operar de la invención, la composición de acuerdo con la invención contiene por lo menos una sustancia catiónica superficialmente activa, en particular un emulsificante catiónico y por lo menos una sustancia superficialmente activa no iónica.
- 45 La cantidad total de sustancias superficialmente activas está comúnmente en el rango de 0,2 a 30 % en peso, en particular en el rango de 0,3 a 20 % en peso, y de modo particular preferiblemente 0,5 a 10 % en peso, referida a los monómeros M. Las sustancias superficialmente activas O-K son empleadas, en tanto se desee, típicamente en cantidades de 0,2 a 12 % en peso, en particular en cantidades de 0,5 a 8 % en peso, referidas a la cantidad total de los monómeros M que van a ser polimerizados. En el caso de emulsificantes catiónicos, la cantidad está típicamente en 0,5 a 12 % en peso, en el caso de coloides protectores catiónicos 0,1 a 6 % en peso, referida en cada caso a la cantidad total de los monómeros M. La cantidad de sustancia superficialmente activa no iónica está, en tanto se desee, preferiblemente en el rango de 0,2 a 12 % en peso, en particular 0,5 a 10 % en peso, referida a la cantidad total de los monómeros M que constituyen el polimerizado.
- 50

- La producción de las composiciones acuosas de acuerdo con la invención incluye una polimerización en emulsión acuosa por radicales libres de una composición de monómeros de monómeros M etilénicamente insaturados, donde los monómeros M etilénicamente insaturados contienen en forma disuelta por lo menos un principio activo insecticida. Para la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres se realiza la polimerización de los monómeros en forma de una emulsión aceite en agua de los monómeros M, donde las gotitas de monómero de la emulsión contienen el por lo menos un principio activo insecticida. Al respecto, la polimerización ocurre de manera análoga a una polimerización en emulsión convencional, con la diferencia de que la emulsión de monómero que va a ser polimerizado contiene en forma disuelta en las gotitas de monómero, el principio activo insecticida.
- La emulsión aceite en agua de solución de monómero-principio activo puede ser generada in-situ mediante la adición de una solución de principio activo en los monómeros M que van a ser polimerizados al matraz de polimerización que se encuentra bajo condiciones de polimerización. Sin embargo, preferiblemente se disuelve el principio activo en los monómeros M y se transforma la solución de monómero así obtenida en una emulsión acuosa de monómero, antes de alimentar la emulsión así obtenida de monómero/principio activo a la reacción de polimerización.
- Como sustancias superficialmente activas entran en consideración los emulsificantes y coloides protectores empleados comúnmente para la polimerización en emulsión, que ya fueron mencionados arriba como componentes de las formulaciones de principio activo de acuerdo con la invención. Las cantidades de sustancias superficialmente activas empleadas comúnmente para una polimerización en emulsión están normalmente en los rangos arriba indicados, de modo que la cantidad total o una fracción de las sustancias superficialmente activas presentes en las composiciones de acuerdo con la invención son alimentadas a la polimerización por emulsión. Sin embargo, también es posible emplear sólo una parte, por ejemplo 10 a 90 % en peso, en particular 20 a 80 % en peso de las sustancias superficialmente activas presentes en la composición de acuerdo con la invención y añadir la cantidad restante de sustancia superficialmente activa a continuación a la polimerización en emulsión, antes o después de una desodorización que va a ser ejecutada dado el caso en la polimerización en emulsión (postlavado).
- Para garantizar una carga superficial catiónica ha probado ser exitoso realizar la polimerización en emulsión de los monómeros M en presencia de una sustancia catiónica superficialmente activa. De acuerdo con ello, en una forma preferida de operar de la invención, la producción de la composición de principio activo de acuerdo con la invención ocurre mediante polimerización en emulsión acuosa por radicales libres de la composición de monómeros, en presencia de una sustancia catiónica superficialmente activa, en particular en presencia de un emulsificante catiónico. El empleo de la sustancia superficialmente activa catiónica en la polimerización en emulsión ocurre en particular entonces cuando los monómeros M no incluyen ningún monómero M-k. Sin embargo, ha probado ser exitoso ejecutar la polimerización en emulsión también entonces en presencia de una sustancia catiónica superficialmente activa O-k, cuando los monómeros M incluyen un monómero M-k.
- En tanto se desee, las sustancias catiónicas superficialmente activas O-k son empleadas típicamente en cantidades de 0,2 a 12 % en peso, en particular en cantidades de 0,5 a 8 % en peso, referidas a la cantidad total de los monómeros M que van a ser polimerizados. En el caso de emulsificantes catiónicos, la cantidad es típicamente de 0,5 a 12 % en peso, en el caso de coloides protectores catiónicos 0,1 a 6 % en peso, referida en cada caso a la cantidad total de los monómeros M.
- Dado el caso, puede ser ventajoso realizar la polimerización en emulsión en presencia de por lo menos una sustancia no iónica superficialmente activa, en particular en combinación con una sustancia catiónica superficialmente activa. Como sustancias no iónicas superficialmente activas entran en consideración los compuestos no iónicos superficialmente activos antes mencionados.
- La cantidad de sustancia no iónica superficialmente activa que es empleada en la polimerización en emulsión, está típicamente en el rango de 0,1 a 20 % en peso, en particular en el rango de 0,2 a 17 % en peso, referida a la cantidad total de los monómeros M que van a ser polimerizados.
- La cantidad total de sustancia superficialmente activa empleada en la polimerización en emulsión está típicamente en el rango de 0,2 a 30 % en peso, en particular en el rango de 0,5 a 20 % en peso, referida a la cantidad total de los monómeros M que van a ser polimerizados.
- Por regla general, la polimerización ocurre según uno de los denominados métodos de alimentación de monómero, es decir la cantidad principal, preferiblemente por lo menos 70 % y en particular por lo menos 90 % de la solución de principio activo en los monómeros M, o bien la cantidad principal, preferiblemente por lo menos 70 % y en particular por lo menos 90 % de la emulsión de monómero/principio activo es añadida en el curso de la reacción de polimerización al recipiente de polimerización. Preferiblemente, la adición de la solución o bien emulsión de monómero/principio activo ocurre durante un periodo de tiempo de por lo menos 0,5 h, preferiblemente por lo menos 1 h, por ejemplo 1 a 10 h y en particular 2 a 5 h. La adición de la solución o bien emulsión de monómero/principio activo puede ocurrir con rata de adición constante o variable, por ejemplo en intervalos con rata constante de adición

o con rata variable de adición o continuamente con rata variable de adición. La composición de la solución o bien emulsión de monómero/principio activo puede permanecer constante o variar durante la adición, en donde los cambios pueden ser hechos tanto respecto a la composición de monómero como también respecto al tipo de principio activo o la concentración del principio activo.

