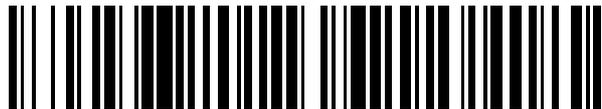


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 553 736**

51 Int. Cl.:

A01N 25/30 (2006.01)
A01N 47/02 (2006.01)
A01P 7/04 (2006.01)
A01P 15/00 (2006.01)
A01N 53/00 (2006.01)
A01N 43/36 (2006.01)
A01N 43/54 (2006.01)
A01N 43/56 (2006.01)
A01N 47/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2010 E 10718190 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.08.2015 EP 2429286**

54 Título: **Polímeros para incrementar la movilidad en el suelo de insecticidas de baja solubilidad**

30 Prioridad:

11.05.2009 US 177030 P
24.06.2009 EP 09163674

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.12.2015

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

ISHAQUE, MICHAEL;
JUNG, MARC RUDOLF;
TÜRK, HOLGER;
SCHRÖDER-GRIMONPONT, TINA;
REINHARD, KLAUS;
SCHNABEL, GERHARD;
KLEIN, CLARK D.;
HOLT, THOMAS J. y
MASCIANICA, MARTIN P.

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 553 736 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

Polímeros para incrementar la movilidad en el suelo de insecticidas de baja solubilidad

5 La invención se refiere a la utilización de determinados polímeros para incrementar la movilidad en el suelo de insecticidas de baja solubilidad, a composiciones de compuestos activos insecticidas con movilidad incrementada en el suelo, así como a un método para combatir plagas que habitan en el suelo, principalmente termitas.

Muchos plaguicidas contienen sustancias activas que después de aplicarse casi no presentan, o no presentan del todo, movilidad en el suelo. En determinados casos, sin embargo, es ventajosa una movilidad incrementada y controlada en el suelo, especialmente al combatir plagas que habitan en el suelo, principalmente termitas.

10 Si se quiere transferir sustancias activas con baja movilidad en el suelo a capas más profundas del suelo (de manera controlada), se ofrecen posibilidades casi exclusivamente mecánicas; por ejemplo, excavar trincheras y tratar directamente las paredes de las mismas, así como asperger la formulación de sustancia activa a presión a las capas más profundas del suelo. Este tipo de métodos requieren gran medida de empleo de trabajo y/o de medios técnicos.

15 Además, también se conoce el empleo de determinados adyuvantes de formulación con el fin de incrementar la movilidad de las sustancias activas en el suelo. En la WO 03/053345 se encuentra descrito el uso de adyudantes específicos de formulación (auxiliares), con los cuales se mejora la movilidad de determinadas sustancias activas en el suelo, principalmente piretroides, en al menos un 20%. Los adyuvantes son, entre otros, polímeros tales como poliéteres modificados. En la USA 4,303,642 se describe látex de polímero para mejorar la movilidad de clorpirifos y clorpirifos-metilo en el suelo.

Si bien se logran ya buenos resultados con los sistemas descritos, aún queda un amplio espacio para mejoramiento.

20 El objetivo de la invención es proporcionar compuestos que mejoren la movilidad en el suelo de insecticidas con baja solubilidad en el mismo y alta capacidad de absorción, de modo que la sustancia activa llegue a capas del suelo más profundas sin esfuerzo de trabajo, o con esfuerzo reducido.

Se ha encontrado que la movilidad en el suelo de insecticidas con baja solubilidad puede incrementarse si se emplea la sustancia activa en combinación con un solubilizante polimérico.

25 De las WO 2008/064990, WO2008/065050, WO 2008/064986, WO 2008/064987, WO 2008/040786, WO 2008/058848 y WO 2006/018135 ya se conoce que determinados polímeros incrementan la hidrosolubilidad y/o la acción sistémica de fipronil y de otros insecticidas.

30 Aunque la movilidad en el suelo de una sustancia activa depende esencialmente del llamado coeficiente de absorción en el suelo K_{oc} , a partir de una hidrosolubilidad elevada no se concluye que haya mejor movilidad en el suelo.

35 Es objeto de la invención, por lo tanto, la utilización de un solubilizante polimérico para incrementar la movilidad en el suelo de un insecticida con baja solubilidad, en cuyo caso el solubilizante polimérico tiene la propiedad de que la sustancia con acción insecticida presenta una solubilidad en una solución acuosa al 1% en peso del solubilizante polimérico a 25 °C y 1,01325 bar de al menos 40 veces superior que en condiciones iguales en agua pura, y en cuyo caso la proporción en peso de la sustancia activa al solubilizante es ≤ 1 , y en cuyo caso el solubilizante se elige de los grupos A1, B1 y D:

A1. Policarbonatos hiperramificados en los cuales el policarbonato hiperramificado está unido con al menos un polímero lineal o con forma de peine y/o al menos una unidad funcional de C_1-C_{24} que contiene un grupo ácido, un grupo amino o al menos dos grupos hidroxilo;

40 B1. Copolímeros de vinilolactama que pueden obtenerse a partir de

B1-1. 60-99 % en peso (respecto de la totalidad del polímero) de 1-vinilo-2-lactama de 5-7 miembros y

B1-2. 1 a 40 % en peso de al menos un monómero seleccionado del grupo de

B1-21 ésteres de alquilo de C_8-C_{30} de ácidos carboxílicos de C_3-C_8 monoetilénicamente insaturados,

45 B1-22 amidas N-alquilo- o N,N-dialquilsustituidas del ácido acrílico o del ácido metacrílico con residuos de alquilo de C_8 hasta C_{30} ,

B1-23 ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de C_8-C_{30} alifáticos, no ramificados,

B1-24 éter vinílico de alquilo de C_8-C_{30} ,

en cuyo caso los datos de % en peso de los componentes individuales suman 100 % en peso;

D. copolímeros a base de mono- y diésteres dicarboxílicos etilénicamente insaturados, que pueden obtenerse a partir de

D1 al menos un monómero del grupo de las olefinas, éteres vinílicos y estireno y

- 5 D2 al menos un monómero del grupo de los mono- y diésteres de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, en cuyo caso el grupo alcohol de los ésteres tiene una estructura de la fórmula (V),



en la cual los símbolos e índices tienen el siguiente significado:

R¹⁰ es 1,2-propileno o 2,3-propileno;

- 10 R¹¹ es etileno;

R¹² es H, alquilo de C₁-C₄₀ ramificado o no ramificado, fenilo, fenilo sustituido con alquilo de C₁-C₂₀, bencilo, bencilo sustituido con alquilo de C₁-C₂₀;

n es un número entero de 0 a 140 y

p es un número entero de 0 a 100, en cuyo caso la suma de n y p es al menos 1.

- 15 Otro objeto de la invención es un método para mejorar la movilidad en el suelo de insecticidas con baja solubilidad, en el cual sobre el suelo que va a tratarse se aplica una combinación de insecticida y de un solubilizante polimérico de la invención en una forma de aplicación acuosa.

- 20 La invención hace posible un incremento ostensible de la movilidad en el suelo de sustancias con acción insecticida de baja solubilidad, principalmente aquellas que tienen un alto valor de K_{o/c}. Las combinaciones según la invención de sustancia activa y solubilizante muestran en las aplicaciones sobre el suelo, además, una actividad biológica incrementada. Por otra parte, se mejora la estabilidad física de las formulaciones así como de los líquidos para aspersión obtenidos a partir de las primeras.

- 25 Junto con los insecticidas en el sentido estrecho, es decir sustancias activas adecuadas para combatir insectos, el término insecticida en el contexto de la invención comprende, en tanto no se infiera algo diferente de ese contexto, otras sustancias activas adecuadas para combatir plagas de invertebrados que habitan en el suelo, principalmente nematocidas y acaricidas.

Un termicida en el contexto de la invención es una sustancia con efecto insecticida adecuado para combatir termitas.

- 30 En tanto no se infiera algo diferente del contexto, el término "de baja solubilidad" se refiere a la solubilidad en agua y en el sentido de la invención significa que la sustancia con acción insecticida tiene una hidrosolubilidad menor a 1 g/l, preferentemente menor a 0,65 g/l, particularmente preferible menor a 0,1 g/l, principalmente menor a 0,01 g/l a 25°C y 1013 mbar.

Los termicidas de baja solubilidad empleados según la invención presentan preferiblemente un coeficiente de absorción en el suelo K_{o/c} de > 250, particularmente preferible de > 400.

- 35 El K_{o/c} describe la distribución de una sustancia activa entre el componente orgánico del suelo y una solución acuosa. Valores altos de K_{o/c} muestran un enlace fuerte de la sustancia activa a la sustancia orgánica del suelo; por lo tanto, la movilidad en el suelo es menor en aquellas sustancias activas con valores menores de K_{o/c}. El valor de K_{o/c} se calcula de acuerdo con la fórmula:

$$K_{o/c} = K_d \times 100 / C_{org} [\%]$$

- 40 en la cual el valor de K_d representa el coeficiente de distribución suelo/agua para un equilibrio de la sustancia activa y C_{org} designa el contenido de carbono del suelo en %.

- 45 El procedimiento experimental en las determinaciones del valor de K_{o/c} se encuentra detalladamente descrito en la directiva de la OECD No. 106. En tal caso se prepara una suspensión a partir de suelo y de una solución al 0,01 M de CaCl₂. A esta suspensión se adiciona una sustancia activa (preferentemente marcada de modo radioactivo) disuelta en una concentración (en el caso más simple) en muy poco solvente orgánico y se agita ligeramente la mezcla. Si después de algunas horas se ha formado un equilibrio de las concentraciones de la sustancia activa en

- ambas fases, se determina la concentración en el suelo así como en la solución de CaCl_2 . De los cocientes de las concentraciones en el suelo y en la solución de CaCl_2 se obtiene el valor de K_d , a partir del cual resulta el valor de K_{oc} para el suelo respectivo teniendo en cuenta el contenido de carbono orgánico. Como suelo estándar de acuerdo con la invención es válido el suelo "LUFA 2.3" (arcilla arenosa [según la clasificación de USDA], con un valor de pH de aproximadamente 7 [medido en CaCl_2] y un contenido de carbono orgánico de aproximadamente 1,1 %).
- 5 Se consideran sustancias activas con baja movilidad las que tienen un valor de K_{oc} de > 250 .
- Se prefiere el uso de un insecticida con una hidrosolubilidad de $< 1,0 \text{ g/l}$ a 25°C y 1013 mbar y un valor de K_{oc} de > 250 .
- 10 Se prefiere la utilización de un insecticida con baja solubilidad, principalmente termicida, del grupo de fipronilo, piretroides, 4-cloro-2-(2-cloro-2metilpropil)-5-[(6-yodo-3-piridinil)metoxi]-3(2H)-piridazinona (CAS-RN: 120955-77-3), clorantraniliprol, clorfenapir, clorpirifos, ciantraniliprol, fenoxicarb, flufenoxurona, hidrametilnona, imidacloprid, indoxacarb, metaflumizona, piriproxifeno y tebufenozida.
- 15 Como termicida se prefieren fipronilo, aletrina, alfa-cipermetrina, beta-ciflutrina, bifentrina, bioaletrina, 4-cloro-2-(2-cloro-2metilpropil)-5-[(6-yodo-3-piridinil)metoxi]-3(2H)-piridazinona (CAS-RN: 120955-77-3), clorantraniliprol, clorfenapir, clorpirifos, ciantraniliprol, ciflutrina, cihalotrina, cipermetrina, deltametrina, etofenprox, fenoxicarb, flufenoxurona, hidrametilnona, imidacloprid, indoxacarb, metaflumizona, permetrina, piriproxifeno, tebufenozida y tralometrina.
- Particularmente se prefieren fipronilo, alfa-cipermetrina, bifentrina, clorantraniliprol, clorfenapir, ciflutrina, cipermetrina, ciantraniliprole, deltametrina, etofenprox, hidrametilnona, indoxacarb, metaflumizona y permetrina.
- 20 Muy particularmente se prefieren fipronilo, alfa-cipermetrina, clorantraniliprol, clorfenapir, ciantraniliprol, deltametrina, hidrametilnona, indoxacarb y metaflumizona.
- Principalmente se prefieren fipronilo.
- Se prefiere el uso de una sustancia con efecto insecticida de baja solubilidad (1).
- 25 Además se prefiere el uso de dos o más, particularmente preferible de dos o tres sustancias con efecto insecticida de baja solubilidad, principalmente de mezclas de los insecticidas mencionados.
- Se prefiere el uso de fipronilo en mezcla con uno o varios piretroides, principalmente alfa-cipermetrina y/o deltametrina, o metaflumizona o borateno.
- 30 Opcionalmente, la sustancia con efecto insecticida de baja solubilidad, empleada de acuerdo con la invención, también pueden emplearse con otras sustancias de efecto pesticida, principalmente otros insecticidas o fungicidas. Se prefiere, por ejemplo, una mezcla de fipronilo y metaflumizona.
- Las sustancias con efecto pesticida, principalmente con efecto insecticida, que se mencionaron se encuentran disponibles en el comercio y, a manera de ejemplo, se describen en C.D.S. Tomlin (editores), The Pesticide Manual, 14. Edición, British Crop Production Council, Alton 2006. Ciantraniliprol es 3-bromo-N-[4-ciano-2-metil-6-(metilcarbamoil)fenil]-1-(3-clorpiridin-2-il)-1 H-pirazol-5-carboxamida (DPX-HGW86, ciazypir®).
- 35 Para incrementar la movilidad en el suelo del insecticida de baja solubilidad, se utilizan uno o más solubilizantes poliméricos de acuerdo con la invención. De acuerdo con la invención, un solubilizante polimérico significa un polímero de los grupos A1, B1 y D, preferentemente con un peso molar $M_n > 1000 \text{ g/mol}$, el cual tiene la propiedad de que la sustancia con efecto insecticida en una solución acuosa al 1% en peso del solubilizante polimérico a 25°C y 1013 mbar tiene una solubilidad al menos 40, preferiblemente 50 veces superior que en agua pura en condiciones
- 40 iguales.
- Luego, la calificación como solubilizante polimérico a utilizarse según la invención resulta para un polímero determinado en relación con un insecticida determinado según la invención.
- Como solubilizante polimérico se prefieren polímeros de los grupos A1, B1 y D en los cuales una solución acuosa al 1% en peso del insecticida fipronilo a 25°C y 1013 mbar tiene una solubilidad de al menos 100 mg/l .
- 45 La solubilidad puede determinarse según métodos conocidos; de acuerdo con la invención se prefiere una medición espectroscópica de UV. En tal caso, primero se realiza una calibración con la sustancia activa a determinar, a una longitud de onda adecuada en diferentes concentraciones. Para investigar la solubilización con un solubilizante polimérico, se prepara una solución polimérica al 1% en peso y se mide la absorción de UV a la dicha longitud de onda. La solución polimérica se satura con la sustancia activa que va medirse y se equilibra durante 24 horas.
- 50 Después de centrifugar la solución y de medir la absorción de UV del sobrenadante a dicha longitud de onda, puede

deducirse la concentración de la sustancia activa disuelta después de sustraer la absorción polimérica mediante la curva de calibración.

5 Por solubilización se entiende la acción de disolver sustancias insolubles o de baja solubilidad en un solvente determinado, principalmente agua, por medio de compuestos tensioactivos, los solubilizantes. Los solubilizantes tienen la capacidad de transferir sustancias activas hidroinsolubles o de baja solubilidad en agua a soluciones acuosas transparentes, a lo sumo opalescentes, sin que por esto la estructura química de estas sustancias experimente una modificación (cf. Römpp Chemie Lexikon, 9. Edición, volumen 5, página 4203, editorial Thieme Verlag, Stuttgart, 1992).

10 Los solubilizados producidos se caracterizan porque la sustancia hidroinsoluble o de baja solubilidad en agua se encuentra presente coloidalmente disuelta en los asociados moleculares de los compuestos tensioactivos, los cuales se forman en solución acuosa, por ejemplo en calidad de micelas o dominios hidrófugos. Las soluciones resultantes son sistemas monofásicos estables o meta-estables, los cuales tienen una apariencia ópticamente transparente hasta una opalescente.

15 Los solubilizantes utilizados de acuerdo con la invención provocan preferentemente un mejoramiento de la movilidad vertical y/u horizontal en el suelo de la sustancia activa en 20%, particularmente preferible 50%, principalmente 100%, en comparación con una aplicación idéntica sin solubilizante polimérico.

Grupo A1

20 Son adecuados los policarbonatos hiperramificados (A1), los cuales se describen con su preparación en la solicitud de patente europea EP 09159881.3 (= WO 2010/130599 A1), presentada simultáneamente a la presente, con el título "Policarbonatos hiperramificados para solubilizar sustancias activas de baja solubilidad" y en los cuales el policarbonato hiperramificado está unido con al menos un polímero lineal o en forma de peine y/o al menos una unidad funcional de C₁-C₂₄ que contiene un grupo ácido, un grupo amino o al menos dos grupos hidroxilo.

25 Se prefieren policarbonatos hiperramificados A1 en los cuales el policarbonato contiene un alcohol A, el cual es un polieterol tri-funcional o de funcionalidad superior, a base de alcoholes que tienen al menos tres grupos OH, óxido de alquileo de C₃-C₂₄. Principalmente se prefieren policarbonatos hiperramificados A1, en los cuales el polímero lineal es

a) un homopolímero o copolímero aleatorio que contiene un monómero etilénicamente insaturado,

b) un polímero en bloque que contiene un bloque de polietilenglicol o a base de un monómero polar, etilénicamente insaturado, o

30 c) un policondensado que contiene polietilenglicol, o

d) un polietilenglicol

en cuyo caso el polietilenglicol d) está unido con el policarbonato a través de un grupo de enlace, preferiblemente un grupo carbonato, urea o uretano, particularmente preferible un grupo uretano.

35 También se prefieren policarbonatos hiperramificados A1, en los cuales el monómero polar, etilénicamente insaturado es vinilpirrolidona, ácido (met)acrílico, un monómero que contiene ácido sulfónico, un monómero aminofuncional o un éster de ácido (met)acrílico de un derivado de polietilenglicol.

También se prefieren policarbonatos hiperramificados A1, en los cuales el polímero con forma de peine contiene mono(met)acrilato de polietilenglicol o alcoxilato de alcohol alílico en forma polimerizada.

40 También se prefieren policarbonatos hiperramificados A1, en los cuales la unidad funcional de C₁-C₂₄ contiene un grupo de ácido carboxílico, un grupo de ácido sulfónico, un grupo de ácido sulfénico, un grupo de ácido sulfínico, un grupo de éster de ácido sulfúrico (es decir, un sulfato orgánico), un grupo amino o al menos dos grupos hidroxialquilo de C₂-C₁₀.

También se prefieren policarbonatos hiperramificados A1, en los cuales las moléculas anfífilas contienen un policarbonato hiperramificado el cual está unido con al menos un polímero lineal o con forma de peine.

45 También se prefieren policarbonatos hiperramificados A1, en los cuales el policarbonato está unido con al menos un polímero lineal o con forma de peine, caracterizado porque el polímero lineal es

a) un homopolímero o copolímero aleatorio que contiene un monómero polar, etilénicamente insaturado,

b) un polímero en bloque que contiene un bloque de polietilenglicol o a base de un monómero polar, etilénicamente insaturado, o

c) un policondensado que contiene polietilenglicol o

d) un polietilenglicol

- 5 en cuyo caso el polietilenglicol d) está unido con el policarbonato mediante un grupo de enlace, preferiblemente un grupo carbonato, urea o uretano, particularmente preferible un grupo uretano.

También se prefieren policarbonatos hiperramificados A1, en los cuales el policarbonato puede obtenerse mediante

a) preparación de un producto de condensación (K) por medio de la reacción de un carbonato orgánico (A) o de un derivado de fosgeno con un alcohol (B1), el cual presenta al menos tres grupos hidroxilo, y

- 10 b) conversión intermolecular de K en el policarbonato hiperramificado, en cuyo caso la proporción en cantidad de los grupos OH a los grupos carbonato o fosgeno se selecciona de tal manera que K tiene en promedio i) un grupo carbonato o un grupo de cloruro de carbamoilo y más de un grupo OH, o ii) un grupo OH y más de un grupo carbonato o carbamoilo.

- 15 También se prefieren policarbonatos hiperramificados A1, en los cuales el polímero con forma de peine contiene mono(met)acrilato de polietilenglicol en forma polimerizada.

El policarbonato hiperramificado A1 puede obtenerse habitualmente mediante

a) preparación de un producto de condensación (K) haciendo reaccionar un carbonato orgánico (A) o un derivado de fosgeno con un alcohol (B1), el cual tiene al menos tres grupos hidroxilo, y

b) conversión intermolecular de K en el policarbonato hiperramificado,

- 20 en cuyo caso la proporción en cantidad de los grupos OH a los grupos carbonato o fosgeno se selecciona de tal manera que K tiene en promedio i) un grupo carbonato o un grupo de cloruro de carbamoilo y más de un grupo OH, o ii) un grupo OH y más de un grupo carbonato o carbamoilo. El policarbonato se obtiene preferiblemente de esta manera.

- 25 Para preparar el producto de condensación (K) puede utilizarse un carbonato orgánico (A) o un derivado de fosgeno. Derivados de fosgeno adecuados son, por ejemplo, fosgeno, difosgeno o trifosgeno, preferiblemente fosgeno. Se prefiere emplear un carbonato orgánico.

- 30 Los residuos R de los carbonatos orgánicos (A) empleados como materia prima de la fórmula general $RO[(CO)O]_nR$ son respectivamente, independientemente entre sí, un residuo de hidrocarburo alifático de cadena recta o ramificada, aromático/alifático (aralifático) o aromático con 1 a 20 átomos de C. Los dos residuos R también pueden unirse formando un anillo entre sí. Los dos residuos R pueden ser iguales o diferentes, preferiblemente son iguales. Los carbonatos son preferiblemente carbonatos sencillos de la fórmula general $RO(CO)OR$, es decir que en este caso n representa 1.

- 35 Ejemplos de carbonatos adecuados comprenden carbonatos alifáticos, aromáticos/alifáticos o aromáticos. Preferiblemente se emplean carbonatos alifáticos, principalmente aquellos en los cuales los residuos comprenden 1 a 5 átomos de C, tales como, por ejemplo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de di-n-propilo, carbonato de di-n-butilo o carbonato de diisobutilo. Especialmente se prefiere carbonato de dietilo.

- 40 El alcohol (B1), que tiene al menos tres grupos hidroxilo es casi siempre un alcohol alifático o aromático, o una mezcla de dos o más de estos alcoholes diferentes. El alcohol (B1) puede ser ramificado o no ramificado, sustituido o no sustituido y tener 3 a 26 átomos de carbono. Preferiblemente es un alcohol alifático. Ejemplos de compuestos con al menos tres grupos OH comprenden glicerina, trimetilolmetano, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, 1,2,4-butanotriol, 1,2,3-hexanotriol, 1,2,4-hexanotriol, tris(hidroxi-metil)amina, tris(hidroxi-etil)amina, tris(hidroxi-propil)amina, pentaeritritol, diglicerina, triglicerina, ploglicerinas, bis(tri-metilol-propano), tris(hidroximetil)isocianurato, tris(hidroxi-etil)isocianurato, floroglucinol, trihidroxitolueno, trihidroxidimetilbenceno, floroglúcidos, hexahidroxi-benceno, 1,3,5-bencenotrimetanol, 1,1,1-tris(4'-hidroxifenil)metano, 1,1,1-tris(4'-hidroxifenil)etano azúcares tales como, por ejemplo, glucosa, derivados de azúcar tales como, por ejemplo, sorbitol, manitol, diglicerol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol, isomaltitol, o poliestero. Además, B1 puede ser un polieterol trifuncional o de funcionalidad superior a base de alcoholes que tienen al menos tres grupos OH y óxido de alquileo de C_2-C_{24} . El polieterol contiene especialmente casi siempre en promedio 1 a 30, preferiblemente 1 a 20, particularmente preferible 1 a 10 y muy particularmente preferible 1 a 8 moléculas de óxido de etileno y/u óxido de propileno y/o óxido de iso-butileno por grupos hidroxilo.
- 50

El policarbonato hiperramificado contiene preferiblemente un alcohol (B1), el cual es un polieterol trifuncional o de funcionalidad superior, a base de alcoholes que tienen al menos tres grupos OH, y óxidos de alquileo de C₃-C₂₄. Alcoholes adecuados que tienen al menos tres grupos OH son, tal como se describió antes, preferiblemente glicerina, trimetiletano, trimetilopropano, 1,2,4-butantriol, 1,2,3-hexantriol, 1,2,4-hexantriol, pentaeritritol, particularmente preferible glicerina y trimetilopropano. Óxidos de alquileo de C₃-C₂₄ preferidos son, entre otros, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de etileno y sus mezclas, particularmente preferible óxido de propileno. Los poliéteroles trifuncionales o de funcionalidad superior contienen casi siempre al menos 1 hasta 30, preferiblemente 2 hasta 30, particularmente preferible 3 hasta 20 moléculas de óxido de alquileo de C₃-C₂₄ en forma copolimerizada. El alcohol (B1) particularmente preferido es un polieterol trifuncional a base de glicerina, trimetiletano, trimetilopropano, 1,2,4-butantriol y/o pentaeritritol, y óxido de propileno, en cuyo caso el polieterol contiene al menos tres, preferiblemente tres hasta 30, particularmente preferible tres hasta 20 moléculas de óxido de propileno en forma copolimerizada.

Adicionalmente al alcohol (B1), el policarbonato A1 puede contener un alcohol difuncional (B2) como componente estructural, con la condición de que la funcionalidad de OH media de todos los alcoholes B empleados conjuntamente sea mayor de 2. Los alcoholes (B1) y (B2) se denominan aquí conjuntamente (B). Alcoholes difuncionales adecuados B2 son, entre otros, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2- y 1,3-propandiol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol, 1,2-, 1,3- y 1,4-butandiol, 1,2-, 1,3- y 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexandiol, 1,1-, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclo-hexandimetanol, bis(4-hidroxiciclohexil)metano, poliéterpolioles difuncionales a base de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o sus mezclas, politetrahidrofurano con un peso molecular de 162 a 2000, policaprolactona o poliésteroles a base de dioles y ácidos dicarboxílicos. El alcohol difuncional preferido (B2) son poliéterpolioles difuncionales a base de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o sus mezclas, y poliésteroles a base de dioles y ácidos dicarboxílicos.

Los dioles sirven para el ajuste fino de las propiedades del policarbonato A1. Si se emplean alcoholes difuncionales, la proporción de alcoholes difuncionales (B2) a los alcoholes al menos trifuncionales (B1) se establece por parte del experto en la materia según las propiedades deseadas del policarbonato. Por lo regular, la cantidad del o de los alcoholes (B2) es de 0 hasta 50 % molar respecto de la cantidad total de todos los alcoholes (B1) y (B2) juntos. Preferiblemente, la cantidad es de 0 hasta 35 % molar, particularmente preferible 0 hasta 25 % molar y muy particularmente preferible 0 hasta 10 % molar.

La reacción de fosgeno, difosgeno o trifosgeno con el alcohol o la mezcla de alcoholes se efectúa por lo regular eliminando cloruro de hidrógeno; la reacción de los carbonatos con el alcohol o la mezcla de alcoholes para obtener policarbonato altamente ramificado de la invención se efectúa eliminando el alcohol monofuncional o el fenol de la molécula de carbonato.

Después de esta reacción, es decir sin modificación adicional, el policarbonato hiperramificado es de alta funcionalidad con grupos hidroxilo y con grupos carbonato o grupos cloruro de carbamoilo. Por un carbonato de funcionalidad superior se entiende un producto que además de los grupos carbonato que forman el esqueleto del polímero, tiene además, en la posición terminal o lateral, al menos tres, preferiblemente al menos cuatro, más preferiblemente al menos seis grupos funcionales. Los grupos funcionales son grupos carbonato o grupos de cloruro de carbamoilo y/o grupos OH. La cantidad de los grupos funcionales en posición terminal o lateral en teoría no está limitada hacia arriba, aunque los productos con una alta cantidad de grupos funcionales pueden presentar propiedades indeseadas como, por ejemplo, alta viscosidad o baja solubilidad. Los policarbonatos de funcionalidad superior de la invención tienen casi siempre no más de 500 grupos funcionales en la posición terminal o lateral, preferiblemente no más de 100 grupos funcionales en la posición terminal o lateral.

Durante la preparación de los policarbonatos de alta funcionalidad es necesario ajustar la proporción de los compuestos que contienen grupos OH fosgeno o carbonato (A) de tal manera que el producto de condensación más simple que resulte (denominado en lo sucesivo producto de condensación (K)) contenga en promedio i) un grupo carbonato o un grupo de cloruro de carbamoilo y más de un grupo OH o ii) un grupo OH y más de un grupo carbonato o cloruro de carbamoilo, preferiblemente en promedio i) un grupo carbonato o cloruro de carbamoilo y al menos dos grupos OH o ii) un grupo OH y al menos dos grupos carbonato o cloruro de carbamoilo.

Además puede ser práctico emplear al menos un compuesto (A1) difuncional, reactivo con carbonilo, para ajustar de manera fina las propiedades del policarbonato. Por este compuesto se entienden aquellos compuestos que tienen dos grupos carbonato y/o carboxilo. Los grupos carboxilo pueden en este caso ser ácidos carboxílicos, cloruros de ácido carboxílico, anhídridos de ácido carboxílico o ésteres de ácido carboxílico, preferiblemente anhídridos de ácido carboxílico o ésteres de ácido carboxílico y particularmente preferible ésteres de ácido carboxílico. En caso que se empleen compuestos difuncionales (A1) de este tipo, entonces la proporción de (A1) a los carbonatos o fosgenos (A) es establecida por el experto en la materia según las propiedades deseadas del policarbonato. Por lo regular, la cantidad del o de los compuestos difuncionales (A1) es de 0 hasta 40% molar respecto de la cantidad total de todos los carbonatos/fosgenos (A) y compuestos (A1) juntos. Ejemplos de compuestos (A1) son bicarbonatos o cloruros de dicarbamoilo de dioles. Otros compuestos (A1) son ácidos dicarboxílicos y/o ésteres de ácidos dicarboxílicos.

- 5 La estructura más simple del producto de condensación (K), representada en el ejemplo de la conversión de un carbonato (A) con un di- o polialcohol (B) da como resultado la agrupación XY_m o Y_mX , donde X es un grupo carbonato o carbamoilo, Y es un grupo hidroxilo y m por lo regular es un número entero mayor a 1 hasta 6, preferentemente mayor a 1 hasta 4, particularmente preferible mayor a 1 hasta 3. El grupo reactivo que resulta en este caso como grupo o individual se denomina en general, en lo sucesivo, "grupo focal"
- Para la síntesis también pueden emplearse varios productos de condensación (K). Por una parte, en este caso también pueden emplearse varios alcoholes o varios carbonatos. Además, seleccionando las proporciones de los alcoholes y de los carbonatos o los fosgenos empleados, pueden obtenerse mezclas de diferentes productos de condensación de diferente estructura.
- 10 Las condiciones de reacción típicas de la reacción de (A) con (B) para obtener el producto de condensación (K) se representan a continuación:
- 15 La estequiometría de los componentes (A) y (B) en general se selecciona de tal modo que el producto de condensación resultante (K) tenga un grupo carbonato o cloruro de carbamoilo y más de un grupo OH o un grupo OH y más de un grupo carbonato o cloruro de carbamoilo. Esto se logra en el primer caso mediante una estequiometría de 1 mol de grupos carbonato : >2 moles de grupos OH, por ejemplo una estequiometría de 1 : 2,1 a 8, preferiblemente 1 : 2,2 a 6, particularmente preferible 1 : 2,5 a 4 y muy particularmente preferible 1 : 2,8 a 3,5. En el segundo caso esto se logra mediante una estequiometría de más de 1 mol de grupos carbonato: <1 mol de grupos OH, por ejemplo una estequiometría de 1: 0,1 a 0,48, preferiblemente 1: 0,15 a 0,45, particularmente preferible 1: 0,25 a 0,4 y muy particularmente preferible 1 : 0,28 a 0,35.
- 20 La temperatura debe ser suficiente para la reacción del alcohol con el componente carbonilo correspondiente. Por lo regular, para la reacción con un fosgeno es suficiente una temperatura de -20 °C hasta 120 °C, preferiblemente de 0 hasta 100 y particularmente preferible de 20 hasta 80 °C. Al emplear un carbonato, la temperatura debe ser de 60 hasta 280 °C, preferiblemente de 80 hasta 250 °C, particularmente preferible de 100 hasta 250 y muy particularmente preferible de 120 hasta 250 °C.
- 25 La preparación se efectúa casi siempre en un intervalo de presiones de 0,1 mbar hasta 20 bar, preferiblemente a 1 mbar hasta 5 bar, en reactores o cascadas de reactores que pueden operarse en lotes o en modo semicontinuo o continuo.
- 30 Como solventes se toman en consideración los hidrocarburos aromáticos y/o (ciclo)alifáticos y sus mezclas, hidrocarburos halogenados, cetonas, ésteres y éteres, preferiblemente acetato de butilo, dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, acetato de metoxipropilo, iso-butilmetilcetona, 2-butanona, hidrocarburos aromáticos (tales como las marcas Solvesso®), ciclohexano, clorobenceno y xileno. Una modalidad preferida es realizar la reacción sin solvente.
- 35 La secuencia de adición de los componentes individuales desempeña casi siempre un papel inferior. Por lo regular es práctico cargar inicialmente el componente en exceso de los dos reactivos y adicionar el componente en déficit. De modo alternativo también es posible mezclar entre sí ambos componentes antes del inicio de la reacción y calentar esta mezcla a continuación a la temperatura de reacción requerida.
- 40 Los productos de condensación (K) sencillos siguen reaccionando de acuerdo con la invención preferiblemente de manera inmediata a nivel intermolecular formando productos de policondensación de funcionalidad superior, llamados en lo sucesivo productos de policondensación (P). La conversión al producto de condensación (K) y al producto de policondensación (P) se efectúa usualmente a una temperatura de 0 hasta 300 °C, preferiblemente de 0 hasta 250°C, particularmente preferible 60 hasta 250°C y muy particularmente preferible a 80 hasta 250°C en sustancia o en solución. En este caso, en términos generales, pueden usarse todos los solventes que sean inertes frente a los reactivos respectivos. Particularmente se utilizan solventes orgánicos tales como, por ejemplo, los ya mencionados y particularmente preferible decano, dodecano, ciclohexano, benceno, tolueno, clorobenceno, xileno, dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido o nafta solvente. En una modalidad preferida, la reacción de condensación se realiza en sustancia. El alcohol monofuncional o el fenol, que se liberan durante la reacción, se retiran del equilibrio de la reacción, por ejemplo mediante destilación, opcionalmente a presión reducida.
- 45 La separación del alcohol o del fenol también puede apoyarse introduciendo una corriente de gas esencialmente inerte en las condiciones de reacción (stripping o destilación por despojo o arrastre), tal como nitrógeno, vapor de agua, dióxido de carbono o también un gas que contiene oxígeno tal como aire o aire empobrecido. Si está prevista la destilación, entonces por lo regular es aconsejable emplear aquellos carbonatos que durante la reacción liberen alcoholes o fenoles ROH con un punto de ebullición menor a 140°C a la presión presente. De manera alternativa los alcoholes liberados pueden retirarse mediante destilación azeotrópica por medio de agente de arrastre (por ejemplo tolueno, xileno, clorobenceno, ciclohexano) o aplicando vacío y de esta manera se apoya la formación del policondensado.
- 50
- 55