- 5 En una forma preferida de operar de la invención, en el curso de la adición de monómero se modifica la composición de monómero, de tal modo que en las partículas de polímero se consiguen ámbitos de polímero con diferentes temperaturas de transición al vidrio. Esto se alcanza mediante una denominada polimerización en etapas. Para esto, en una primera etapa se hace una polimerización primero de una primera solución o emulsión de monómero/principio activo, cuya composición de monómero corresponde a una temperatura de transición al vidrio T_G^1 , y entrega para esto a continuación una segunda solución o emulsión de monómero/principio activo, cuya composición de monómero corresponde a una temperatura de transición al vidrio T_G^2 (2ª etapa) y dado el caso a continuación de ello de manera sucesiva una o varias otras soluciones o emulsiones de monómero/principio activo, cuya composición de monómero corresponde en cada caso a una temperatura de transición al vidrio T_G^n , en donde n representa la respectiva etapa. Preferiblemente, en polímeros obtenidos en etapas consecutivas de polimerización las respectivas temperaturas de transición al vidrio se diferencian, en por lo menos 10 K, en particular en por lo menos 20 K y de modo particular preferiblemente en por lo menos 30 K, por ejemplo 30 K a 200 K, en particular 40 K a 160 K. Por regla general la cantidad de monómero transformada en polímero representa en una cantidad de monómero por lo menos 5 % en peso, preferiblemente por lo menos 10 % en peso, por ejemplo 5 a 95 % en peso, en particular 10 a 90 % en peso para una polimerización de 2 etapas y 5 a 90 o bien 5 a 85 % en peso, en particular 10 a 80 % en peso para una polimerización de tres o más etapas.

- La producción de las composiciones acuosas de principio activo de acuerdo con la invención, en las cuales las partículas de polímero exhiben ámbitos con elevada concentración de principio activo y ámbitos con baja concentración de principio activo, puede ocurrir de manera análoga a la producción de polimerizados en emulsión conocidos de varias fases, mediante un método de polimerización en emulsión de varias etapas, con la diferencia de que los monómeros que forman los ámbitos ricos en principio activo (monómeros M_a) exhiben una elevada concentración de principio activo comparada con los monómeros que forman los ámbitos con baja concentración de principio activo (monómeros M_b). Típicamente, los monómeros M_a contienen en forma disuelta por lo menos 70 % en peso y preferiblemente por lo menos 80 % en peso o la cantidad total del principio activo insecticida presente en la composición. De modo correspondiente, los monómeros M_b contienen la cantidad restante de principio activo insecticida, es decir no más de 30 % en peso, en particular no más de 20 % en peso o no contienen principio activo insecticida.

- Los polimerizados en emulsión de varias fases y métodos para su producción son conocidos básicamente a partir del estado de la técnica, por ejemplo partir de "Emulsions Polymerization and Emulsion Polymers" (editor M.S. El-Asser et al.), Wiley, Chichester 1997, capítulo 9, páginas 293-326 y la literatura allí citada; Y.C. Chen et al, J. Appl. Polym. Sci. 41 (1991), S. 1049; I. Cho et al. J. Appl. Polym. Sci. 30 (1985), S. 1903; D.R. Stuterman et al, Ind, Eng. Prod. Res. Dev. 23 (1985), p. 404; p. Lee et al., Polym. Chem 30 (1992), S. 2211; Y. C. Chen et al., Macromolecules 24 (1991) 3779, C.L. Winzor et al., Polymer 18 (1992) p. 3797. Su producción ocurre por regla general mediante polimerización secuencial en emulsión de por lo menos una primera emulsión de monómero, la cual forma una primera fase de monómero, y por lo menos una segunda emulsión de monómero, la cual forma por lo menos otra fase de polímero, donde mediante el orden en el cual se realiza la polimerización de las emulsiones de monómero, pero también mediante la composición de monómero y las condiciones de polimerización, puede controlarse la morfología de las partículas de polímero y con ello también la disposición relativa de las fases de polímero en las partículas de polímero.

- La sucesión de la polimerización de los monómeros M_a y M_b es de importancia secundaria, puesto que la separación de fases en una fase interna y una fase externa depende de manera de por sí conocida de la composición relativa de monómeros y no del orden de la polimerización. Sin embargo, frecuentemente se realiza primero la polimerización de los monómeros M_b y entonces se realiza la polimerización de los monómeros M_a , para obtener partículas de polímero con ámbitos externos de mayor concentración de principio activo y ámbitos internos con baja concentración de principio activo.

- Por regla general la polimerización de los monómeros M_a y M_b ocurre según un método denominado de alimentación de monómero, es decir la cantidad principal, preferiblemente por lo menos 70 % y en particular por lo menos 90 % de la solución de principio activo en los monómeros M_a , o bien la cantidad principal, preferiblemente por lo menos 70 % y en particular por lo menos 90 % de la emulsión de monómero/principio activo es suministrada al recipiente de polimerización en el curso de la reacción de polimerización. Preferiblemente, la adición de la solución o bien emulsión de monómero/principio activo ocurre sobre un periodo de tiempo de por lo menos 0,5 h, preferiblemente por lo menos 1 h, por ejemplo 1 a 10 h y en particular 2 a 5 h. La adición de la solución o bien emulsión de monómero/principio activo puede ocurrir con rata de adición constante o variable, por ejemplo intervalos con rata constante de adición o con rata de adición variable o continuamente con rata de adición variable. La composición de la solución o bien emulsión de monómero/principio activo puede permanecer constante o variar durante la adición,

donde pueden hacerse los cambios tanto respecto a la composición de monómero como también respecto al tipo de principio activo o la concentración del principio activo.