Para acelerar la reacción también pueden adicionarse catalizadores o mezclas de catalizadores. Catalizadores adecuados son compuestos que catalizan reacciones de esterificación o transesterificación, por ejemplo hidróxidos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino, hidrocarbonato de metal alcalino, preferentemente de sodio, potasio o cesio, aminas terciarias, guanidina, compuestos de amonio, compuestos de fosfonio, compuestos orgánicos de aluminio, estaño, zinc, titanio, zirconio o bismuto, además los llamados catalizadores de cianuro de metal doble (DMC), tales como se describen, por ejemplo, en la DE 10138216 o en la DE 10147712. Preferentemente se emplean hidróxido de potasio, carbonato de potasio, hidrocarbonato de potasio, diazabiciclooctano (DABCO), diazabiciclononeno (DBN), diazabicicloudodeceno (DBU), imidazoles, tales como imidazol, 1-metilimidazol o 1,2-dimetilimidazol, tetra-butilato de titanio, tetraisopropilato de titanio, óxido de estaño de dibutilo, dilaurato de dibutilestaño, dioctoato de estaño, acetilacetato de zirconio o mezclas de los mismos. La adición del catalizador se efectúa en general en una cantidad de 50 hasta 10000, preferiblemente de 100 hasta 5000 ppm en peso, respecto de la cantidad del alcohol o de la mezcla de alcoholes empleados. Opcionalmente puede requerirse disolver previamente el catalizador en pequeñas cantidades de un solvente adecuado.

Además también es posible, tanto adicionando el catalizador adecuado como también seleccionando una temperatura adecuada, controlar la reacción intermolecular de policondensación. Además, es posible ajustar el peso molecular del polímero (P) por medio de la composición de las materias primas y por medio del tiempo de residencia.

Los productos de condensación (K) o los productos de policondensación (P), que han sido preparados a temperatura elevada, son estables a temperatura ambiente, habitualmente durante un largo período de tiempo, por ejemplo durante al menos 6 semanas, sin que se muestre turbiedad, precipitación ni incremento de la viscosidad. Debido a la naturaleza de los productos de condensación (K), es posible que a partir de la reacción de condensación resulten productos de policondensación (P) con diferentes estructuras, las cuales presentan ramificaciones pero no presentan reticulaciones. Además, los productos de policondensación (P) tienen en el caso ideal o bien un grupo carbonato o cloruro de carbamoilo como grupo focal y más de dos grupos OH; o un grupo OH como grupo focal y más de dos grupos carbonato o cloruro de carbamoilo. La cantidad de los grupos reactivos resulta en este caso de la naturaleza de los productos de condensación empleados (K) y del grado de policondensación.

Para interrumpir la reacción intermolecular de policondensación, hay diferentes posibilidades. Por ejemplo, puede disminuirse la temperatura a un rango en el cual la reacción se detiene y el producto (K) o el producto de policondensación (P) es estable durante el almacenamiento. Por lo regular, esto es cuando está por debajo de 60 °C, preferiblemente por debajo de 50 °C, particularmente preferible por debajo de 40 °C y muy particularmente preferible a temperatura ambiente. Además, es posible desactivar el catalizador. En el caso de catalizadores básicos, por ejemplo, adicionando un componente ácido, por ejemplo un ácido de Lewis o un ácido protónico orgánico o inorgánico. Además es posible detener la reacción diluyendo con un solvente refrigerado previamente. Esto se prefiere principalmente cuando la viscosidad de la mezcla de reacción tiene que ajustarse adicionando solvente.

En una modalidad más, para interrumpir la reacción, al producto de policondensación (P) es posible adicionar un producto con grupos reactivos frente al grupo focal de (P) tan pronto se presente el producto de policondensación (P) con un grado de policondensación deseado debido a la reacción del producto de condensación (K). De esta manera, en el caso de un grupo carbonato o un grupo carbamoilo como grupo focal, puede adicionarse por ejemplo una mono-, di- o poliamina. En el caso de un grupo hidroxilo como grupo focal, al producto (P) puede adicionarse, por ejemplo, un mono-, di- o poli isocianato, un compuesto que contiene grupos de epóxido o un derivado de ácido reactivo con grupos OH.

Mediante el ajuste ya mencionado de las condiciones de reacción y opcionalmente eligiendo el solvente adecuado, los productos de la invención pueden seguir procesándose después de la preparación sin más purificación. Si se requiere, la mezcla de reacción puede someterse a un descoloramiento, por ejemplo mediante tratamiento con carbón activado o con óxidos de metal. La mezcla de reacción también puede filtrarse opcionalmente para retirar precipitados que se encuentren eventualmente presentes. En otra modalidad preferida, el producto es despojado, es decir liberado de compuestos volátiles con bajo peso molecular. Para esto, después de alcanzar el grado de conversión deseado, el catalizador puede desactivarse opcionalmente y los componentes volátiles con bajo peso molecular, por ejemplo, monoalcoholes, fenoles, carbonatos, cloruro de hidrógeno u oligómeros volátiles o compuestos cíclicos pueden retirarse mediante destilación, opcionalmente introduciendo un gas, preferentemente nitrógeno, dióxido de carbono o aire, opcionalmente a presión reducida.

Los policarbonatos hiperramificados que pueden obtenerse tal como se ha descrito previamente, por lo regular tienen una temperatura de transición vítrea de menos de 50 °C, preferiblemente menor a 30 y particularmente preferible menor a 10 °C. El índice de OH es casi siempre de 30 mg KOH/g o más, preferiblemente entre 50 y 250 mg/g. El peso molecular promedio ponderado M_w se encuentra casi siempre entre 1.000 y 150.000, preferiblemente es de 1500 hasta 100.000 g/mol, el peso molecular promedio en número M_n se encuentra entre 500 y 50.000, preferiblemente entre 1.000 y 40.000 g/mol. El policarbonato hiperramificado casi siempre es hidrosoluble o no dispersable en agua, es decir que no es posible preparar una dispersión o solución acuosa transparente (es decir sin partículas que puedan reconocerse a simple vista).

Se prefiere un policarbonato hiperramificado A1 que está unido con al menos un polímero lineal o con forma de peine. La proporción molar de policarbonato hiperramificado a la suma de polímero lineal o con forma de peine y de la unidad funcional de C₁-C₂₄ se encuentra casi siempre en el intervalo de 1 : 1 hasta 1 : 100, preferible 1 : 1 hasta 1 : 50, particularmente preferible de 1 : 1 hasta 1 : 25. La unión se efectúa habitualmente por medio de un agente de enlace.

El polímero lineal es preferiblemente

a) un homopolímero o copolímero aleatorio que contiene un monómero polar, etilénicamente insaturado,

b) un polímero en bloques que contiene un bloque de polietilenglicol o a base de al menos un monómero polar, etilénicamente insaturado, o

10 c) un policondensado que contiene polietilenglicol, o

d) un polietilenglicol,

en cuyo caso el polietilenglicol d) está unido con el policarbonato por medio de un agente de enlace. El polímero lineal es particularmente preferible uno de los polímeros previamente mencionados a), b) o c). En otra modalidad particularmente preferida, el polímero lineal es uno de los polímeros previamente mencionados a), c) o d). El polímero lineal es de manera especialmente preferida uno de los polímeros previamente mencionados a) o c), principalmente a).

En una modalidad, el polímero lineal puede ser un homopolímero o copolímero aleatorio que contiene un monómero polar, etilénicamente insaturado. La masa molecular promedio en número M_n se encuentra casi siempre por debajo de 100000 g/mol, particularmente por debajo de 50.000 g/mol, particularmente preferible por debajo de 20.000 g/mol y muy particularmente preferible por debajo de 10.000 g/mol y puede determinarse mediante GPC y un estándar adecuado. M_n se encuentra habitualmente por encima de 200 g/mol, preferiblemente por encima de 500 g/mol.

Los monómeros polares, etilénicamente insaturados, adecuados son monómeros que tienen una carga o grupos ionizables, los cuales contienen un enlace etilénicamente insaturado, capaz de polimerizarse. Los ejemplos de grupos capaces de ionizarse o que tienen carga son ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos, polietilenglicol, alcohol, nitrilo, amida, amina, dialquilamina. Ejemplos de monómeros polares, etilénicamente insaturados, son vinilpirrolidona, ácido (met)acrílico, un (met)acrilato que contiene ácido sulfónico (tal como ácido acrilamido-2-metilpropansulfónico), un (met)acrilato aminofuncional (tal como (met)acrilato de dimetilaminoetilo, éster de ácido (met)acrílico de un derivado de polietilenglicol (tal como (met)acrilato de éter monometílico de polietilenglicol, ácido itacónico, anhídrido de ácido maleico, (met)acrilatos de alquilo de C₁-C₂₀ sustituidos con grupos OH (tales como (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, (met)acrilonitrilo, (met)acrilamida, N-metilol(met)acrilamida. Monómeros polares, etilénicamente insaturados, preferidos son vinilpirrolidona, ácido (met)acrílico, (met)acrilato de éter monometílico de polietilenglicol, (met)acrilato de polietilenglicol. La expresión "(met)acrilato" significa "acrilato" o "metacrilato".

Ejemplos de homopolímeros lineales que contienen un monómero polar, etilénicamente insaturado son homopolímeros de los monómeros polares, etilénicamente insaturados, ya mencionados, preferiblemente de vinilpirrolidona, ácido (met)acrílico, (met)acrilato de éter monometílico de polietilenglicol, (met)acrilato de polietilenglicol.

Ejemplos de copolímeros aleatorios que contienen un monómero polar, etilénicamente insaturados son copolímeros de los monómeros polares, etilénicamente insaturados, ya mencionados, preferiblemente de vinilpirrolidona, ácido (met)acrílico, (met)acrilato de éter monometílico de polietilenglicol, (met)acrilato de polietilenglicol. Como otro monómero, el copolímero aleatorio puede contener: ésteres del ácido acrílico con alcoholes de C₁-C₁₀ como acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de ter.-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de 3-propilheptilo, los ésteres del ácido metacrílico con alcoholes de C₁-C₁₀ tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de ter.-butilo y metacrilato de n-hexilo, N-(alquilo de C₂-C₁₀)amidas del ácido acrílico y del ácido metacrílico así como las N-(alquilo de C₁-C₂)-N-(alquilo de C₂-C₁₀)amidas del ácido acrílico y del ácido metacrílico, por ejemplo N-etilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N-butilacrilamida, N-metil-N-propilacrilamida, N-(n-hexil)acrilamida, N-(n-octil)acrilamida y las metacrilamidas correspondientes, monómeros viniloaromáticos tales como estireno, metilestireno, vinilotolueno, olefinas con 2 hasta 10 átomos de C, preferentemente α -olefinas con 3 hasta 10 átomos de C tales como propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-deceno, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos alifáticos tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, laurato de vinilo, nonanoato de vinilo, decanoato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo, nitrilos insaturados como acrilonitrilo y metacrilonitrilo, olefinas halogenadas como cloruro de vinilo, ésteres de alquilo de C₁₁-C₂₀ de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados, preferentemente con 3 hasta 6 átomos de C, por ejemplo acrilatos de alquilo de C₁₁-C₂₀ y metacrilatos de alquilo de C₁₁-C₂₀ como acrilato de laurilo, metacrilato de laurilo, acrilato de isotridecilo, metacrilato de isotridecilo, acrilato de estearilo, metacrilatos de estearilo, ésteres de dialquilo de C₁-C₂₀ de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados preferentemente con 4

hasta 8 átomos de C, por ejemplo ésteres de dialquilo de C₁-C del ácido fumárico y del ácido maleico tales como fumarato de dimetilo, maleato de dimetilo, fumarato de dibutilo y maleato de dibutilo, ésteres de glicidilo de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados preferentemente con 3 hasta 6 átomos de C, tales como acrilato de glicidilo y metacrilatos de glicidilo. Otros monómeros preferidos son los ésteres con alcanoles de C₁-C₁₀ del ácido acrílico y del ácido metacrílico.

En otra modalidad, el polímero lineal puede ser un polímero en bloques que contiene un bloque de polietilenglicol o de al menos un monómero polar, etilénicamente insaturado. La masa molar M_n se encuentra casi siempre en el intervalo de 200-10.000 g/mol, preferiblemente entre 300 y 2000 g/mol, y puede determinarse mediante GPC. El polímero en bloques puede ser del tipo A-B o A-B-A, preferiblemente del tipo A-B. La preparación de polímeros en bloque de estos tipos es conocida en términos generales. Los monómeros polares, etilénicamente insaturados, adecuados y preferidos son tal como se mencionó previamente. Ejemplos de un bloque de polietilenglicol son polietilenglicol y éter monometílico de polietilenglicol con una masa molar M_n de 200 hasta 10000 g/mol. Ejemplos de un bloque de al menos un monómero polar, etilénicamente insaturado son polivinilpirrolidona o poli(ácido (met)acrílico) o poli(met)acrilato de éter monometílico de etilenglicol. El otro bloque respectivo puede estar compuesto de bloques poliméricos del estado de la técnica. El otro bloque apolar está compuesto preferiblemente de caprolactona o de óxido de propileno. En otra modalidad, el otro bloque contiene poliéster (por ejemplo a base de un ácido dicarboxílico y un diol), poliamida (con base, por ejemplo, en un ácido dicarboxílico y una diamina), policarbonato, poliuretano o poliurea. Polímeros en bloque preferidos son polietilenglicol-bloque-policaprolactona y éter monometílico de polietilenglicol-bloque-poli caprolactona y polipropilenglicol-bloque-polietilenglicol.

En otra modalidad, el polímero lineal puede ser un policondensado que contiene polietilenglicol. El término policondensado también incluye productos de poliadición en el contexto de la presente invención. Ejemplos de polietilenglicol son polietilenglicol o éter monoalquílico de polietilenglicol con una masa molar M_n de 200 hasta 10000 g/mol. Ejemplos de policondensado son poliéteres, poliamidas, polimidias, poliésteres, policarbonatos, poliuretanos y poliureas, preferiblemente poliéteres y poliésteres. El policondensado preferido es un poliéter a base de óxido de alquileo de C₃-C₂₄, particularmente óxido de propileno y un poliéster a base de compuestos de ácido hidrocarboxílico, compuestos de di-alcohol o compuestos de di-ácido, particularmente compuestos de ácido hidroxicarboxílico. Compuestos preferidos de ácido hidroxicarboxílico son lactonas, principalmente alquilo de C₄ hasta C₁₈-lactonas, muy particularmente preferible ε-caprolactona.

En otra modalidad, el polímero lineal puede ser un polietilenglicol, en cuyo caso el polietilenglicol está unido con el policarbonato por medio de un agente de enlace. El agente de enlace es preferiblemente un poliisocianato. Ejemplos de polietilenglicol son polietilenglicol o éter monoalquílico de polietilenglicol con una masa molar M_n de 200 hasta 10000 g/mol, preferiblemente 300-2000 g/mol. El polietilenglicol es preferiblemente un éter monoalquílico de C₁-C₁₈ de polietilenglicol, principalmente un éter monometílico de polietilenglicol.

Por polímeros con forma de peine se entienden aquí polímeros tipo peine que en una cadena principal lineal, a distancias más o menos regulares, contienen habitualmente cadenas laterales más largas, de longitud casi igual entre sí, preferiblemente cadenas laterales alifáticas. La masa molar M_n se encuentra casi siempre en el intervalo de 500 hasta 100000 g/mol y puede determinarse mediante GPC. El polímero con forma de peine contiene preferiblemente mono(met)acrilato de polialquilenglicol o alcóxido de alcohol alílico (como éter alílico de polietilenglicol) en forma copolimerizada, preferiblemente (met)acrilato de éter monoalquílico de polietilenglicol con una masa molar M_n de 100 hasta 5000 g/mol. De manera particularmente preferida, el polímero tipo peine contiene acrilato de éter monometílico de polietilenglicol o metacrilato de éter monometílico de polietilenglicol con una masa molar M_n respectivamente de 100 hasta 3000 g/mol, preferiblemente de 200 hasta 1500 g/mol. El polímero tipo peine puede contener, adicionalmente al mono(met)acrilato de polialquilenglicol o a alcóxidos de alcohol alílico, monómeros cualesquiera, etilénicamente insaturados copolimerizables. Monómeros adicionales preferidos son monómeros no polares y/o los ya mencionados polares, etilénicamente insaturados. Monómeros no polares preferidos son (met)acrilatos de alquilo de C₁-C₂₀ o viniloaromáticos con hasta 20 átomos de C. Los ejemplos comprenden (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n- butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de laurilo o (met)acrilato de 4-t-butil-ciclohexilo. Como compuestos viniloaromáticos se toman en consideración, por ejemplo, vinilotolueno, α-butiloestireno, 4-n-butiloestireno, 4-n-deciloestireno o estireno. Monómeros preferidos adicionales son (met)acrilato de metilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, estireno, vinilpirrolidona o sus mezclas.

El polímero lineal, o con forma de peine puede prepararse de acuerdo con métodos conocidos de forma general (por ejemplo, a partir de la US 5,556,918 y la EP-A 742 238). En una modalidad, el polímero lineal, el cual es un homopolímero o un copolímero aleatorio que contiene un monómero polar, etilénicamente insaturado, el polímero de bloques que contiene un bloque de polietilenglicol o a base de al menos un monómero polar, etilénicamente insaturado, así como el polímero tipo peine se preparan mediante polimerización en solución iniciada por radicales libres de los monómeros en presencia de un iniciador y opcionalmente de un regulador. En tal caso se utiliza preferiblemente un iniciador el cual forma al descomponerse un radical hidroxilo (radical OH) y/o contiene un regulador que comprende un grupo OH o un grupo NH₂. Estos grupos OH o NH₂ pueden utilizarse más tarde como grupo reactivo de agente de enlace.

Los iniciadores adecuados son hidroperóxidos orgánicos tales como hidroperóxido de ter.-butilo, hidroperóxido de tetrahydrofurano, hidroperóxido de cumeno o 2,2'-azobis(2-metil-N-(2-hidroxiethyl)propionamida). Reguladores adecuados son aminoalcoholes, aminofenoles y principalmente tioalcoholes, tales como 3-hidroxiopropanol, 3-mercapto-1,2-propandiol, éster de ácido 2-hidroxiethyl-3-mercaptopropiónico y, ante todo, 2-hidroxiethylantol (mercaptoetanol). Cuando se usa un regulador de este tipo, la polimerización también puede realizarse en presencia de un iniciador convencional, como por ejemplo un iniciador azoico convencional o un peróxido orgánico tal como azobis-(isobutironitrilo), peróxido de di-(ter.-butilo), peróxido de didecanoilo, peróxido de dibenzoilo, peracetato de ter.-butilo o 2-metilperpropionato de ter.-butilo. En tanto la polimerización se realice en presencia de uno de los reguladores previamente mencionados, el regulador se emplea por lo regular en una cantidad de 0,1 hasta 12 % en peso, con frecuencia de 0,2 hasta 8 % en peso y principalmente 0,5 hasta 5 % en peso, respecto de la cantidad total de los monómeros. Por lo regular se emplean iniciadores en una cantidad de 0,05 hasta 5 % en peso, con frecuencia 0,1 hasta 4 % en peso y particularmente preferible en una cantidad de 0,2 hasta 3 % en peso, respecto de los monómeros que van a polimerizarse. Para más detalles remítase principalmente a la página 3 de la EP 742 238, a cuya divulgación se hace referencia.

En otra modalidad preferida, el policarbonato hiperramificado A1 está con al menos una unidad funcional de C₁-C₂₄ que contiene un grupo ácido, un grupo amino o al menos 2 grupos hidroxilo. La unidad funcional de C₁-C₂₄ contiene un grupo de ácido carboxílico, un grupo de ácido sulfónico, un grupo de ácido sulfénico, un grupo de ácido sulfínico, un grupo de éster de ácido sulfúrico (es decir un sulfato orgánico), un grupo de ácido fosfónico, un grupo amino o al menos 2 grupos hidroxilo alquilo de C₂-C₁₀, particularmente preferible un grupo de ácido carboxílico. Opcionalmente, la unidad funcional de C₁-C₂₄ también puede comprender al mismo tiempo varios de los grupos listados.

En una modalidad, la unidad funcional de C₁-C₂₄ contiene adicionalmente un grupo de unión con la unidad funcional de C₁-C₂₄ unida covalentemente al policarbonato hiper ramificado de manera directa o por medio de un agente de enlace. Los grupos de unión adecuados pueden reaccionar con los grupos OH y/o carbonato o cloruro de carbamilo del policarbonato. Ejemplos son los ácidos carboxílicos, ésteres de ácido carboxílico, anhídridos de ácido carboxílico, isocianatos, aminas y alcoholes. Otros grupos de unión adecuados pueden reaccionar con el agente de enlace. Ejemplos son alcoholes o aminas, preferiblemente alcoholes. Agentes de enlace adecuado se describirán a continuación.

El policarbonato hiperramificado que está unido con la unidad funcional de C₁-C₂₄ se obtiene preferiblemente mediante reacción del policarbonato hiperramificado con un reactivo de funcionalización el cual comprende la unidad funcional de C₁-C₂₄ que contiene un grupo ácido, un grupo amino o al menos dos grupos hidroxilo y el grupo de unión, y opcionalmente con un agente de enlace.

Reactivos de funcionalización adecuados para la unión covalente directa sin agente de enlace son anhídridos. Particularmente adecuados son anhídridos cíclicos de ácido carboxílico, tales como anhídridos de ácido succínico o anhídridos de ácido ftálico, principalmente anhídridos de ácido succínico. De manera típica se hacen reaccionar los anhídridos con el policarbonato hiperramificado a temperaturas elevadas, casi siempre a 80 hasta 200 °C. La reacción puede efectuarse con o sin adición de solventes. Normalmente no es necesaria una purificación adicional.

Reactivos de funcionalización adecuados para la unión covalente por medio de agentes de enlace son ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos aminocarboxílicos, ácidos hidroxisulfónicos, hidroxisulfatos, ácidos aminosulfónicos o amino sulfatos, hidroxiaminas (tales como dietanolamina), poliaminas (por ejemplo, dietilentetraamina) o polioles (por ejemplo, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol). Agentes de enlace preferidos para estos son los poliisocianatos que se describen más adelante, preferiblemente diisocianatos, particularmente preferible diisocianatos alifáticos (tales como hexametilendiisocianato e isoforondiisocianato).

La unión de los polímeros lineales o con forma de peine con el policarbonato hiperramificado se logra preferiblemente con ayuda de un agente de enlace. Casi siempre en este caso primero se une el agente de enlace con el polímero lineal o con forma de peine para a continuación acoplar el polímero que contiene el agente de enlace al policarbonato hiperramificado. Para que el polímero que contiene agente de enlace pueda prepararse, el polímero de partida contiene casi siempre un grupo que puede reaccionar con el agente de enlace (grupo reactivo al agente de enlace). La cantidad promedio de los grupos reactivos al agente de enlace por lo regular no es mayor a 2 y se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,3 hasta 1,8, principalmente en el intervalo de 0,5 hasta 1,5 y especialmente en el intervalo de 0,6 hasta 1,4 por molécula de polímero. El grupo reactivo al agente de enlace puede estar dispuesto en la cadena polimérica o se encuentra preferentemente en el extremo de la cadena polimérica.

En el caso de un polímero lineal que es un homopolímero o copolímero aleatorio que contiene un monómero polar, etilénicamente insaturado, un polímero de bloques que contiene un bloque de polietilenglicol o a base de al menos un monómero polar, etilénicamente insaturado, o de un polímero tipo peine, el grupo reactivo a agente de enlace puede introducirse por medio de un iniciador y/o regulador adecuados tal como se describió previamente. De modo alternativo, el grupo reactivo al agente de enlace puede introducirse de manera dirigida en el extremo de la cadena por medio de una reacción por radicales libres controlada de acuerdo con el estado de la técnica (tal como polimerización por radicales libres con transferencia de átomos (ATRP por Atom Transfer Radical Polymerization),

polimerización reversible por transferencia de cadena y fragmentación por adición reversible (RAFT por Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polimerization), o polimerización mediada con óxido de nitrógeno (NMP por Nitroxide Mediated Polimerization)). Asimismo es posible usar un grupo funcional en la cadena polimérica como grupo reactivo al agente de enlace, por ejemplo opcionalmente uno de los varios grupos OH de un (met)acrilato de hidroxietilo incluido en el polímero.

En el caso de un policondensado que contiene polietilenglicol, puede generarse un grupo reactivo del agente de enlace en el extremo de la cadena del policondensado mediante un estequiometría adecuada y uso de un monómero monofuncional. El grupo reactivo del agente de enlace se genera preferiblemente mediante polimerización con apertura de anillo de una lactona, de manera que se produce exactamente un grupo hidroxilo funcional en el extremo de la cadena.

En el caso de un polietilenglicol, puede utilizarse un grupo hidroxilo en el extremo de la cadena como grupo reactivo del agente de enlace. Preferiblemente se emplean éteres monoalquílicos de polietilenglicol que tienen exactamente un grupo reactivo del agente de enlace en el extremo de la cadena.

En general, como agentes de enlace se toman en consideración compuestos polifuncionales reactivos con al menos dos grupos reactivos. Agentes de enlace preferidos son poliisocianatos con una funcionalidad respecto de los grupos isocianato de al menos 1,5, principalmente 1,5 hasta 4,5 y especialmente 1,8 hasta 3,5, y comprenden di- y poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, así como los isocianuros, alofanatos, uretdionas y biuretas de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos. Los poliisocianatos presentan preferentemente en promedio 1,8 hasta 3,5 grupos isocianato por molécula. Ejemplos de poliisocianatos adecuados son diisocianatos aromáticos tales como 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno, mezclas disponibles comercialmente de 2,4- y -2,6-diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de n-fenileno, diisocianato de 3,3'-difenil-4,4'-bifenileno, diisocianato de 4,4'-bifenileno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 3,3'-dicloro-4,4'-bifenileno, 2,4-diisocianato de cumeno, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de p-xilileno, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de 4-metoxi-1,3-fenileno, diisocianato de 4-cloro-1,3-fenileno, diisocianato de 4-etoxi-1,3-fenileno, diisocianato de 2,4-dimetileno-1,3-fenileno, diisocianato de 5,6-dimetil-1,3-fenileno, éter de 2,4-diisocianatodifenilo, diisocianatos alifáticos tales como diisocianato de etileno, diisocianato de etilideno, 1,2-diisocianato de propileno, diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), diisocianato de 1,4-tetrametileno, diisocianato de 1,10-decametileno y diisocianatos cicloalifáticos, tales como diisocianato de isoforona (IPDI), 1,2-diisocianato de ciclohexileno, 1,4-diisocianato de ciclohexileno y bis(4,4'-isocianatociclohexil)metano. Entre los poliisocianatos, se prefieren aquellos cuyos grupos isocianato tienen diferente reactividad, tal como 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de cis- y trans-isoforona, o mezclas de estos compuestos.

La reacción con el poliisocianato se efectúa en fusión o en un solvente orgánico, preferiblemente en un solvente orgánico aprótico-polar o mezclas de tales solventes, ejemplos son cetonas (por ejemplo acetona), acetato de butilo, tetrahidrofurano (THF), xileno, clorobenceno, sulfoxido de dimetilo (DMSO) o dimetilformamida (DMF). Los solventes preferidos son acetato de butilo, xileno y acetona. Normalmente, la reacción se realiza a altas temperaturas, y la temperatura también depende de la temperatura de ebullición del solvente seleccionado. El poliisocianato se puede hacer reaccionar con el primer componente a 20 hasta 80°C, pero si se desea, también a 100°C. El otro grupo isocianato se puede hacer reaccionar a temperaturas de 50 a 100°C.

La reacción se puede realizar de manera equimolar, lo que significa que la relación cuantitativa se selecciona de manera que se usa 1 mol de diisocianato por mol de grupo hidroxilo del reactivo de funcionalización que va a reaccionar o del polímero lineal o tipo peine. Se prefiere trabajar con un leve exceso (por ejemplo, de 0 a 15% mol) de los grupos hidroxilo, a fin de reducir la cantidad de diisocianato no convertido. Cuando el copolímero de radical libre es funcionalizado por OH mediante un iniciador o regulador, el diisocianato se hace reaccionar en una cantidad equimolar o en una leve deficiencia con respecto a los grupos OH introducidos de esta manera. En el caso de diisocianatos simétricos (tales como HDI), también puede ser aconsejable usar un exceso de diisocianato y luego eliminar el exceso mediante destilación.

Se prefiere realizar la reacción en presencia de un catalizador. Los catalizadores adecuados son, por ejemplo, aminas terciarias, por ejemplo, trietilamina, tri-n-propilamina, N-metilpirrolidina, N-metilpiperidina y diazabicyclooctano (DABCO), carboxilatos de zinc, carboxilatos de bismuto, alcóxidos de titanio, compuestos de organoestaño, en especial, sales de estaño de dialquilo (IV) de ácidos carboxílicos alifáticos, tales como dialaurato de estaño de dibutilo y dioctoato de estaño de dibutilo, dialcanoatos de estaño (II), tales como dioctoato de estaño, y sales de cesio, tales como acetato de cesio. En una modalidad, son particularmente adecuados los carboxilatos de zinc, carboxilatos de bismuto, alcóxidos de titanio; preferentemente, los carboxilatos son carboxilatos de C₁-C₂₀ (tales como formiato, acetato, propionato, hexanoato, octanoato o neodecanoato). El catalizador se puede usar en cantidades de 50 a 50 000 ppm, preferentemente, de 100 a 5000 ppm, sobre la base de los sólidos totales.

Generalmente, la reacción se realiza a altas temperaturas en el rango de 40 a 120°C. La temperatura que se selecciona en cada caso individual depende del tipo de solvente orgánico usado. Luego el solvente se puede retirar mediante destilación.

- Generalmente, la reacción se realiza de manera que el componente que se funcionalizará con los grupos isocianato (por ejemplo, el polímero lineal o tipo peine o la unidad de C₁-C₂₄ funcional) reacciona primero con el diisocianato en presencia del catalizador y de un solvente hasta que el valor de isocianato en la mezcla de reacción disminuye la mitad. En el caso que se use un leve exceso de grupo hidroxilo, la reacción continua hasta que el valor final teórico corresponde a la conversión completa de los grupos hidroxilo. Esto se puede determinar, por ejemplo, por medio de
- 5 titulación de la manera conocida. Luego sigue la adición del otro componente (por ejemplo, policarbonato hiperramificado). La relación molar entre policarbonato hiperramificado y polímero lineal, el polímero tipo peine o la unidad C₁-C₂₄ funcional es de 1: 1 a 1 : 25, preferentemente, de 1 : 2 hasta 1: 15. La reacción continúa hasta que el valor de isocianato llega a cero.
- 10 Grupo B1
- Los copolímeros de vinilpirrolidona y su preparación están descritos en la WO 99/27916, la WO 2007/017452 y la WO 2008/064990.
- Los copolímeros B1 pueden contener 0 hasta 39 % en peso, preferiblemente 0 hasta 10 % en peso de al menos un monómero copolimerizable por radicales libres B3), en cuyo caso los porcentajes en peso de los componentes
- 15 individuales a) hasta c) suman 100 % en peso.
- Un monómero B1-1 preferido es 1-vinilpirrolidona.
- El contenido de monómeros B1-1 en el copolímero varía, preferentemente, de 70 a 95% en peso, con mayor preferencia, de 75 a 90% en peso.
- Como monómeros B1-2 se toman en consideración:
- 20 amidas sustituidas con N-alquilo de C₈-C₃₀ o N,N-dialquilo de C₈-C₃₀ de ácidos carboxílicos de C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, en donde los residuos de alquilo son residuos de alquilo alifáticos o cicloalifáticos de cadena lineal o ramificada que tienen de 8 a 30, preferentemente, de 8 a 18 átomos de carbono. Entre los ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados que tienen de 3 a 8 átomos de carbono se incluyen, por ejemplo, ácido
- 25 acrílico, ácido metacrílico, ácido dimetacrílico, ácido etacrílico, ácido maleico, ácido citracónico, ácido metilenmalónico, ácido alilacético, ácido vinilacético, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido mesacónico y ácido itacónico, preferentemente, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico o mezclas de los ácidos carboxílicos mencionados.
- Los comonómeros amidados preferidos son, por ejemplo, N-estearilacrilamida, N-estearilmetacrilamida, N-(1-metil)undecilacrilamida, N-(1-metil)undecilmetacrilamida, N-dodecilacrilamida, N-dodecilmetacrilamida, N-octilacrilamida, N-octilmetacrilamida, N,N-dioctilacrilamida, N,N-dioctilmetacrilamida, N-cetilacrilamida, N-cetilmetacrilamida, N-miristilacrilamida, N-miristilmetacrilamida, N-(2-etil)hexilacrilamida, N-(2-etil)hexilmetacrilamida.
- 30 En el caso de anhídrido maleico como comonómero, éste se puede hacer reaccionar de manera análoga al polímero con N-alquilaminas mediante apertura de anillos para obtener las amidas correspondientes.
- 35 Los otros comonómeros B1-2 usados pueden ser ésteres carboxílicos de C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados con un alcohol de C₃-C₃₀, preferentemente, un alcohol de C₈-C₁₈.
- En este contexto, son de particular importancia los ésteres acrílicos o metacrílicos con alcoholes grasos cuya cadena tiene una longitud de 8 a 18 átomos de carbono, en donde los residuos de alquilo pueden ser ramificados o no ramificados.
- 40 Principalmente pueden mencionarse: acrilato de octilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de nonilo, acrilato de decilo, acrilato de laurilo, acrilato de miristilo, acrilato de cetilo, acrilato de estearilo, acrilato de oleilo, acrilato de behenilo, metacrilato de octilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de nonilo, metacrilato de decilo, metacrilato de laurilo, metacrilato de miristilo, metacrilato de cetilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de oleilo, metacrilato de behenilo, acrilato de ter-butilciclohexilo.
- 45 Como componente B1-2 adicional, es posible usar ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos de C₈-C₃₀ alifáticos, saturados o insaturados, no ramificados de cadena larga, tales como ácido caprílico, ácido cáprico, ácido neodecanoico (ácido 2,2,3,5-tetrametilhexanoico), ácido laúrico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido cerótico y ácido melísico.
- 50 Además, los monómeros B1-2 que se pueden copolimerizar incluyen éteres de vinilo de alquilo de C₈-C₃₀, preferentemente, éteres de vinilo de alquilo de C₈-C₁₈. Los residuos de alquilo preferidos de los éteres de vinilo incluyen cadenas de alquilo de C₈-C₁₈ ramificadas o no ramificadas, por ejemplo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, ndodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo, n-heptadecilo y n-octadecilo.