5 Para la producción de la composición de principio activo de acuerdo con la invención y para las propiedades de la composición de principio activo ha probado ser ventajoso cuando la polimerización en emulsión es ejecutada en presencia de un polímero semilla (látex semilla). Para ello, se trata de un látex de polímero de partícula fina, cuyo tamaño promedio de partícula es comúnmente no mayor a 100 nm, en particular no mayor a 80 nm y de modo particular preferiblemente no mayor a 50 nm. Los monómeros que constituyen el látex semilla son elegidos preferiblemente en hasta por lo menos 90 % en peso, en particular por lo menos 95 % en peso y frecuentemente hasta más de 99 % en peso de entre los monómeros M1, donde para la estabilización el látex semilla puede 10 contener también cantidades pequeñas, por ejemplo 0,1 a 10 % en peso, en particular 0,1 a 5 % en peso y especialmente 0,1 a 1 % en peso de monómeros M2 diferentes de él, por ejemplo monómeros M2a. Frecuentemente el látex semilla exhibe una temperatura de transición al vidrio de por lo menos 10, en particular por lo menos 50 y frecuentemente de por lo menos 80°C. La cantidad de látex semilla es comúnmente de 0,01 a 5 % en peso, en particular 0,1 a 4 % en peso, referida a la cantidad de los monómeros M1 que van a ser polimerizados. 15 Preferiblemente la cantidad principal, y en particular la cantidad total del látex semilla se encuentra completamente en el recipiente de reacción al comienzo de la polimerización. El látex semilla puede ser generado también in-situ en el recipiente de polimerización, mediante polimerización en emulsión por radicales libres de los monómeros que forman el látex semilla, donde los monómeros que forman el látex semilla son elegidos de entre los previamente mencionados monómeros M1 y M2 y en particular hasta por lo menos 90 % en peso de los monómeros M1. El tamaño deseado de partícula del látex semilla puede ser controlado en forma de por sí conocida por la relación de monómero a emulsificante.

Los iniciadores adecuados para la polimerización en emulsión de acuerdo con la invención son los iniciadores de polimerización empleados comúnmente y adecuados para una polimerización en emulsión, los cuales desencadenan una polimerización por radicales libres de los monómeros M. Para ello se cuentan compuestos azo 25 como 2,2'-azobis-isobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-metil-butironitrilo), 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxietil)propionamida, 1,1'-azobis(1-ciclo-hexanocarbonitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), diclorhidrato de 2,2'-azobis(N,N'-dimetileniso-butiroadimidin), y diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), peróxidos orgánicos o inorgánicos como diacetilperóxido, di-tert.-butilperóxido, diamilperóxido, dioctanoilperóxido, didecanoilperóxido, dilauroilperóxido, dibenzoilperóxido, bis(o-toluil)peróxido, succinilperóxido, tert.-butilperacetato, tert.-butilpermaleinato, tert.-butilperisobutirato, tert.-butilperpivalato, tert.-butilperoctoato, tert.-butilperneodecanoato, tert.-butilperbenzoato, tert.-butilperóxido, tert.-butilhidroperóxido, cumolhidroperóxido, tert.-butilperoxi-2-etilhexanoato y diisopropilperoxidicarbamato, sales del ácido peroxodisulfúrico y sistemas iniciadores redox.

Preferiblemente se emplean iniciadores solubles en agua, por ejemplo compuestos azo catiónicos como azobis(dimetilaminopropano), sales del ácido peroxodisulfúrico, en particular sales de sodio, potasio o amonio o un sistema iniciador redox, el cual incluye como agente oxidante una sal del ácido peroxodisulfúrico, peróxido de hidrógeno o un peróxido orgánico como tert.-butilhidroperóxido. Como agentes reductores ellos contienen preferiblemente un compuesto de azufre, el cual es elegido en particular de entre hidrogenosulfito de sodio, hidroximetanosulfonato de sodio y el producto de adición de hidrogenosulfito y acetona. Otros agentes reductores adecuados son compuestos que contienen fósforo como ácido fosforoso, hipofosfitos y fosfinatos, así como 40 hidracina o bien hidrato de hidracina y ácidos ascórbico. Además, los sistemas iniciadores redox contienen una adición de pequeñas cantidades de sales de metales redox como sales de hierro, sales de vanadio, sales de cobre, sales de cromo o sales de manganeso como por ejemplo el sistema iniciador redox de ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/peroxodisulfato de sodio.

Comúnmente, el iniciador es usado en una cantidad de 0,02 a 2 % en peso y en particular 0,05 a 1,5 % en peso, referida a la cantidad de los monómeros M. La cantidad óptima de iniciador depende naturalmente del sistema iniciador empleado y puede ser determinada por el experto en experimentos de rutina. El iniciador puede estar presente en el recipiente de reacción parcial o completamente. Preferiblemente se suministra al reactor de polimerización la cantidad principal de iniciador, en particular por lo menos 80 %, por ejemplo 80 a 99,5 % del iniciador, en el curso de la polimerización.

50 La temperatura y presión son de importancia secundaria para la producción de las composiciones de principio activo de acuerdo con la invención. Naturalmente, la temperatura depende del sistema iniciador utilizado y el experto puede determinar una temperatura óptima de polimerización, mediante experimentos de rutina. Comúnmente la temperatura de polimerización está en el rango de 20 a 110 °C, frecuentemente en el rango de 50 a 95 °C. La polimerización es ejecutada comúnmente a presión normal o bien presión ambiental. Ella puede ser realizada también a presión elevada, por ejemplo a 3 bar o a presión ligeramente reducida por ejemplo > 800 mbar.

Evidentemente, puede ajustarse el peso molecular de los polímeros mediante adición de reguladores en una pequeña cantidad, por ejemplo 0,01 a 2 % en peso, referida a los monómeros M que van a ser polimerizados. Como reguladores entran en consideración en particular tiocompuestos orgánicos, además alilalcoholes y aldehídos.

5 A continuación de la verdadera reacción de polimerización es necesario, dado el caso, diseñar las dispersiones acuosas de polímero de acuerdo con la invención para que sean ampliamente libres de portadores de olor, como monómeros residuales y otros componentes orgánicos volátiles. Esto puede ser alcanzado de manera de por sí conocida por vía física mediante eliminación por destilación (en particular por destilación con vapor de agua) o mediante remoción con un gas inerte. La reducción de los monómeros residuales puede ocurrir además por vía química mediante post-polimerización por radicales libres, en particular bajo el efecto de sistemas iniciadores redox, como se citan por ejemplo en las DE-A 44 35 423, DE-A 44 19 518 así como en la DE-A 44 35 422. Preferiblemente se ejecuta la post-polimerización con un sistema iniciador redox de por lo menos un peróxido orgánico y un sulfito orgánico.

10 Después de terminar la polimerización, puede ajustarse en las dispersiones de polímero obtenidas el pH al valor deseado, antes de su empleo de acuerdo con la invención, mediante adición de ácidos o bases.