Los monómeros B1-2 particularmente preferidos son acrilato de laurilo, acrilato de miristilo y neodecanoato de vinilo.

Preferentemente, el contenido de monómeros b) es de 1 a 25 y, con máxima preferencia, de 5 a 15% en peso.

Otros monómeros B1-3 copolimerizables de radicales libres incluyen:

- 5 ácidos carboxílicos y sulfónicos monoetilénicamente insaturados que tienen de 3 a 8 átomos de carbono o sales de éstos, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido dimetacrílico, ácido etacrílico, ácido maleico, ácido citracónico, ácido metilenmalónico, ácido alilacético, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido mesacónico y ácido itacónico y ácido acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (AMPS).

De este grupo de monómeros, se prefiere el uso de ácido acrílico, ácido metacrílico, AMPS o mezclas de los ácidos mencionados.

- 10 Los ácidos monoetilénicamente insaturados se pueden usar en la copolimerización en forma de ácido libre, en forma de anhídridos o sino en forma parcial, o completamente neutralizados. Se prefieren las sales de sodio y de amonio.

Los copolímeros B1 preferidos contienen al menos otro monómero copolimerizable B1-3, preferentemente, en una fracción de hasta 10% en peso (respecto de la totalidad del polímero).

Otros polímeros B1 preferidos contienen de 1 a 40% en peso del componente B1-2.

- 15 Otros copolímeros preferidos B1 contienen acrilato de laurilo y/o acrilato de miristilo como componente B1-2, principalmente vinilpirrolidona como componente B1-1 y acrilato de laurilo y/o acrilato de miristilo como componente B1-2.

Otros copolímeros preferidos de vinilpirrolidona B1 contienen neodecanoato de vinilo como componente B1-2, especialmente vinilpirrolidona como componente B1-1 y neodecanoato de vinilo como componente B1-2.

- 20 Grupo D

Los copolímeros D que se basan en mono- y diésteres dicarboxílicos etilénicamente insaturados y su preparación se describen en WO 2008/064986

Se prefieren los copolímeros D, en los cuales en el grupo alcohol (IV) del componente D2, n es 0-50 y P es 1-60.

- 25 También se prefieren los copolímeros D, en los cuales R¹¹ es un grupo fenilo sustituido con 1, 2, 3 o 4 grupos alquilo de C₁-C₂₀ idénticos o diferentes, en especial, nonilfenilo.

También se prefieren los copolímeros D, en los cuales el componente D2 es un mono- o diéster de un ácido dicarboxílico insaturado que tiene de 4 a 8 átomos de carbono, en especial, un mono- o diéster maleico.

Se prefiere el uso de solubilizantes del grupo A1.

Muy particularmente se prefiere el uso de solubilizantes A1.

- 30 Se prefiere el uso de un (1) solubilizante.

También se prefiere el uso de una mezcla de 2 o más solubilizantes, principalmente 2, 3 o 4 solubilizantes. Se prefieren mezclas de solubilizantes que contienen solamente solubilizantes de uno (1) de los grupos A hasta H. También se prefieren mezclas de solubilizantes que contienen 2 o más solubilizantes de 2 o más de los grupos A hasta H.

- 35 La proporción (en peso) de la sustancia activa o sustancias activas y solubilizante o solubilizantes es preferiblemente de 1:1 hasta 1:200, particularmente preferible de 1:1 hasta 1:20, muy particularmente preferible de 1:1 hasta 1:10.

De acuerdo con la invención se prefiere el uso de una formulación en la o las sustancias activas y el o los solubilizantes que está presente en forma concentrada la cual se diluye con agua, en cuyo caso se prefiere un factor de dilución de 1:5000 hasta 1:10, principalmente de 1:1000 hasta 1:50.

- 40 Estos concentrados contienen preferiblemente 1 hasta 75 % en peso (respecto de la totalidad del concentrado) de la mezcla de sustancia activa o sustancias activas y solubilizante o solubilizantes.

También es posible diluir una formulación de la sustancia activa de manera correspondiente y luego adicionar solubilizante o diluir esta formulación con agua que contiene el solubilizante.

En una modalidad de la invención, además de la o las sustancias activas (a) y el o los solubilizantes (b) se utilizan uno o más adyuvantes (c). En este caso se prefieren los adyuvantes descritos en la WO 03/053345, es decir una o más sustancias de los grupos

5 Z1 sulfatos o fosfatos de tristirilalquiléter, tales como 2,4,6-tris[1-(fenil)etil]fenilomega-hidroxi-poli(oxietilen)sulfato, que están disponibles, por ejemplo, como Soprophor® 4D-384, Soprophor® 30-33, Soprophor® BSU y Soprophor® 796IP de Rhodia;

Z2 tensoactivos no iónicos que se basan en etoxilato de perfluoroalquilo (por ejemplo, que se puede obtener como Fluowet® OTV de Clariant);

10 Z3 una mezcla de 83% de aceite de petróleo altamente refinado que se basa en parafina, y 17% de alquilarilpolioxietilen glicoles (que se pueden obtener como Drexel Activate Oil de Drexel Chemical Company);

Z4 poliéteres o tri- y polisiloxanos organomodificados, tales como poliéteres de polisiloxano modificados, por ejemplo, que se pueden obtener como Break Thru® S240 de Evonik o Silwet L-77 de Momentive;

15 Z5 una mezcla de tensoactivos no iónicos de alquilo xipolietileno xietanoles de la fórmula $\text{CH}_3\text{CH}[(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3][\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}]$ con $n = 9-15$ y $m = 3-40$ (que puede obtenerse como SM-9® de Safe Materials, inc.)

Z6 una mezcla de tensoactivos de silicona de 100% 2-(3-hidroxipropil)heptametiltrisiloxano, acetato etoxilado, monoalilacetato de aliloxipolietilenglicol y diacetato de polietilenglicol (que se puede obtener como Sylgard® 309 de Wilber-Ellis-Company);

20 Z7 un tensoactivo biodegradable, de baja espuma, no iónico, que comprende polioxietilen éteres de alquilo primarios, ácidos grasos libres y adyuvantes (que se pueden obtener como Aktivator 90® de Laveland Industries, Inc.);

Z8 una mezcla de tensoactivos no iónicos de ácidos grasos y etoxilados de alcohol que se basa en soja (que se puede obtener como Preference® NIS de CenexLan O'Lakes Agronomy Company);

25 Z9 una mezcla de tensoactivos aniónicos que comprende 58% de éter sulfato de n-alcohol de amonio (que se puede obtener como Rhodapex® CO-436 de Rhodia);

Z10 una mezcla de tensoactivos aniónicos que comprende 58% de éter sulfato de nonilfenol de amonio (que se puede obtener como Rhodapex® CO-436 de Rhodia);

Z11 una mezcla de polidimetilsiloxano modificado con óxido de polialquileno y tensoactivos no iónicos (que se pueden obtener como Thoroughbred® de Estes Inc.) y

30 Z12 un detergente no iónico compuesto por 100% de polioxietileno (10)-isooctilciclohexil éter (que se puede obtener como Triton® x-100 de Aldrich Chemical Company).

También se prefieren como adyuvantes (c) los compuestos del grupo Z13:

35 Z13 ácidos grasos y/o alcoholes grasos alcoxilados, los cuales puede estar eterificados, sulfonados o fosfonados respectivamente; se pueden obtener, por ejemplo, como Genapol® XM 100 o Genapol® 060 de Clariant, o Alkamul® B o Alkamul® A de Rhodia.

Se prefieren adyuvantes de los grupos Z1, Z4 y Z13, principalmente Z1 y Z4.

En una modalidad de la invención, se usan uno o más adyuvantes de los grupos Z1 a Z14. En otra modalidad de la invención, no se usan adyuvantes de los grupos Z1-Z13, preferentemente, de los grupos Z1 a Z12.

40 Si se usan adyuvantes de los grupos Z1-Z13, se los puede agregar al concentrado o sólo al líquido de la aplicación. La adición al líquido de aplicación puede ser, por ejemplo, simultánea a la adición del solubilizante.

La cantidad de adyuvantes Z1-Z13 -si se usan- es, preferentemente, al menos la mitad, con mayor preferencia, exactamente la misma cantidad de sustancia activa usada en g, y no más de hasta 50 veces, preferentemente, 25 veces y, con mayor preferencia, no más de 20 veces la cantidad de sustancia activa usada en g.

45 Junto a las sustancias activas (a), solubilizante(s) (b) y, de ser adecuado, adyuvantes (c), las composiciones de sustancias activas (es decir, las formulaciones y las formas de aplicación acuosa que se pueden obtener mediante dilución) pueden comprender, como componente (d), auxiliares de formulaciones habituales en las cantidades usuales.

Éstos incluyen, por ejemplo, modificadores de reología (espesantes), agentes antiespuma, bactericidas, anticongelantes, controladores del pH, estabilizantes y plastificantes.

5 Los espesantes adecuados son compuestos que confieren un comportamiento de flujo pseudoplástico a las composiciones acuosas, es decir, alta viscosidad en reposo y baja viscosidad en estado agitado. Los ejemplos de la presente incluyen polisacáridos, tales como xantano (Kelzan® de Kelco; Rhodopol® 23 de Rhone Poulenc; o Veegum® de R.T. Vanderbilt), y minerales inorgánicos en capas, tales como Attaclay® (de Engelhardt) o Van Gel B (de R.T. Vanderbilt).

Los estabilizantes adecuados pueden ser componentes de bajo peso molecular, por ejemplo, mono- y diglicéridos, ésteres de los monoglicéridos, alquilglucósidos, lecitina, derivados de ácidos grasos de urea y uretanos.

10 Los plastificantes adecuados son sacarosa, glucosa, lactosa, fructosa, sorbitol, manitol o glicerina.

Los ejemplos de agentes antiespuma útiles para las composiciones de la invención incluyen emulsiones de silicona (por ejemplo, Silicon® SRE, de Wacker, o Rhodorsil® de Rhodia), alcoholes de cadena larga, ácidos grasos y mezclas de éstos.

15 Se pueden agregar bactericidas a las composiciones de la invención para la estabilización contra la infestación con microorganismos. Normalmente, son compuestos de isotiazolona, por ejemplo, 1,2-benzisotiazolin-3-ona, 5-cloro-2-metilisotiazol-3-ona, 2-metilisotiazol-3-ona o 2-octilisotiazol-3-ona, que están disponibles, por ejemplo, con los nombres comerciales Proxel® de Arch Chemical Inc., Acticide® RS de Thor Chemie y Kathon® MK de Rohm & Haas.

20 Los anticongelantes adecuados son polioles orgánicos, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol o glicerina. Éstos se usan en formulaciones acuosas, generalmente, en cantidades de no más de 20% en peso, por ejemplo, de 1 a 20% en peso y, especialmente, de 2 a 10% en peso, sobre la base del peso total de la formulación acuosa de sustancias activas.

25 Opcionalmente, las composiciones de sustancias activas pueden contener de 0,1 a 5% en peso, sobre la base de la cantidad total de la formulación preparada, de reguladores del pH para regular el pH de la formulación o de la forma de aplicación diluida; la cantidad y tipo del regulador que se usan dependen de las propiedades químicas y la cantidad de las sustancias activas y solubilizantes. Los ejemplos de reguladores de pH son sales de metales alcalinos de ácidos inorgánicos u orgánicos débiles, por ejemplo, ácido fosfórico, ácido bórico, ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido oxálico y ácido succínico.

30 Los ejemplos de tensioactivos convencionales son los emulsionantes no iónicos, aniónicos, catiónicos o zwitteriónicos, agentes humectantes o dispersantes que se especifican a continuación, por ejemplo, las sustancias no iónicas de los grupos b1) a b15)

35 b1) alcoholes alifáticos de C₈-C₃₀ que pueden ser alcoxilados, por ejemplo, con 1 – 60 unidades de óxido de alquileo, preferentemente, 1-60 EO y/o 1-30 PO y/o 1-15 BO en cualquier secuencia. En este contexto, EO representa una unidad de repetición derivada de óxido de etileno, PO una derivada de óxido de propileno y BO una derivada de óxido de butileno. Los grupos terminales de hidroxilo de estos compuestos pueden ser un grupo extremo cubierto por un radical de alquilo, cicloalquilo o acilo que tienen de 1 a 24 y, especialmente, de 1 a 4 átomos de carbono. Ejemplos de compuestos de este tipo son: productos Genapol®C, L, O, T, UD, UDD, X de Clariant, Plurafac® y productos Lutensol®A, AT, ON, TO, M de BASF SE, productos de Marlipal®24 y 013 de Condea, productos Dehypon® de Henkel, productos de Ethylan® de Akzo-Nobel, tal como Ethylan CD 120;

40 b2) copolímeros que consisten en unidades de EO, PO y/o BO, en especial, copolímeros en bloque EO/PO, tales como los productos Pluronic® de BASF SE y los productos Synperonic® de Uniqema con un peso molecular de 400 a 106 daltones, y también productos de adición de óxido de alquileo de alcoholes de C₁-C₉, tales como Atlox®5000 de Uniqema o Hoe®-S3510 de Clariant;

45 b3) ácidos grasos y alcoxilatos de triglicéridos, tales como los productos Serdox®NOG de Condea, y aceites vegetales alcoxilados, tales como aceite de soja, aceite de colza, aceite de grano de maíz, aceite de girasol, aceite de semilla de algodón, aceite de linaza, aceite de coco, aceite de palma, aceite de cártamo, aceite de nuez, aceite de cacahuete, aceite de oliva o aceite de ricino, en especial, aceite de colza, por ejemplo, los productos Emulsogen® de Clariant;

50 b4) amidalcoxilatos de ácidos grasos, tales como los productos Comperlan® de Henkel o los productos Amam® de Rhodia;

b5) aductos de adición de óxido de alquileo de alquindioles, tales como los productos Surfynol® de Air Products, derivados del azúcar, tales como azúcares de amino y amido de Clariant, Glukitole de Clariant, alquilpoliglicósidos

en forma de los productos APG® de Henkel, o tales como ésteres de sorbitán en forma de los productos Span® o Tween® de Uniqema, o ésteres o éteres de ciclodextrina de Wacker;

b6) derivados surfactantes de celulosa y algina, pectina y guar, tales como productos Tylose® de Clariant, los productos Manutex® de Kelco y derivados de guar de Cesalpina;

5 b7) aductos de adición de óxido de alquileo basado en polioli, tales como los productos Polyglykol® de Clariant;

b8) poliglicéridos surfactantes y sus derivados de Clariant;

b9) tensoactivos de azúcar, por ejemplo, ésteres de ácidos grasos de sorbitán alcoxilado, alquilpoliglicósidos y sus derivados alcoxilados;

b10) aductos de adición de óxido de alquileo de aminas grasas;

10 b11) compuestos de superficie activa que se basan en silicona o silano, tales como los productos Tegopren® de Goldschmidt y los productos SE® de Wacker, y también los productos Bevaloid®, Rhodorsil® y Silcolapse® de Rhodia (Dow Corning, Reliance, GE, Bayer);

b12) las sulfonamidas surfactantes, por ejemplo, de Lanxess;

15 b13) compuestos de polivinilo tensoactivos neutros, tales como polivinilpirrolidona modificada, tal como los productos Luviskol® de BASF y los productos Agrimer® de ISP, o acetatos de polivinilo derivados, tales como los productos Mowilith® de Clariant, o los butiratos, tales como los productos Lutonal® de BASF, los productos Vinnapas® y los productos Pioloform® de Wacker, o alcoholes de polivinilo modificados, tales como los productos Mowiol® de Clariant, y los derivados surfactantes de ceras montana, de polietileno y polipropileno, tales como los productos BASF Luwax® o los productos Licowet® de Clariant;

20 b14) fosfinatos y fosfonatos poli- o perhalogenados, tales como Fluowet®-PL de Clariant;

b15) tensoactivos neutros poli- o perhalogenados, por ejemplo, Emulsogen®-1557 de Clariant;

25 b16) compuestos aromáticos (poli)alcoxilados, en especial, polietoxilados, tales como fenoles (poli)alcoxilados [= éteres de fenol (poli)alquilenglicol], por ejemplo con 1 a 50 unidades de óxido de alquileo en la fracción (poli)alquilenoxi, en donde la fracción alquileo tiene, preferentemente, en cada caso, de 2 a 4 átomos de carbono, preferentemente, fenol que reacciona con 3 a 10 moles de óxido de alquileo, alcoxilatos de (poli)alquilfenol [= éteres de polialquilfenol (poli)alquilenglicol], por ejemplo, con 1 a 12 átomos de carbono por residuo de alquilo y con 1 a 150 unidades de óxido de alquileo en la fracción de poli(óxido de alquileo), preferentemente, tri-n-butilfenol o triisobutilfenol que reacciona con 1 a 50 moles de óxido de etileno, poliarilfenoles o alcoxilatos de poliarilfenol [= éteres de poliarilfenol (poli)alquilenglicol], por ejemplo, éter de tristirilfenol polialquilenglicol con 1 a 150 unidades de
30 óxido de alquileo en la fracción de poli(óxido de alquileo), preferentemente, tristirilfenol que reacciona con 1 a 50 moles de óxido de etileno y sus productos de condensación con formaldehído - entre éstos, se prefiere alquilfenol que reacciona con 4 a 10 moles de óxido de etileno, disponibles en el comercio, por ejemplo, en forma de productos Agrisol® (Akcros), triisobutilfenol que reacciona con 4 a 50 moles de óxido de etileno, disponible en el comercio, por ejemplo, en forma de productos Sapogenat® T (Clariant), nonilfenol que reacciona con 4 a 50 moles de óxido de
35 etileno, disponible en el comercio, por ejemplo, en forma de productos Arkopal® (Clariant), tristirilfenol que reacciona con 4 a 150 moles de óxido de etileno, por ejemplo, de la serie Sopropho~, tal como Sopropho~ FL o Soprophor® CY/8 (Rhodia);

las sustancias aniónicas de los grupos b17) a b23):

40 b17) derivados aniónicos de los productos descritos en b1) en forma de éter carboxilatos, sulfonatos, sulfatos (= hemiésteres sulfúricos) y fosfatos (mono- o diésteres fosfóricos) de las sustancias descritas en b1) y sus sales inorgánicas (por ejemplo, sales de NH_4^+ , metal alcalino y metal alcalinotérreo) y sales orgánicas (por ejemplo, que se basan en amina o alcanolamina), tales como los productos Genapol®LRO, Sandopan®, productos Hostaphat/Hordaphos® de Clariant;

45 b18) derivados aniónicos de los productos descritos en b17) en forma de éter carboxilatos, sulfonatos, sulfatos (= hemiésteres sulfúricos) y fosfatos (mono- o diésteres fosfóricos) de las sustancias descritas en b17), por ejemplo, éster del ácido fosfórico de un alquil(de $\text{C}_1\text{-C}_{16}$)fenol etoxilado con 2 a 10 moles de óxido de etileno, por ejemplo, éster del ácido fosfórico de un nonilfenol que ha reaccionado con 3 moles o con 9 moles de óxido de etileno, y éster fosfórico neutralizado con trietanolamina del producto de reacción de 20 moles de óxido de etileno y 1 mol de tristirilfenol;

50 b19) bencensulfonatos, tales como alquil- o arilbencensulfonatos, por ejemplo, (poli)alquil- y (poli)arilbencensulfonatos ácidos y los que se neutralizan con bases adecuadas, por ejemplo, que tienen de 1 a 12

átomos de carbono por residuo de alquilo o que tienen hasta 3 unidades de estireno en el residuo de poliarilo, preferentemente, ácido dodecibencensulfónico (lineal) y sus sales solubles en aceite, por ejemplo, la sal de calcio o la sal de isopropilamonio del ácido dodecibencensulfónico y dodecibencensulfonato ácido (lineal), disponibles en el comercio, por ejemplo, en forma de productos Marlon® (Sasol);

5 b20) lignosulfonatos, tales como lignosulfonatos de sodio, calcio o amonio, tales como Ufoxane® 3A, Borresperse AM® 320 o Borresperse® NA;

10 b21) los productos de condensación de ácidos arilsulfónicos, tales como ácido fenolsulfónico o ácido naftalinosulfónico con formaldehído y, opcionalmente, urea, en particular, sus sales y, en especial, las sales de metales alcalinos y las sales de calcio, por ejemplo, las marcas Tamol® y Wettol® de BASF SE, tales como Wettol® D1;

b22) sales del ácido alifático, cicloalifático y olefínico y ácidos policarboxílicos, y también alfa-sulfo-ésteres de ácidos grasos;

b23) sulfonatos de alcano, de parafina y de olefina, tales como Netzer IS®, Hoe®S 1728, Hostapur®OS, Hostapur®SAS de Clariant;

15 y también productos catiónicos y zwitteriónicos de los grupos b24) y b25):

b24) compuestos de amonio cuaternario que tienen de 8 a 22 átomos de carbono (C₈-C₂₂), por ejemplo, los productos Genamin®C, L, O, T de Clariant;

b25) compuestos zwitteriónicos surfactantes, tales como tauridas, betaínas y sulfobetaínas en forma de productos Tegotain® de Evonik, y productos Hostapon®T y Arkopon®T de Clariant.

20 Entre las unidades de óxido de alquileo se prefieren las unidades de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno, en especial, las unidades de óxido de etileno y las mezclas de unidades de óxido de etileno y unidades de óxido de propileno. Alcoxilado significa que la sustancia surfactante tiene un grupo de éter de polialquileo, en particular, un grupo de poli-alquileo (de C₂-C₄)éter, en especial, un grupo de poli-alquileo (de C₂-C₃)éter.

25 En una modalidad preferida la sustancia activa y los solubilizantes usados de acuerdo con la invención están presentes en forma de una formulación, es decir, en forma concentrada. En el contexto de la invención, una formulación comprende el/las sustancia(s) activa(s) de la invención en una concentración de al menos 10 g/l, preferentemente, al menos 50 g/l. Las formulaciones adecuadas son, por ejemplo, concentrados hidrosolubles (SL, LS), concentrados redispersables (DC), concentrados emulsionables (EC), emulsiones (EW, EO, ES, ME), suspensiones (SC, OD, FS), suspoemulsiones (SE) o gránulos dispersables en agua y gránulos hidrosolubles (WG, SG), polvos dispersables en agua y polvos hidrosolubles (WP, SP, SS, WS) o geles (GF). Preferentemente, la composición está en forma de un concentrado hidrosoluble (SL), un concentrado emulsionable (EC), una suspensión concentrada (SC), gránulos dispersables en agua y gránulos hidrosolubles (WG, SG) o un concentrado redispersable (OC), una emulsión aceite-agua o una microemulsión.

35 Usualmente, las formulaciones se diluyen antes de usarlas. Para la dilución se toman en consideración, además de agua, las fracciones de aceite cuyo punto de ebullición varía de moderado a alto, tales como queroseno o gasóleo, y también aceites de alquitrán de hulla y aceites de origen vegetal o animal, hidrocarburos alifáticos, cíclicos y aromáticos, por ejemplo, tolueno, xileno, parafina, tetrahidronaftaleno, naftaleno alquilado o sus derivados, metanol, etanol, propanol, butanol, ciclohexanol, ciclohexanona, isoforona, solventes altamente polares, por ejemplo, sulfóxido de dimetilo o N-metilpirrolidona. Se prefiere el uso de agua o de un sistema acuoso. También es posible 40 sólo agregar un solubilizante en la etapa de la formulación diluida. En esta modalidad, el uso de acuerdo con la invención está en forma de una mezcla en el tanque.

Un sistema acuoso significa agua pura o agua que comprende un sistema de regulación de pH o sales u otros aditivos, por ejemplo, solventes miscibles en agua o sus mezclas. Generalmente, el pH del sistema acuoso varía de 2 a 13, preferentemente, de 3 a 12, con mayor preferencia, de 4 a 10.

45 Opcionalmente, las composiciones diluidas pueden comprender de 0,1 al 5% en peso de regulador de pH, sobre la base de la cantidad total de la formulación preparada para regular el pH; la cantidad y el tipo de regulador de pH que se usan dependen de las propiedades químicas de la sustancia activa o de las sustancias activas. Los ejemplos de reguladores de pH son sales de metales alcalinos de ácidos inorgánicos u orgánicos débiles, por ejemplo, ácido fosfórico, ácido bórico, ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido oxálico y 50 ácido succínico.

Por lo general, la composición diluida, preferentemente una forma de aplicación acuosa, se aplica mediante pulverización o nebulización. Es posible agregar varios tipos de aceites, agentes humectantes, adyuvantes, otras sustancias activas, tales como herbicidas, bactericidas o fungicidas, inmediatamente antes de la aplicación de la

mezcla en el tanque. Estos agentes se pueden agregar a las composiciones de la invención en una relación en peso de 1: 100 a 100: 1, preferentemente, de 1 : 10 a 10 : 1. La concentración de termicida en la mezcla en el tanque puede variar dentro de intervalos mayores.

5 En una modalidad preferida, la sustancia activa insecticida y el solubilizante polimérico se usan como una formulación SL. Por definición, las formulaciones SL son concentrados hidrosolubles que comprenden el/las sustancia(s) activa(s), y opcionalmente, con otros auxiliares de formulación, disueltos en un solvente adecuado, y están presentes como un líquido transparente u opalescente. Se caracterizan porque, incluso luego de la dilución en el líquido de pulverización, forman una verdadera solución de la sustancia activa en agua (FAO&WHO Specification for Pesticides (Marzo 2006)).

10 También se prefiere el uso como una formulación WG, SC, EW, ME o DC.

En otra modalidad preferida de la invención, la combinación de sustancia activa, solubilizante polimérico y opcionalmente adyuvante se usa como mezcla en el tanque (tankmix), es decir, el solubilizante polimérico y/o opcionalmente un adyuvante sólo se agregan a la forma de aplicación acuosa (líquido de aspersión).

15 Las formulaciones o mezclas en el tanque que se usan de acuerdo con la invención, y las formas de aplicación acuosa obtenidas de éstas muestran mayor movilidad en el suelo de los termicidas poco solubles usados. De este modo, son adecuadas para controlar plagas que habitan en el suelo, por ejemplo, para la protección de materiales y edificios o plantas. Con mayor preferencia, las formulaciones de la invención son adecuadas para controlar termitas, hormigas y nemátodos, en especial, para controlar termitas.

20 Por lo tanto, un método de la invención también es un método para controlar plagas de invertebrados que habitan en el suelo, en donde:

a) al menos una sustancia activa insecticida poco soluble, especialmente, fipronilo, y

25 b) al menos un solubilizante polimérico que tiene la propiedad de que la sustancia activa termicida en solución acuosa del solubilizante polimérico al 1 % en peso, a 25°C y 1,01325 bar tiene una solubilidad al menos 40 veces mayor que en las mismas condiciones en agua pura, y se selecciona del grupo de los arriba indicados solubilizantes A1 y B1 se aplican en una proporción de peso (a : b) ≤ 1 en una forma acuosa de aplicación sobre o en un suelo que sea utilizado por las plagas.

En una modalidad preferida la plaga son hormigas.

En otra modalidad preferida hay un cultivo de remolachas en el suelo.

En otra modalidad particularmente preferida las plagas son de hormigas y hay un cultivo de remolachas en el suelo.

30 En otra modalidad preferida las plagas son de nematodos.

Otro objeto de la invención es un método para controlar termitas, en cuyo caso

a) al menos una sustancia activa insecticida poco soluble, especialmente, fipronilo, y

35 b) al menos un solubilizante polimérico que tiene la propiedad de que la sustancia activa termicida en una solución acuosa del solubilizante polimérico al 1 % en peso, a 25°C y 1,01325 bar tiene una solubilidad al menos 40 veces mayor que en las mismas condiciones en agua pura, y se selecciona del grupo de los solubilizantes A1 y B1 que se especificaron antes, en una proporción de peso (a : b) ≤ 1 se aplica en una forma acuosa de aplicación sobre o en el suelo que es aprovechado por las termitas.

En una modalidad preferida el suelo es el suelo que se encuentra debajo de un edificio o en un radio de 10 m alrededor de un edificio.

40 Para proteger a los edificios de las termitas, las normas legales de algunos países establecen la aplicación del termicida en trincheras de determinado ancho y profundidad. Las trincheras de 6 x 6 pulgadas (15,24 x 15,24 cm) de tamaño son habituales, como se indica, por ejemplo, en los EE.UU.

45 El aumento de la movilidad en el suelo generado por la invención de los ingredientes termicidas activos posibilita la aplicación del termicida en trincheras de menores dimensiones o directamente en el suelo. Opcionalmente, también se puede usar una solución de aplicación más concentrada a fin de reducir el volumen de agua usada. En otra modalidad particularmente preferida del método de acuerdo con la invención, éste se lleva a cabo para proteger a los edificios de las termitas, y se aplica el termicida, especialmente fipronilo, al suelo que habitan las termitas en una trinchera que tiene una profundidad de < 3 pulgadas (7,62 cm), preferentemente, en una trinchera que tiene una profundidad de 3 a 1 pulgada (7,62-2,54 cm). También se prefiere una forma de aplicación en la cual la

concentración del/de los ingrediente(s) termicida(s) activo(s) en la forma de aplicación acuosa es de al menos 1000 ppm, preferentemente, de al menos 1250 ppm.

- 5 En los métodos anteriores, se prefiere el uso de un insecticida poco soluble del grupo de fipronilo, piretroides, 4-cloro-2-(2-cloro-2-metilpropil)-5-[(6-yodo-3-piridinil)metoxi]-3(2H)-piridazinonas (CAS-RN: 120955-77-3), clorantraniliprol, clorfenapyr, clorpyrifos, ciantraniliprol, fenoxycarb, flufenoxurona, hydramethylnon, imidacloprid, indoxacarb, metaflumizona, pyriproxifeno y tebufenozida.

- 10 Los termicidas preferidos son fipronilo, aletrina, alfa-cypermctrina, betacyflutrina, bifentrina, bioaletrina, 4-cloro-2-(2-cloro-2-metilpropil)-5-[(6-yodo-3-piridinil)metoxi]-3(2H)-piridazinonas (CAS-RN: 120955-77-3), clorantraniliprol, clorfenapyr, clorpyrifos, cyantraniliprol, cyflutrina, cyhalotrina, cypermctrina, deltametrina, etofenprox, fenoxycarb, flufenoxurona, hydrametylnona, imidacloprid, indoxacarb, metaflumizona, permctrina, pyriproxifeno, tebufenozida y tralometrina. Se prefieren en particular fipronilo, alfa-cypermctrina, bifentrina, clorantraniliprol, clorfenapyr, cyflutrina, cypermctrina, cyantraniliprol, deltametrina, etofenprox, hydrametylnona, indoxacarb, metaflumizona y permctrina. Se prefieren muy en particular fipronilo, alfa-cypermctrina, clorantraniliprol, clorfenapyr, ciantraniliprol, deltametrina, hydrametylnona, indoxacarb y metaflumizona. Se prefiere principalmente fipronilo.

- 15 Los solubilizantes preferidos son los polímeros del grupo A (en especial, A1, A2 y/o A3), B1 y B3 y/o B5, con mayor preferencia, A (en especial, A1) y/o B1.

También se prefieren las combinaciones de las sustancias activas preferidas, particularmente preferidas, muy particularmente preferidas y especialmente preferidas con solubilizante(s) correspondiente (s).

- 20 Se prefiere el uso de sustancia activa, solubilizante polimérico y, opcionalmente, adyuvante como formulación. También preferentemente, se agrega solubilizante y, opcionalmente, adyuvante como mezcla en el tanque a la forma de aplicación acuosa.

Se prefieren en particular las combinaciones de fipronilo (a) con al menos un solubilizante (b) del (los) grupo(s) A1 y/o B1.

- 25 Preferentemente, los métodos de la invención son adecuados para controlar termitas (isópteros), preferentemente termitas del suelo, en especial, del género *Reticulitermes*, por ejemplo, las especies *R. flavipes*, *R. virginicus*, *R. hageni*, *R. hesperus*, *R. okanaganensis*, *R. mallei*, *R. fibialis*; *R. grassei*, *R. banyulensis*, *R. balkanensis* y *R. urbis*; el género *Coptotermes*, por ejemplo, las especies *C. testaceus*, *C. gestroi* y *C. formosanus*; el género *Heterotermes*, por ejemplo, las especies *H. aureus*, *H. tenuis*, *H. convexinotatus* y *H. cardini*; y las termitas de la madera seca, en especial, del género *Incisitermes*, en especial las especies *I. snyderi* e *I. minor*; y *Cryptotermes*, en especial, las especies *C. brevis* y *C. cavifrons*.