15 De este modo se obtienen dispersiones acuosas de polímero estables, las cuales contienen por lo menos un principio activo insecticida en las partículas de polímero de la dispersión. Aparte de ello, las dispersiones así obtenidas contienen las sustancias superficialmente activas arriba mencionadas. Las preparaciones de principio activo así obtenidas se distinguen por una elevada estabilidad y un bajo contenido de componentes orgánicos volátiles, los cuales corresponden comúnmente a no más de 1 % en peso, frecuentemente no más de 0,1 % en peso y en particular no más de 500 ppm, referido al peso total de la composición. Aquí y en lo sucesivo, son componentes volátiles todos los compuestos orgánicos que a presión normal exhiben un punto de ebullición por debajo de 200 °C.

20 En una primera aproximación, el contenido de sólidos de las composiciones de acuerdo con la invención es determinado por el principio activo y el polimerizado y está por regla general en el rango de 10 a 60 % en peso y en particular en el rango de 20 a 50 % en peso.

25 Las composiciones de principio activo así obtenidas pueden ser empleadas directamente como tales o después de dilución. Además las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener aún agentes accesorios comunes (aditivos), por ejemplo los aditivos que modifican la viscosidad (sustancias que aumentan la viscosidad, espesantes), antiespumantes, bactericidas y anticongelantes.

30 Son espesantes adecuados los compuestos que aportan a la formulación un comportamiento de fluidez pseudoplástico, es decir elevada viscosidad en estado de reposo y baja viscosidad en estado de movimiento. Aquí son de mencionar por ejemplo polisacáridos como goma Xanthan® (Kelzan® de la compañía Kelco), Rhodopol® 23 (Rhône Poulenc) o Veegum® (compañía R.T. Vanderbilt) así como minerales en capas, que dado el caso son modificados por vía orgánica, como Attaclay® (compañía Engelhardt), donde se emplean preferiblemente polisacáridos como goma Xanthan®.

Como antiespumantes adecuados para las dispersiones de acuerdo con la invención 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 orgánicos que tienen flúor y sus mezclas.

35 Pueden añadirse bactericidas para la estabilización de las composiciones de acuerdo con la invención contra ataques de microorganismos. Son por ejemplo bactericidas adecuados Proxel® de la compañía Avecia (o bien compañía Arch) o Acticide® RS de la compañía Thor Chemie y Kathon® MK de la compañía Rohm & Haas.

40 Son anticongelantes adecuados los polioles orgánicos, por ejemplo etilenglicol, propilenglicol o glicerina. Éstos son empleados comúnmente en cantidades no mayores a 10 % en peso, referidas al peso total de la composición de principio activo.

45 Dado el caso, para la regulación del valor de pH, las composiciones de principio activo de acuerdo con la invención pueden contener 1 a 5 % en peso, referido a la cantidad total del agente de formulación producido, por ejemplo de tampones, donde la cantidad y tipo del tampón empleado se ajustan a las propiedades químicas del principio activo o bien de los principios activos. Son ejemplos de agentes para el ajuste del valor de pH las 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.

Aparte de ello, las composiciones acuosas de acuerdo con la invención pueden ser formuladas con agentes ligantes convencionales, por ejemplo dispersiones acuosas de polímeros, resinas solubles en agua, por ejemplo resinas alquídicas solubles en agua, o con ceras.

50 Para el empleo para la protección de materiales que contienen lignocelulosa, en particular para la protección de la madera, pueden formularse las composiciones de principio activo acuosas de acuerdo con la invención también con

- agentes protectores de la madera solubles clásicos en agua, en particular con sus soluciones o suspensiones acuosas, para mejorar la eficacia total frente a los organismos que destruyen la madera. Se trata por ejemplo de preparaciones acuosas de sales convencionales para la protección de la madera, por ejemplo de sales a base de ácido bórico y boratos alcalinos, a base de compuestos de amonio cuaternario, por ejemplo sales de trimetil- y trietilalquil 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 dicocodimetilamonio, 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 y propionato de didecilmetilpoli(oxietil)amonio así como los boratos, carbonatos, formiatos, acetatos, hidrogenocarbonatos, sulfatos y metosulfatos, preparaciones acuosas de complejos de cobre-amina, en particular preparaciones acuosas de sales que contienen cobre-etanolamina, por ejemplo Cu-HDO. Evidentemente, las preparaciones acuosas de principio activo de acuerdo con la invención también pueden ser formuladas con otras composiciones acuosas de principio activo fungicidas e insecticidas, por ejemplo con concentrados de emulsión, concentrados de suspensión así como concentrados de suspenso-emulsión convencionales de fungicidas e insecticidas.
- 15 Los ejemplos de principios activos fungicidas que pueden ser co-formulados con las composiciones de principio activo de acuerdo con la invención incluyen los compuestos citados como fungicidas en el Compendium of Pesticide Common Names: <http://www.hclrss.demon.co.uk/classfungicides.html> (Index of common names). Entre ellos se cuentan por ejemplo:
- Acilalaninas como Benalaxyl, deyl, Ofurace, Oxadixyl;
- 20 • compuestos de morfolina como Aldimorph, Dodine, Dodemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin, Guazatine, Iminoctadine, Spiroxamin, Tridemorph;
- anilipirimidinas como Pirimetanyl, Mepanipirim o Cyrodinyl;
 - antibióticos como Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycina, Natamycina, Polyoxina o estreptomycina;
- 25 • azoles como Azaconazol, Bitertanol, Bromoconazol, Cyproconazol, Dichlobutrazol, Difenconazole, Dinitroconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Flutriafol, Ketoconazol, Hexaconazol, Imazalilo, Metoconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Tebuconazol, Tetraconazol, Triadimefon, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol;
- dicarboximidas como Iprodion, Myclobutin, Procymidon, Vinclozolin;
- 30 • ditiocarbamatos como Ferbam, Nabam, Maneb, Mancozeb, Metam, Metiram, Propineb, Polycarbamat, Thiram, Ziram, Zineb;
- compuestos heterocíclicos como Anilazin, Benomyl, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxicarboxin, Cyazofamid, Dazomet, Dithianon, Famoxadon, Fenamidon, Fenarimol, Fuberidazol, Flutolanil, Furametpir, Isoprothiolan, Mepronil, Nuarimol, Probenazol, Proquinazid, Pirifenox, Piroquilon, Quinoxifen, Silthiofam, Thiabendazol, Thifluzamida, Thiophanat-metilo, Tiadinilo, Tricyclazol, Triforine;
- 35 • derivados de nitrofenilo, como Binapacryl, Dinocap, Dinobuton, Nitroftal-isopropilo;
- fenilpirroles como Fenpiclonil o Fludioxonil;
 - estrobilurinas como Dimoxistrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-metilo, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxistrobin, Piraclostrobin y Trifloxistrobin;
- 40 • otros fungicidas como acibenzolar-S-metilo, benzoilbenzoato, clorhidrato de dodecilguanidina, Benthialicarb, Carpropamida, clorotalonilo, Cyflufenamid, Cymoxanil, Diclomezin, Diclocymet, Diethofencarb, Edifenphos, Etaboxam, Fenhexamida, Fentin-acetato, Fenoxanil, Ferimzone, Fluazinam, Fosetil, Fosetil-aluminio, Iprovalicarb, hexachlorbenceno, Metrafenon, Pencycuron, Propamocarb, Ftalid, Toloclofos-metilo, Quintozene, Zoxamida;
- derivados de ácido sulfénico, en particular sulfenamidas como Captafol, Captan, Dichlofluanid, Folpet, Tolilfluanid;
 - succinamidas y análogos como Dimethomorph, Flumetover o Flumorph.
- 45 Entre ellos se cuentan además:

- compuestos de yodo diyodometil-p-toluilsulfona, 3-yodo-2-propinilalcohol, 4-clorofenil-3-yodopropargilformal, 3-bromo-2,3-diyodo-3-propenileticarbonato, 2,3,3-triyodoalilalcohol, 3-bromo-2,3-diyodo-2-propenilalcohol, 3-yodo-2-propinil-n butilcarbamato, 3-yodo-2-propinil-n-hexilcarbamato, 3-yodo-2-propinilfenilcarbamato, O-1-(6-yodo-3-oxohex-5-inil)butilcarbamato, O-1-(6-yodo-3-oxohex-5-inil)fenilcarbamato, Napcocide;

5 • derivados de fenol 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-dicloro-N-octilisotiazolin-3-ona, N-octil-isotiazolin-3-ona;

- (benz)isotiazolinonas como 1,2-benzisotiazol-3(2H)ona, 4,5-trimetilisotiazol-3-ona, 2-octil-2H-isotiazol-3-ona;

10 • piridinas como 1-hidroxi-2-piridintiona (y sus sales de Na, Fe, Mn, Zn), tetracloro-4-metilsulfonilpiridina;

- jabones metálicos como naftenato, octoato, 2-etilhexanoato, oleato, fosfato y benzoato de estaño, cobre y 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 dialquilditiocarbamatos, disulfuro de tetrametiltiuram;

15 • nitrilos como 2,4,5,6-tetracloroisoftalodinitrilo;

- benzotiazoles como 2-mercaptobenzotiazol;

- quinolinas como 8-hidroxiquinolina y sus sales de Cu;

- tris-N-(ciclohexildiazeniodioxi)-aluminio, N-(ciclohexildiazeniodioxi)-tributilestaño, bis-N-(ciclohexildiazeniodioxi)-cobre;

20 • 4 óxido de 3-benzo(b)tien-2-il-5,6-dihidro-1,4,2-oxatiazin (Bethoxazin).

Respecto al empleo de las composiciones de acuerdo con la invención para la protección de materiales que contienen lignocelulosa, se prefieren en particular aquellos fungicidas, que son efectivos por ejemplo hacia los hongos, hongos que dan color a la madera y que destruyen la madera u otros microorganismos que deterioran la madera: son ejemplos de microorganismos que deterioran la madera:

25 hongos que colorean la madera:

- Ascomicetos como Ophiostoma sp. (por ejemplo Ophiostoma piceae, Ophiostoma piliferum), Ceratocystis sp. (por ejemplo Ceratocystis coerulescens), Aureobasidio pullulans, Sclerophoma sp. (por ejemplo Sclerophoma pityophila);

30 • deuteromicetos como Aspergillus sp. (por ejemplo Aspergillus niger), Cladosporium sp. (por ejemplo Cladosporium sphaerospermum), Penicillium sp. (por ejemplo Penicillium funiculosum), Trichoderma sp. (por ejemplo Trichoderma viride), Alternaria sp. (por ejemplo Alternaria alternata), Paecilomyces sp. (por ejemplo Paecilomyces variuntii);

- Zygomyceten como Mucor sp. (por ejemplo Mucor hiemalis); y

hongos que destruyen la madera:

- Ascomicetos 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);

35 • basidiomicetos como Coniumphora sp. (por ejemplo Coniumphora puteana), Coriumlus sp. (por ejemplo Coriumlus 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).

40 Comparados con esto, son adecuados en particular principios activos fungicidas 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. Se prefieren en particular aquellos fungicidas que son mencionados en la ley de

biocidas de la Unión Europea (VERORDNUNG (EG) Nr. 2032/2003 DER KOMMISSION del 4 de noviembre 2003) en la clase 08 (agentes protectores de la madera).

Las composiciones acuosas de principio activo de acuerdo con la invención pueden contener el principio activo fungicida en una cantidad de 0,1 a 30 % en peso, preferiblemente en una cantidad de 0,2 a 25 % en peso y en particular en una cantidad de 0,5 a 20 % en peso, referida al peso total de la composición.

Mediante la mezcla de la composición acuosa de principio activo de acuerdo con la invención con preparaciones acuosas convencionales de los principios activos previamente mencionados, se alcanza por un lado una ampliación del espectro de eficacia, cuando la preparación convencional contiene otro principio activo diferente al de la composición acuosa de principio activo de acuerdo con la invención. Por otro lado, por la formulación con preparaciones acuosas de principio activo convencionales, no se pierden las ventajas de las composiciones de principio activo de acuerdo con la invención, en particular la mejorada adherencia a materiales que contienen lignocelulosa y especialmente a madera. En consecuencia, pueden mejorarse las propiedades de aplicación de una preparación acuosa de principio activo convencional, mediante la formulación con una composición acuosa de principio activo insecticida de acuerdo con la invención, del mismo principio activo.

Las composiciones de principio activo de acuerdo con la invención están ligadas a una serie de ventajas. Por un lado, son formulaciones acuosas estables de principios activos insecticidas, que no son solubles en agua o lo son sólo en baja extensión. En particular no se observan los problemas de separación de fases y una decantación del principio activo notados en formulaciones-suspensiones convencionales así como en micro- o nanodispersiones del principio activo, también por ejemplo de condiciones drásticas como aparecen en los procesos empleados para la impregnación de madera con principios activos insecticidas. El contenido de compuestos orgánicos volátiles es, por adición corriente de aditivos, inferior al de las formulaciones comparables convencionales así como en comparación con micro o bien nanodispersiones de principios activos. Al mismo tiempo, la proporción de emulsificante es inferior respecto al principio activo empleado. La erosión por lavado por acción del agua, del principio activo del material tratado (Leaching) es, en comparación con otras formulaciones, claramente reducida. Además, no se observan interacciones de los principios activos con otros componentes de formulación o co-principios activos, como ocurre frecuentemente en las formulaciones convencionales. Por otro lado se recarga o se previene mucho la degradación de los principios activos bajo la influencia de sustrato o medio ambiente, como valor de pH del medio o radiación UV. De modo sorprendente no se observó una reducción en la eficacia del principio activo por la inclusión en una matriz de polímero.