- 30 Las hormigas que se pueden controlar de acuerdo con la invención son, por ejemplo, de los géneros *Atta*, tales como *Atta cephalotes*, *Atta capigura*, *Atta cephalotes*, *Atta laevigata*, *Atta robusta*, *Atta sexdens*, *Atta texana*; *Crematogaster*; *Lasius*; *Monorium*, tal como *Monorium pharaonis*, *Solenopsis*, tal como *Solenopsis geminata*, *Solenopsis invicta*, *Solenopsis richteri*, *Solenopsis xyloni*; *Pogonomyrmex*, tal como *Pogonomyrmex barbatus*, *Pogonomyrmex californicus*; *Pheidole*, tal como *Pheidole megacephala*, *Dasymutilla*, tal como *Dasymutilla occidentalis*; *Camponotus*, tal como *Camponotus floridanus*; y *Linepithema*, tal como *Linepithema humile*.

- 35 Los nematodos de planta que se pueden controlar de acuerdo con la invención son, por ejemplo, *Anguinia* spp., *Aphelenchoides* spp., *Belonoaimus* spp., *Bursaphelenchus* spp., *Ditylenchus dipsaci*, *Globodera* spp., *Heliocotylenchus* spp., *Heteroa* spp., *Longidorus* spp., *meloidogyne* spp., *Pratilenchus* spp., *Radapholus similis*, *Rotilenchus* spp., *Trichodorus* spp., *Tilenchorhynchus* spp., *Tilenchulus* spp., *Tilenchulus semipenetrans* y *Xiphinema* spp.

Algunas de las formulaciones usadas de acuerdo con la invención se conocen y algunas son nuevas.

También es objeto de la invención una formulación (F1) que contiene:

- 45 a) uno o más sustancias activas del grupo de fipronilo, aletrina, alfa-cypermctrina, beta-cyflutrina, bifentrina, bioaletrina, 4-cloro-2-(2-cloro-2-metilpropil)-5-[(6-yodo-3- piridinil)metoxi]-3(2H)-piridazinona (CAS-RN: 120955-77-3), clorantraniliprol, clorfenapyr, clorpyrifos, cyantraniliprol, cyflutrina, cyhalotrina, cypermctrina, deltametrina, etofenprox, fenoxycarb, flufenoxurona, hydrametylnona, imidacloprid, indoxacarb, metaflumizona, permctrina, pyriproxifeno, tebufenozida y tralometrina, y

- 50 b) al menos un solubilizante polimérico del grupo A1 antes descrito que tiene la propiedad de que la sustancia activa termicida en solución acuosa del solubilizante polimérico al 1 % en peso, a 25°C y 1,01325 bar, tiene una solubilidad al menos 40 veces mayor que en las mismas condiciones en agua pura

en una relación en peso (a:b) de ≤ 1 .

Las sustancias activas (a) preferidas, particularmente preferidas, particularmente preferidas y especialmente preferidas se especifican respectivamente en los métodos de la invención.

Con mayor preferencia, la relación (en peso) entre sustancia(s) activa(s) y solubilizante(s) polimérico(s) es de 1:1 a 1:20, con mayor preferencia, de 1:1 a 1:10, con máxima preferencia, de 1:1 a 1:8.

5 En una modalidad de la invención, las formulaciones comprenden, además de sustancia(s) activa(s) y solubilizante(s), uno o más adyuvantes de los adyuvantes antes descritos de los grupos Z1-Z13. En otra forma de realización preferida, la formulación (F1) no comprende un adyuvante de los grupos Z1-Z13, preferentemente, Z1-Z12.

10 Preferentemente, la formulación (F1) es una formulación SL. Con igual preferencia, la formulación (F1) es una formulación WG, SC, ME, EW o una formulación DC.

También es objeto de la invención una formulación SL, SC, WG o DC, preferible una formulación SL o DC, principalmente una formulación SL (F2), que contiene

a) Fipronilo y

15 b) al menos un solubilizante polimérico del grupo A1 antes descrito que tiene la propiedad de que la sustancia activa termiicida en solución acuosa del solubilizante polimérico al 1 % en peso, a 25°C y 1,01325 bar, tiene una solubilidad al menos 40 veces mayor que en las mismas condiciones en agua pura

en una relación en peso (a:b) de ≤ 1 .

La relación (en peso) entre sustancia(s) activa(s) y solubilizante(s) es, preferentemente, de 1:1 a 1:20, con mayor preferencia, de 1:1 a 1:10, con máxima preferencia, de 1:1 a 1:8.

20 En una modalidad de la invención, la formulación (F2) comprende, además de sustancia(s) activa(s) y solubilizante(s), uno o más de los adyuvantes antes descritos de los grupos Z1-Z13. En otra forma de realización de la invención, la formulación SL (F2) no comprende ningún adyuvante de los grupos Z1-Z13, preferentemente, Z1-Z12.

También es objeto de la invención una formulación (F3), que contiene

25 a) uno o más sustancias activas del grupo de fipronilo, aletrina, alfa-cipermetrina, beta-ciflutrina, bifentrina, bioaletrina, 4-cloro-2-(2-cloro-2metilpropil)-5-[(6-yodo-3-piridinil)metoxi]-3(2H)-piridazinona (CAS-RN: 120955-77-3), clorantraniliprol, clorfenapir, clorpirifos, ciantraniliprol, ciflutrina, cihalotrina, cipermetrina, deltametrina, etofenprox, fenoxicarb, flufenoxurona, hidrametilnona, imidacloprid, indoxacarb, metaflumizona, permetrina, piriproxifeno, tebufenozida y tralometrina,

30 b) al menos un solubilizante polimérico del grupo A1 antes descrito que tiene la propiedad de que la sustancia activa termiicida en solución acuosa del solubilizante polimérico al 1 % en peso, a 25°C y 1,01325 bar, tiene una solubilidad al menos 40 veces mayor que en las mismas condiciones en agua pura

en una relación en peso (a:b) de ≤ 1 y

c) uno o más de los adyuvantes descritos antes de los grupos Z1-Z13, preferiblemente Z1-Z12.

35 Las sustancias activas (a) preferidas, particularmente preferidas, muy particularmente preferidas y especialmente preferidas son las que se especifican respectivamente en los métodos de la invención.

La relación (en peso) entre sustancia(s) activa(s) y solubilizante(s) polimérico(s) es, con mayor preferencia, de 1:1 a 1:20, con mayor preferencia, de 1:1 a 1:10, con máxima preferencia, de 1:1 a 1:8.

40 Se prefiere una formulación WG, SC, DC, SC, ME o EW en la cual las sustancia(s) activa(s) y solubilizante(s) se presentan en forma concentrada, que se diluye con agua para la aplicación; se prefiere un factor de dilución de 1:3000 a 1:10, especialmente, de 1:1000 a 1:50.

En una modalidad preferida de la invención, la formulación F3 comprende uno o más de los adyuvantes antes descritos de los grupos Z1, Z4 y/o Z13, en especial, Z1 y/o Z4.

45 Las formulaciones F1, F2, F3 de la invención son adecuadas preferentemente para usar en el proceso de acuerdo con la invención.

En la presente, se hace referencia explícitamente a los siguientes documentos, en especial, con respecto a la descripción de los solubilizantes, los cuales se toman como referencia de manera expresa: solicitud de patente europea EP 09159881.3 (= WO 2010/130599 A1) (A1), WO 99/27916 (B1), WO 2007/017452 (B1), WO 2008/064990 (B1), y WO 2008/064986 (D).

5 La invención se ilustra en detalle mediante los ejemplos, sin limitarla.

Ejemplos

Abreviaturas

AIBN: Azo-bi-(isobutironitrilo)

AMPS: ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico

10 DBTL: dilaurato de estaño de dibutilo

IP: Isopropanol

I PDI: Diisocianato de isoforona

IT: temperatura interna

LA: acrilato de laurilo

15 MA: anhídrido maleico

NaA: acrilato de sodio

PEGMEMA 475: metacrilato de monometiléter de polietilenglicol (M = 475 g/mol)

S: estireno

T: tiempo de alimentación

20 TBPPiv: perpivalato de t-butilo

TMP x 15.7 PO: producto de la reacción de trimetilolpropano con un exceso de óxido de propileno de 15,7 molar

VP: vinilpirrolidona

Materiales empleados

a) sustancias activas termicidas

25 Se usó fipronilo como formulación SC comercial, Termidor® (que comprende 96 g/l de Fipronilo, BASF SE), o como sustancia activa de grado técnico con una pureza de aproximadamente 90%.

b) Solubilizantes

Solubilizantes del grupo B1:

Denominación	Composición [% en peso]			
	VP	LA	NaA	AMPS
S1	90	10	-	-
S2	80	20	-	-
S3	70	30	-	-
S4	78	20	2	-
S5	70	20	10	-
S6	76	20	2	2

30 Solubilizantes del grupo D:

S7: MA/S (50:50 % molar), donde 50% de las unidades de MA están esterificadas con un alcoxilato de alcohol graso de C₁₃.

Solubilizantes del grupo A (A1):

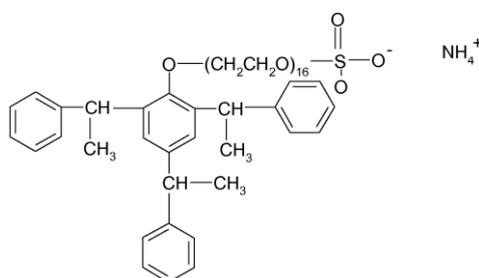
Solubilizante S8 (policarbonato hiperramificado a base de carbonato de dietilo y el producto de reacción de trimetilolpropano con un exceso molar de 15,7 de óxido de propileno, funcionalizado con cadenas PEG (100% de grado de funcionalización)).

- 5 Solubilizante S9 (policarbonato hiperramificado a base de carbonato de dietilo y el producto de reacción de trimetilolpropano con un exceso molar de 15,7 de óxido de propileno, funcionalizado con un copolímero de PVP-co-acrilato de laurilo-coPEGMEMA tipo peine (50% de grado de funcionalización)).

- 10 Solubilizante S10 (núcleo de policarbonato hiperramificado a base de carbonato de dietilo y el producto de reacción de trimetilolpropano con un exceso molar de 15,7 de óxido de propileno, funcionalizado con un copolímero en bloque de PEG-b-policaprolactona (100% de grado de funcionalización)).

c) Adyuvantes

Soprofor 4D384:



Break Tru®S 240 (Evonik.): tensioactivo no iónico a base de poliéteres de polisiloxano modificados.

15 Ejemplos de síntesis para solubilizantes

Ejemplo 1 Solubilizante S1 (copolímero de N-vinilpirrolidona/acrilato de laurilo [90/10 % en peso])

- 20 La carga inicial (350 g de isopropanol, 10 g de N-vinilpirrolidona) se roció con nitrógeno y se calentó a la temperatura interna del reactor de 80°C. A continuación, se comenzó la adición de los afluentes 1-3. Se agregó el afluente 1 (400 g de isopropanol, 40 g de acrilato de laurilo) en 5,5 horas, el afluente 2 (300 g de isopropanol, 350 g de N-vinilpirrolidona) en 6 horas y el afluente 3 (19 g de ϵ -perpivalato de butilo al 75%, 100 g de isopropanol) en 6,5 horas. Se polimerizó adicionalmente la mezcla durante otras 2 horas. A continuación, se destiló el isopropanol, y la mezcla de reacción se sometió a destilación por vapor de agua. Luego de la destilación, la solución polimérica se diluyó con 200 g de agua.

Se obtuvo un polímero con un valor K de 14 y una masa molar M_n de 4400 g/mol y M_w de 7600 g/mol.

- 25 Los solubilizantes S2 y S3 se prepararon correspondientemente:

S2: 80 g de acrilato de laurilo y el afluente 2 con 310 g de N-vinilpirrolidona

$M_n = 2500$ g/mol y $M_w = 5000$ g/mol, valor K = 12

S3: 120 g de acrilato de laurilo y afluente 2 con 270 g de N-vinilpirrolidona

$M_n = 1300$ g/mol y $M_w = 2900$ g/mol, valor K = 7

30 Ejemplo 2 Solubilizante S4 (copolímero de VP/LA/acrilato de sodio [78/20/2])

- 35 La carga inicial (19,13 g de afluente 1) se roció con nitrógeno y se calentó a la temperatura interna del reactor de 80°C. A continuación, se comenzó la adición del afluente 1-4. El afluente 1 (400 g de isopropanol, 80 g de acrilato de laurilo) se agregó en 5,5 horas, el afluente 2 (300 g de isopropanol, 312 g de VP) y el afluente 3 (50 g de H₂O, 21 g de una solución de acrilato de sodio al 37,5% en peso) en 6 horas, y el afluente 4 (100 g de isopropanol, 19 g de perpivalato de t-butilo) en 6,5 horas. Luego se polimerizó adicionalmente la mezcla durante 2 horas. Se destiló el isopropanol, y la mezcla de reacción se sometió a destilación por vapor. Luego de la destilación, la solución polimérica se diluyó con 200 g de agua.

Se obtuvo un polímero con un valor K de 12 y un peso molar $M_n = 2300$ g/mol.

El solubilizante S5 se preparó correspondientemente:

S5 Copolímero (VP/LA/NaA [70/20/10])

De forma análoga al ejemplo 2, con 280 g de VP y 105 g de una solución de acrilato de sodio al 37,5% en peso, se obtuvo un polímero con un valor K de 12 y un peso molar $M_n = 2100$ g/mol

5 Ejemplo 3 Solubilizante S6 (VP/LA/AMPS-Na/NaA 76:20:2:2)

La carga inicial (250 g de isopropanol, 25 g de N-vinilpirrolidona, 25 g de acrilato de laurilo) se roció con nitrógeno y se calentó a una temperatura interna del reactor de 75°C. Luego se agregaron el afluente 1 (350 g de isopropanol, 165 g de N-vinilpirrolidona, 25 g de acrilato de laurilo), el afluente 2 (222 g de agua, 28 g de sal de sodio AMPS, pH7) y el afluente 3 (27 g de agua, 13 g de acrilato de sodio) en 3 horas. El afluente 4 (47,5 g de agua, 2,5 g de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) [WAKO® V 50, Wako Chemicals]) se agregó en 4,5 horas. Luego de polimerización continua durante 1 hora, se agregó el afluente 5 (10 g de agua, 0,65 g de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) [WAKO® V 50]), y se continuó la polimerización durante 2 horas. Se destiló el isopropanol, y la mezcla de reacción se sometió a destilación por vapor.

Se obtuvo un polímero con un valor K de 22 y un peso molar M_n de 9700 g/mol y M_w de 31 300 g/mol.

15 Ejemplo 4 Solubilizante S7 (copolímero de anhídrido maleico/estireno (50/50) parcialmente esterificado con alcoxilato de alcohol graso de C₁₃)

La carga inicial (100 g de copolímero MA/S [SMA® 100 F, Sartomer], 575 g de alcoxilato de alcohol graso de C13 se roció con nitrógeno y se calentó a la temperatura interna del reactor de 150°C. La mezcla de reacción luego se agitó a esta temperatura durante 4 horas.

20 Se obtuvo un polímero con un valor K de 12 y un peso molar $M_n = 2300$ g/mol.

Ejemplo 5: Solubilizante S8 (Policarbonato hiperramificado a base de carbonato de dietilo y el producto de reacción de trimetilolpropano con exceso molar de 15,7 de óxido de propileno, funcionalizado con cadenas de PEG (grado de funcionalización 100%)).

5.1 Núcleo de policarbonato hiperramificado con grupos terminales hidroxilo

25 Se cargaron inicialmente 2298 g de TMP x 15,7 PO, 284 g de carbonato de dietilo y 2 g de catalizador DBTL, y se calentaron hasta alcanzar la ebullición. La mezcla de reacción en ebullición se agitó (aproximadamente 14 horas) hasta que la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción disminuyó como resultado de enfriar por evaporación el etanol liberado a una temperatura constante de aproximadamente 143°C. Luego se reemplazó el condensador de reflujo por un aparato de destilación, y se destiló el etanol que se formó en la reacción, durante lo cual la temperatura de la mezcla de reacción se aumentó a 230°C. Se recolectó el etanol en un recipiente enfriado con fondo redondo y se pesó; de este modo, la conversión se determinó como un porcentaje con respecto a la posible conversión total teórica. Luego de lograr una conversión del 89%, se hizo pasar nitrógeno seco a través de la mezcla de reacción a una temperatura de 160°C durante 1 hora, a fin de retirar las cantidades residuales de monómeros aun presentes. A continuación, se enfrió la mezcla a temperatura ambiente.

35 El polímero que se formó ($M_n = 2400$ g/mol; $M_w = 4600$ g/mol; índice OH: 87 mg KOH/g de polímero) se obtuvo como un líquido amarillo, muy viscoso e hidrosoluble.