La presente invención se refiere también a un método para la producción de materiales que contienen lignocelulosa, en particular madera, frente al ataque o destrucción por insectos de deterioro, en particular por los insectos previamente mencionados que deterioran la madera. El método incluye el tratamiento del material que contiene lignocelulosa con una composición insecticida acuosa de acuerdo con la invención y/o con una composición insecticida en polvo, derivada de ella.

Los materiales que contienen son, aparte de madera y productos relacionados, por ejemplo cortes de madera, contrachapado, tablas de madera aglomerada, placas de MDF, placas de OSB, además celulosa y productos intermedios para la producción de papel, tejidos a base de lignocelulosa como algodón, materiales a base de plantas anuales lignificadas, por ejemplo cuerpos moldeados de virutas de corteza, placas de bagazo, láminas de paja, etc. A los materiales que contienen lignocelulosa pertenecen además objetos de materiales de fibra que contienen lignocelulosa como tejidos, fieltros, papel, cartulina, materiales de aislamiento, cuerdas, cabos, etc. Materiales fibrosos adecuados para el método de acuerdo con la invención incluyen fibras textiles como lino, cáñamo, yute, algodón y ramio, fibras de papel como lino, cáñamo, fibras de bambú, fibras de morera de papel y pulpa, además fibra de ortiga, cáñamo de Manila, fibra de pita, kenaf y fibra de coco.

El tratamiento puede ocurrir de manera de por sí conocida dependiendo del tipo de sustrato, por atomización, barnizado, inmersión o impregnación del sustrato con una composición de principio activo de acuerdo con la invención no diluida o diluida con agua o mediante inundación del sustrato en una composición acuosa de acuerdo con la invención, no diluida o diluida con agua. Las composiciones de acuerdo con la invención pueden estar presentes también en la producción del material que contiene lignocelulosa, por ejemplo como agente ligante o agente de encolado.

En tanto el sustrato de acuerdo con la invención sea madera, pueden emplearse los métodos comunes en la protección de la madera, como se conocen por ejemplo de Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wood preservation, 5ª edición en CD-ROM, Wiley VCH, Weinheim, 1997, capítulo 7. Entre ellos se cuentan en particular métodos para la impregnación de la madera con ayuda de diferencia de presión, por ejemplo el método de caldero de presión así como la impregnación en doble vacío.

El tratamiento de tales materiales con las composiciones de principio activo de acuerdo con la invención puede ocurrir según los métodos comunes para ello y es ajustado de manera de por sí conocida a las respectivas

realidades técnicas. La concentración de empleo y la colocación dependen al respecto del grado de peligro del material así como del respectivo método de tratamiento y está comúnmente en el rango de 0,05 mg a 10 g de principio activo por kg de material.

- 5 Para productos derivados de la madera y materiales que contienen lignocelulosa se emplea frecuentemente la composición que contiene principio activo no diluida, por ejemplo junto con el agente ligante como co-agente ligante. Evidentemente, también es posible un tratamiento separado durante o después de la producción, por ejemplo el encolado.

- 10 Aparte de los mencionados materiales a base de lignocelulosa, la composición acuosa de principio activo de acuerdo con la invención puede ser empleada también en otros ámbitos de la protección de materiales, contra el ataque de plagas animales. Por ejemplo, con la composición acuosa de acuerdo con la invención o los polvos producidos a partir de ella, pueden protegerse de manera efectiva piel, pellejo o cuero contra un ataque con plagas animales.

Los siguientes ejemplos deberían aclarar la invención, sin embargo sin limitarla:

Ejemplo 1: dispersiones D1 y D2

- 15 Instrucción general de producción:

Se calentaron 465 g de agua desionizada, 5 % en peso de Adición 1 y 10 % en peso de Adición 2 a 80 °C. Después de 10 min se comenzó la adición de la cantidad residual de las adiciones 1 y 2. La duración de la adición fue de 3,5 h. Después de terminar las adiciones se mantuvo la mezcla por otros 30 min a 80 °C, se enfrió entonces a temperatura ambiente.

- 20 Adición 1:

496,1 g agua desionizada

7,6 g ácido sulfúrico (al 50 % en peso)

361,0 g metilmetacrilato

19,0 g dimetilaminoetilmetacrilato

- 25 57,0 g solución de emulsificante E1

x g principio activo (ver tabla 1)

Adición 2:

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

- 30 Solución de emulsificante E1: solución acuosa al 40 % en peso de un emulsificante catiónico obtenido mediante sucesiva adición de grupo etoxilo a estearilamina con 4 - 5 mol de óxido de etileno y subsiguiente transformación en cuaternario con dimetilsulfato.

Tabla 1

Dispersión	Principio activo	x [g]
D1	Chlorfenapyr	5
D2	α -Cypermethrin	65

- 35 Las dispersiones obtenidas tenían un contenido de materia seca de aproximadamente 29,5 % en peso y una viscosidad de 100 mPa·s. El polimerizado mostraba una temperatura de transición al vidrio de 87°C, determinada

por medio de DSC. El tamaño promedio de partícula, determinado por medio de dispersión de luz, estuvo en 157 a 175 nm.

Ejemplo 2: Dispersiones D3 y D4

Instrucciones generales de producción:

- 5 Se calentaron 465 g de agua desionizada, Adición 1 y 10 % en peso de Adición 2 a 80 °C. Después de 10 min se comenzó la adición de la cantidad restante de Adición 2 y de Adición 3. La duración de adición de la Adición 2 y Adición fue de 3,5 h. Después de terminar las adiciones se mantuvo la mezcla por otros 30 min a 80 °C, se enfrió entonces a temperatura ambiente.

Adición 1:

10	46,1 g	agua desionizada
	38,0 g	estireno
	7,6 g	3-(N,N)-dimetilaminopropilmetacrilamida
	14,2 g	solución de emulsificante E1 (s.o.)

Adición 2:

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

Adición 3:

	450,1 g	agua desionizada
	7,6 g	ácido acrílico
	270,0 g	metilmetacrilato
20	57,0 g	dimetilaminoetilmetacrilato
	42,8 g	solución de emulsificante E1 (s.o.)
	x g	principio activo (ver Tabla 2)

Tabla 2

Dispersión	Principio activo	x [g]
D3	Chlorfenapyr	61,8
D4	α -Cypermethrin	42,9

- 25 Las dispersiones obtenidas tenían un contenido de sólidos de aproximadamente 29,8 % en peso y una viscosidad de 105 mPa·s. El polimerizado mostró una temperatura de transición al vidrio de 110 °C, determinada mediante DSC. El tamaño promedio de partícula, determinado por medio de dispersión de luz estuvo en 155 a 175 nm.

Ejemplo 3: Dispersión D5

- 30 Se calentaron 226 g de agua desionizada, 5 % en peso de Adición 1 y 10 % en peso de Adición 2 a 80 °C. Después de 10 min se inició la adición de la cantidad residual de las adiciones 1 y 2. La duración de adición fue de 3,5 h. Después de terminar las adiciones se mantuvo la mezcla por otros 30 min a 80 °C, se enfrió entonces a temperatura ambiente.

Adición 1:

	140,0 g	agua desionizada
	3,0 g	H ₂ SO ₄
	22,5 g	solución de emulsificante E1
5	30,0 g	estireno
	112,5 g	metilmetacrilato
	7,5 g	dimetilaminoetilmetacrilato
	21,71 g	alfa-Cypermethrin

Adición 2: 0,6 g de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilisobutiramidina) en 25 g de agua

- 10 La dispersión obtenida tenía un contenido de sólidos de 28,7 % en peso y una viscosidad de 100 mPa·s. El polimerizado mostró una temperatura de transición al vidrio de 78,3°C, determinada por medio de DSC. El tamaño promedio de partícula, determinado mediante dispersión de luz, estuvo en 107 nm.

Ejemplo de referencia: dispersión aniónica D6 (no de acuerdo con la invención)

- 15 Se calentaron 577 g de agua desionizada, 5 % en peso de Adición 1 y 10 % en peso de Adición 2 a 80 °C. Después de 10 min y se inició la adición de la cantidad residual de las Adiciones 1 y 2. La duración de adición fue de 3,5 h. Después de terminar las adiciones se mantuvo la mezcla por otros 30 min a 80 °C, se enfrió entonces a temperatura ambiente.

Adición 1:

	420,0 g	agua
20	31,3 g	emulsificante E2
	23,5 g	ácido metacrílico
	446,5 g	metilmetacrilato
	14,1 g	alfa-Cypermethrin

Adición 2: 75,2 g de una solución al 2,5 % en peso de peroxodisulfato de sodio en agua

- 25 Emulsificante E2: sal de sodio del semiéster de ácido sulfúrico de un alcohol C₁₂-C₁₄ con grupo etoxilo (grado de etoxilación 30).

La dispersión obtenida tenía un contenido de sólidos de 29,8 % en peso y una viscosidad de 100 mPa·s. El polimerizado mostró una temperatura de transición al vidrio de 122,7°C, determinada por medio de DSC. El tamaño promedio de partícula, determinado por dispersión de luz, fue de 178 nm.

30 Ejemplo 4: Dispersiones D7 a D16

- 35 De manera análoga al ejemplo 2, se produjeron dispersiones acuosas de polímero D7 a D16, donde las composiciones de monómero de Adición 1 y Adición 3 son indicadas en la Tabla 3. La relación en peso de los monómeros en la Adición 1 a la de los monómeros en la Adición 3 fue en todos los casos 4:6. En todos los casos la Adición 3 contenía 9 pphm de α-Cypermethrin, referida a los monómeros presentes en la Adición 3. En la dispersión D9, la Adición 1 contenía adicionalmente 5 pphm de α-Cypermethrin, referida a los monómeros presentes en la Adición 1.

Tabla 3

	D7	D8	D9	D10	D11	D12	D13	D14	D15	D16
Adición 1										
Estireno pphm ¹⁾	78	100	99,8	100	99,8	--	--	--	77,8	77,8
MMA pphm ¹⁾	22	--	--	--	--	100	99,8	99,9	22	22
BDGA pphm ¹⁾	--	--	--	--	--	--	--	--	0,2	--
AMA pphm ¹⁾	--	--	0,2	--	0,2	--	0,2	0,1	--	0,2
Adición 3										
Estireno pphm ¹⁾	--	20	--	--	--	20	20	20	--	--
MMA pphm ¹⁾	95	75	95	95	95	75	75	75	95	95
DMAEMA pphm ¹⁾	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
¹⁾ pphm: porcentaje ponderado, referido al monómero presente en la adición MMA: Metilmetacrilato BDGA: Butilglicol-Diacrilato AMA: Alilmetacrilato DMAEMA: Dimetilaminoetilmetacrilato										

- 5 Todas las dispersiones exhibieron tamaños promedio de partícula inferiores a 100 nm. Las dispersiones D12, D13 y D14 tenían una morfología de núcleo-concha, donde la concha exhibía estireno (determinada en una matriz de butilmetacrilato, por medio de microscopía de transmisión de electrones y contraste con RuO₄). Todo el resto de dispersiones exhibía una morfología denominada de zarzamora.

Prueba de aplicación industrial:

Eficacia del insecticida

Se mostró la eficacia insecticida de la composición mediante el siguiente experimento:

- 10 La composición acuosa de principio activo de acuerdo con la invención del Ejemplo 3 fue diluida con agua a tres concentraciones diferentes de principio activo. Con propósito de comparación se examinó la dispersión D6 aniónica no de acuerdo con la invención, y se disolvió α -Cypermethrin en acetona y se diluyó la solución con más acetona hasta las correspondientes concentraciones de principio activo.

- 15 Para la determinación de los límites de eficacia de la composición de acuerdo con la invención frente a termitas del suelo que destruyen la madera (*Reticulitermes santonensis*) se probaron muestras de madera de *Pinus* spp. con las dimensiones 25 x 25 x 6 mm³ (pino amarillo del sur) según la prueba americana estándar AWPA E1-97 (para ello ver "Standard method for laboratory evaluation to determine resistance to subterranean termites", American Wood-Preservers' Association, 2001) en la prueba forzada según el esfuerzo de erosión por lavado de acuerdo con la DIN EN 84: 1997-01 (para ello ver "beschleunigte Alterung von behandeltem Holz vor biologischen Prüfungen", Europäisches Komitee für Normung).
- 20

La destrucción de la madera provocada por el ataque de las termitas fue apreciada después de un tiempo de prueba de 4 semanas, mediante un control de calidad visual de la madera de muestra según AWPA E1-97. Además, se estimó la rata de mortalidad de las termitas.

Cuando las maderas de prueba están aún intactas (valoración de 10 a 9 de "ataque profundo-ligero" sobre una escala de 10 a 0) se considera como suficiente la protección alcanzada de la madera por el agente protector, a una determinada concentración de principio activo

- 5 Para la composición formulada catiónica acuosa de principio activo se determinó un valor límite para α -Cypermethrin después de erosión por lavado, de $\geq 20 \text{ g/m}^3$. Con esta concentración mínima es suficiente la protección de la madera (en el presente caso 10 "mordisqueos profundos y en superficie permitidos"). El principio activo disuelto en acetona pura, para propósitos de comparación, dio el valor límite según erosión por lavado en 29-40 g/m^3 (ver tabla 3).

Tabla 3:

Térmica de prueba: R. santonensis	Frontera de la eficacia [g/m^3] después del esfuerzo de erosión por lavado (EN 84)
D5	≥ 20
D6	21 – 33
Solución de α -Cypermethrin	29-40

10

Para la evaluación de un agente protector de la madera, en la práctica es esencial en particular el valor superior después de erosión por lavado. Los valores representados en la tabla 3 prueban que la composición de principio activo D5 formulada para que sea catiónica de acuerdo con la invención, muestra una mejor eficacia contra las termitas del suelo que destruyen la madera, comparada con la de la formulación D6 modificada para que sea aniónica o bien que la del principio activo puro en solvente orgánico.

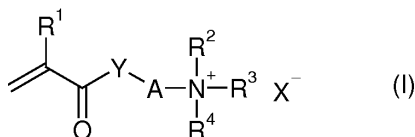
15

REIVINDICACIONES

1. Composición insecticida acuosa en forma de una dispersión acuosa de partículas de polímero finamente divididas, que contienen por lo menos un principio activo insecticida orgánico con una solubilidad en agua no mayor a 5 g/l a 25 °C/1013 mbar, con un tamaño promedio de partícula determinado mediante dispersión dinámica de luz, no mayor a 500 nm, donde la partícula de polímero que contiene el por lo menos un principio activo insecticida exhibe una carga superficial positiva y la dispersión acuosa de la partícula de polímero que contiene el principio activo es obtenible por polimerización en emulsión acuosa por radicales libres de una composición de monómeros de monómeros M etilénicamente insaturados, donde los monómeros M etilénicamente insaturados contienen en forma disuelta el por lo menos un principio activo insecticida.

2. Composición insecticida según la reivindicación 1, donde los monómeros M incluyen 0,1 a 20 % en peso, referido a la cantidad total de los monómeros M, de por lo menos un monómero M-k monoetilénicamente insaturado, el cual exhibe por lo menos un grupo catiónico y/o por lo menos un grupo que en agua puede recibir un protón.

3. Composición insecticida según la reivindicación 2, donde el monómero M-k es elegido de entre los monómeros de la fórmula general I



donde

R¹ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄,

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

R⁴ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄,

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

A representa alquileo C₂-C₈, el cual dado el caso es interrumpido por 1, 2 o 3 átomos de oxígeno no adyacentes, y

X⁻ representa un equivalente de aniones,

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

4. Composición insecticida según una de las reivindicaciones precedentes, donde la dispersión acuosa de las partículas de polímero que contienen principio activo es obtenible mediante polimerización en emulsión acuosa por radicales libres de la composición de monómero en presencia de una sustancia catiónica superficialmente activa.

5. Composición insecticida según una de las reivindicaciones precedentes, donde los monómeros M incluyen 60 a 99 % en peso, referido a la cantidad total de los monómeros M, de por lo menos un monómero M1 neutro, monoetilénicamente insaturado con una solubilidad en agua no mayor a 60 g/l a 25 °C.

6. Composición insecticida según la reivindicación 6, donde los monómeros M1 son elegidos de entre monómeros vinilaromáticos, alquil C₂-C₁₀ acrilatos y alquil C₁-C₁₀ metacrilatos.

7. Composición insecticida según una de las reivindicaciones precedentes, donde el polimerizado exhibe una temperatura de transición al vidrio T_G de por lo menos 10 °C.

8. Composición insecticida según una de las reivindicaciones precedentes, que contiene el por lo menos un principio activo insecticida en una cantidad de 0,1 a 50 % en peso, referida al peso de los monómeros M empleados para la producción del polimerizado.

9. Composición insecticida según una de las reivindicaciones precedentes, donde el principio activo insecticida es elegido de entre piretroides, carbamatos, organo(tio)fosfatos, reguladores de crecimiento de artrópodos, Chlorfenapir y neonicotinoides.

10. Composición insecticida según una de las reivindicaciones precedentes, donde las partículas de polímero contienen como único principio activo el por lo menos un principio activo insecticida.
11. Composición insecticida según una de las reivindicaciones precedentes con un contenido de componentes orgánicos volátiles inferior a 1 % en peso, referido al peso total de la composición.
- 5 12. Composición insecticida según una de las reivindicaciones precedentes con un contenido de sólidos de 10 a 60 % en peso.
- 10 13. Método para la producción de una composición insecticida según una de las reivindicaciones precedentes, que incluye una polimerización en emulsión acuosa por radicales libres de una composición de monómeros de monómeros M etilénicamente insaturados, donde los monómeros M etilénicamente insaturados contienen en forma disuelta el por lo menos un principio activo insecticida, donde los monómeros M incluyen por lo menos un monómero M-k monoetilénicamente insaturado, el cual exhibe por lo menos un grupo catiónico y/o por lo menos un grupo que en agua puede recibir un protón, y/o la polimerización en emulsión ocurre en presencia de por lo menos una sustancia catiónica superficialmente activa.
- 15 14. Composición insecticida en forma de polvo, obtenible mediante secado de una composición insecticida acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 12.
- 15 15. Uso de una composición insecticida acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 12 o una composición en forma de polvo según la reivindicación 14 para combatir insectos de deterioro.
- 20 16. Uso de una composición insecticida acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 12 o una composición insecticida en forma de polvo según la reivindicación 14 para la protección de materiales que contienen lignocelulosa ante un ataque por insectos de deterioro.
- 20 17. Método para la protección de materiales que contienen lignocelulosa ante el ataque o destrucción por insectos de deterioro, que incluye el tratamiento del material que contiene lignocelulosa con una composición insecticida acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 12 y/o con una composición insecticida en forma de polvo según la reivindicación 14.
- 25 18. Método según la reivindicación 16, donde el material que contiene lignocelulosa es madera.