5.2 Núcleo de policarbonato hiperramificado, funcionalizado con cadenas PEG (100% de grado de funcionalización)

40 5.2.1 Se cargaron inicialmente 123,5 g de monometiléter de polietilenglicol ($M_n = 500$ g/mol) y se retiraron los residuos de agua a 80°C al vacío. Luego de enfriar a temperatura ambiente, la mezcla se colocó bajo nitrógeno, y se disolvió el polímero en 123,5 g de acetato de butilo. Luego se agregaron 50,0 g de diisocianato de isoforona, y se calentó la mezcla a 50°C. La adición de 19 mg neodecanoato de zinc disuelto en 1 ml de acetato de butilo inició la reacción que se llevó a cabo a 50°C durante 3,5 horas hasta alcanzar un contenido de NCO de 2,87%. Posteriormente, se terminó la reacción enfriando a -20°C. El producto de reacción se usó sin más procesamiento, directamente, en la etapa 5.2.2.

45 5.2.2 Se cargaron inicialmente 30,1 g de núcleo de policarbonato hiperramificado hidrófugo de la etapa 5.1 y se mezclaron bajo nitrógeno con 71,0 g de la mezcla de reacción 5.2.1. Luego se calentó la mezcla a 80°C, y se inició la reacción mediante la adición de 7 mg de DBTL disuelto en 1 ml de acetato de butilo. Luego de la conversión completa de todos los grupos NCO (0% de contenido de NCO), se enfrió la mezcla, y se retiró el solvente al vacío. Finalmente, se obtuvo el solubilizante S8 ($M_n=5070$ g/mol) como un líquido amarillo, muy viscoso y completamente hidrosoluble.

50

Ejemplo 6: Solubilizante S9 (Policarbonato hiperramificado a base de carbonato de dietilo y el producto de reacción de trimetilolpropano con un exceso molar de 15,7 de óxido de propileno, funcionalizado con un copolímero de PVP-co-acrilato de Plaurilo-coPEGMEMA tipo peine (50% de grado de funcionalización))

6.1 Núcleo de policarbonato hiperramificado con grupos terminales hidroxilo

- 5 Se hicieron reaccionar 1149 g del alcohol trifuncional TMP x 15,7 PO, 144 g de carbonato de dietilo y 1 g de catalizador DBTL como en el ejemplo de síntesis 5.1. El polímero que se formó ($M_n = 4200$ g/mol; $M_w = 14500$ g/mol; índice OH: 85 mg KOH/g de polímero) se obtuvo como un líquido amarillo, muy viscoso e hidrosoluble.

6.2 Núcleo de policarbonato hiperramificado, funcionalizado con un copolímero de PVP-co-acrilato de Plaurilo-co-PEGMEMA tipo peine (50% de grado de funcionalización)

- 10 6.2.1 Se cargaron inicialmente 100,0 g de THF bajo nitrógeno y luego se calentaron bajo reflujo. En 3 horas, una mezcla de 1 de 155,9 g de acrilato de laurilo, 144,2 g de N-vinilpirrolidona y 163,3 g de PEGMEMA 475, disueltos en 200,0 g de THF, y simultáneamente, en 4 horas, una mezcla 2 de 8,8 g de AIBN y 27,8 g de mercaptoetanol, disueltos en 200,0 g de THF, se agregaron lentamente a la mezcla con la ayuda de dos bombas dosificadoras. Cuando se terminó de agregar la mezcla 2, se calentó la mezcla de reacción bajo reflujo durante otras 18 horas. El control posterior de los monómeros residuales por medio de GC dio lugar a un contenido de acrilato de laurilo de <1 %; la mezcla se enfrió y el producto ($M_n = 1000$ g/mol) se usó directamente en la etapa 2.

- 20 6.2.2 Se cargaron inicialmente 278,4 g de la mezcla de reacción 6.2.1 y se retiró el solvente THF al vacío. Luego de enfriar a temperatura ambiente, la mezcla se colocó bajo nitrógeno, y se disolvió el residuo en 140,0 g de acetato de butilo. Luego se agregaron 20,0 g de diisocianato de isoforona, y se calentó la mezcla a 50°C. La adición de 21 mg de neodecanoato de zinc disuelto en 1 ml de acetato de butilo inició la reacción que se llevó a cabo a 60°C durante el transcurso de 6 horas y a temperatura ambiente durante un total de 16 horas hasta alcanzar un contenido de NCO de 1,16%. Se terminó la reacción enfriando a -20DC. El producto de reacción se usó directamente en la etapa 3 sin procesamiento adicional.

- 25 6.2.3 Se cargaron inicialmente 6,0 g de un núcleo de policarbonato hiperramificado hidrófugo 6.1 y se disolvieron en 6,0 g de acetato de butilo bajo nitrógeno. La mezcla luego se mezcló con 19,2 g de mezcla de reacción 6.2.2 y se calentó a 80°C; la reacción se inició mediante la adición de 13 mg de OBTL disueltos en 1 ml de acetato de butilo. Luego de completarse la conversión de todos los grupos NCO (contenido de NCO de 0%), se enfrió la mezcla y se retiró el solvente al vacío. Finalmente, se obtuvo el solubilizante S9 ($M_n=8110$ g/mol) como un líquido amarillo, muy viscoso y completamente hidrosoluble.

- 30 **Ejemplo 7: Solubilizante S10 (núcleo de policarbonato hiperramificado a base de carbonato de dietilo y el producto de reacción de trimetilolpropano con un exceso molar de 15,7 de óxido de propileno, funcionalizado con un copolímero en bloque de PEG-b-policaprolactona (100% de grado de funcionalización)).**

7.1 Núcleo de policarbonato hiperramificado con grupos terminales hidroxilo

- 35 1149 g del alcohol trifuncional TMP x 15,7 PO, 144 g de carbonato de dietilo y 1 g de catalizador DBTL reaccionaron tal como en el ejemplo de síntesis 2. El polímero formado ($M_n = 4200$ g/mol; $M_w = 14 500$ g/mol; índice OH: 85 mg KOH/g de polímero) se obtuvo como un líquido amarillo, muy viscoso e hidrosoluble.

7.2 Núcleo de policarbonato hiperramificado, funcionalizado con copolímero en bloque de PEG-b-policaprolactona (100% de grado de funcionalización)

- 40 7.2.1 Se cargaron inicialmente 150,0 g de monometiléter de polietilenglicol ($M_n = 500$ g/mol) y se retiraron los residuos de agua a 90°C al vacío. Luego de enfriar a temperatura ambiente, la mezcla se colocó bajo nitrógeno, y el polímero se mezcló con 205,0 g de ϵ -caprolactona. Se calentó la mezcla a 90°C, y se inició la polimerización por apertura de anillo de la caprolactona adicionando 355 mg de tris(2-etilhexanoato) de estaño de butilo. Se calentó la mezcla a 90°C durante otras 18 horas y, luego de que la reacción finalizó, se enfrió a temperatura ambiente. El copolímero en bloque terminado en OH que se obtuvo de este modo ($M_n = 1180$ g/mol) se usó directamente en la etapa 2 sin purificación adicional.

- 50 7.2.2 Se cargaron inicialmente 200,0 g de copolímero en bloque 7.2.1, se colocaron bajo nitrógeno y se mezclaron con 34,1 g de diisocianato de isoforona. Se calentó la mezcla a 50°C. La adición de 30 mg de neodecanoato de zinc disuelto en 1 ml de acetato de butilo inició la reacción que se llevó a cabo a 50°C durante el transcurso de 4 horas hasta alcanzar un contenido de NCO de 2,23%. Posteriormente, se terminó la reacción enfriando a -20°C. El producto de reacción se usó directamente en la etapa 7.2.3 sin procesamiento adicional.

7.2.3 Se cargaron inicialmente 7,0 g del núcleo de policarbonato hiperramificado hidrófugo 7.1 y se disolvieron en 10,0 g de acetato de butilo bajo nitrógeno. La mezcla luego se mezcló con 20,0 g de mezcla de reacción 7.2.2 y se

calentó a 80°C; la reacción se inició mediante la adición de 27 mg de DBTL disueltos en 1 ml de acetato de butilo. Luego de completarse la conversión de todos los grupos NCO (contenido de NCO de 0%), se enfrió la mezcla y se retiró el solvente al vacío. Finalmente, se obtuvo el solubilizante S10 ($M_n=13190$ g/mol) como un líquido amarillo, muy viscoso y completamente hidrosoluble.

5 Ejemplos de aplicación

Ejemplo 8 Solubilización de fipronilo (sustancia activa de grado técnico, 89,8% de pureza) con adyuvantes y solubilizantes comerciales usados de acuerdo con la invención

<i>Adyuvante</i>	<i>Concentración de adyuvante en %</i>	<i>Fipronilo solubilidad en ppm</i>
sin	0	2,2
Soprophor 4D384	1,0	5,9
GK 2303/012	1,0	11
Break Thru S 240	1,0	10
Triton X-100	1,0	13
Silwet L77	1,0	52,3
Wettol LF 700	1,0	10
Lutensol ON 70	1,0	63,2
Rhodapex CD-128	1,0	11,3
Plurafac LF 901	1,0	78,3
<i>Solubilizante</i>	<i>Concentración de solubilisador in %</i>	<i>Fipronilo solubilidad en ppm</i>
S5		
VP: acrilato de laurilo:acrilato de Na 70:20:10 (% en peso)	1,0	156,8
S4		
VP : acrilato de laurilo:acrilato de Na 78:20:2 (% en peso)	1,0	189,2
S1 VP : acrilato de laurilo 90 :10 (% en peso)	1,0	119,6
S2 VP : acrilato de laurilo 80 :20 (% en peso)	1,0	197,7
S3 VP : acrilato de laurilo 70 :30 (% en peso)	1,0	189,4
S7 MSA/estireno/Plurafac LF 401	1,0	143,2
S6 VP/LA/AMPS-Na/acrilato de Na 76:20:2:2 (% en peso)	1,0	115,8
S9	1,0	179

- 10 La concentración de fipronilo se determinó por medio de espectroscopía UV a 278 nm; para ello, primero se determinó solamente la absorción del polímero (1 % en peso en agua). Luego, se agregó un exceso de fipronilo, y se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante la noche. Se analizó la solución centrifugada nuevamente a 278 nm en el instrumento UV. Luego de restar el espectro de solubilizante correspondiente y de comparar por medio de una curva de calibración de fipronilo producida con anterioridad, fue posible determinar la concentración de fipronilo disuelto.

Montaje experimental

Con la ayuda de un vibrador, una columna de vidrio compuesta por 6 segmentos con una longitud de 27,5 cm, un diámetro de 5 cm y una superficie (sección transversal) de 19,6 cm², se llenó con suelo (LUFA 2,3 (lodo arenoso) [USDA], pH 7,2, secado con aire, 1 % de TOC, densidad de 1,24 g/cm³, máx. WHC 28,9 g/100 g).

- 20 Se aplicaron formulaciones de la invención y comparativas a esta columna (60 ml, que comprendía 37,5 mg de fipronilo (625 ppm) y opcionalmente cantidades correspondientes de solubilizante). Luego de la aplicación, se aplicaron 40 ml adicionales de agua.

Se usó HPLC-MSD para medir qué % de la cantidad de fipronilo aplicada originalmente (625 ppm, 37,5 mg) había en los segmentos de la columna (0-2,5 cm, 2,5-7,5 cm, 7,5-12,5 cm, 12,5-17,5 cm y 17,5-22,5 cm).

- 25 La movilidad del suelo con respecto al producto comercial Termidor SC se calculó con el siguiente método:

ES 2 553 736 T3

Movilidad del suelo=

5 (contenido de fipronilo [%] en el segmento 1) X 2,5 + (contenido de fipronilo [%] en el segmento 2) X 7,5 + (contenido de fipronilo [%] en el segmento 3) X 12,5 + ... + (contenido de fipronilo [%] en el segmento 6) X 27,5 / (contenido de fipronilo [%] en el segmento 1 Termidor SC) X 2,5 + (contenido de fipronilo [%] en el segmento 2 Termidor SC) X 7,5 + (contenido de fipronilo [%] en el segmento 3 Termidor SC) X 12,5 + + (contenido de fipronilo [%] en el segmento 6 Termidor SC) x 27,5)

Formulaciones de mezcla en el tanque (tabla 1)

10 Se agregó una cantidad correspondiente de fipronilo (como Termidor® SC) a una solución acuosa de polímero opcionalmente con adyuvantes, de manera que la concentración de fipronilo fue de 625 ppm. Se aplicaron 60 ml de cada solución obtenida a la columna descrita.

Se calculó la movilidad en el suelo de la manera antes descrita; la referencia usada fue nuevamente Termidor SC:

Tabla 1 Experimentos con mezcla de tanque

Ej. No.	Concentración de polímero	Fipronil (625 ppm) y	Adyuvante	Conc.	Profundidad de suelo (cm)	Movilidad rel. al Termidor SC						
V1	-	Solubilizante	-	Conc.	0-2,5	2,5-7,5	7,5-12,5	12,5-17,5	17,5-22,5	22,5-27,5		
V2	300 ppm	S1	-		83	17	0	0	0	0	100	
9	625p pm	S3	-		94	5	1	0	0	0	84	
10	625p pm	S8	-		65	30	5	0	0	0	133	
11	625p pm	S2	-		72	25	3	0	0	0	120	
12	0,19 %	S8	Soprophor 4D 384	0,062 %	66	27	6	1	0	0	136	
13	0,50%	S2	-		37	41	18	4	0	0	125*	
14	1,00%	S2	-		53	40	7	0	0	0	154	
15	3,00%	S2	-		38	53	9	0	0	0	179	
16	1,00%	S2	Soprophor 4D 384	0,50%	24	47	25	2	1	1	240	
17	1,00%	S2	Soprophor 4D 384	1%	33	46	17	3	1	0,4	215	
18	1,00%	S2	Break Thru S240	2%	49	33	11	7	1	0,4	197	
19	1,00%	S2	Soprophor 4D 384 y Break Thru S240	1,0% + 1,0%	30	44	20	4	1	0,9	229	
V3	-	-	Soprophor 4D384	625ppm	63	25	7	4	1	0	156	
V4	-	-	Soprophor 4D384	0,2%	80	20	0	0	0	0	104	
V5	-	-	Soprophor 4D384	0,5%	77	23	0	0	0	0	108	
V6	-	-	Soprophor 4D 384 y Break Thru S240	1,5+1,5 %	73	24	3	0	0	0	119	
V7	-	-	Break Thru S240	3	33	45	19	3	0	0	210	
20	3	S2	Soprophor 4D384	0,5	43	44	11	2	0	0	181	
21	3	S2	Soprophor 4D384	2	39	42	16	3	0	0	197	
22	3	S2	Soprophor 4D384	3	17	42	23	16	2	0	287	
23	0,5	S2	Soprophor 4D384	3	17	33	27	19	3	1	313	
24	0,5	S2	Soprophor 4D384	3	25	51	15	7	2	0	237	
* estándar diferente												

Tabla 1a Experimentos con mezcla de tanque (Fipronil 1250 ppm)

		Fipronil (625 ppm) y				Profundidad de suelo (cm)	Movilidad rel. al Termidor SC					
Ej. No.	Concentración de polímero	Solubilizante	Ayudante	Conc.		0-2,5	2,5-7,5	7,5-12,5	12,5-17,5	17,5-22,5	22,5-27,5	
25	0,19 %	S8	Soprophor 4D 384	0,062		22	40	28	10	0	0	159*
* estándar diferente												

Tabla 2 Ejemplos 25-35 Estudios de movilidad en el suelo de los concentrados de formulación

Ej. No.	% de hallazgo en segmentos entre ... cm											Movilidad rel. %	Contenido de sustancia activa (Fipronil)	Composición de la formulación (sin sustancia activa)	
	0-2,5	2,5-7,5	7,5-12,5	12,5-17,5	17,5-22,5	22,5-27,5		Profundidad de suelo (cm)							
V8	34	51	15	0	0	0							96 g/l	Soprophor BSU 200 g/L + Soprophor 4D 384 300 g/L + DMSO 300 g/l + y - Butirolactona ad 1l (Sistema sin solubilizante) tipo DC	
25	29	47	23	1	0	0		194					50 g/l	S2 200g/L + Soprophor 4D384 300 g/L + DMSO 300 g/l + y -Butirolactona ad 1l tipo DC	
26	18	40	35	6	0	0		216					50 g/l	S8 200g/L + Soprophor 4D384 300 g/L + DMSO 300 g/l + y -Butirolactona ad 1l tipo SL	
27	13	37	41	9	0	0		263					50 g/l	S8 400 g/L + Soprophor 4D384 200 g/L + DMSO 250 g/L + y -Butirolactona ad 1l tipo SL	
28	20	49	30	0,26	0	0		290					96 g/l	S8 400 g/L + Soprophor 4D384 200 g/L + DMSO 250 g/L + y -Butirolactona ad 1l tipo DC	
29	22	55	24	0	0	0		236					96 g/l	S8 400g/L + Soprophor 4D384 300 g/L + DMSO 200 g/L + y -Butirolactona ad 1l tipo DC	
								227							

Ej. No.	% de hallazgo en segmentos entre ... cm							Movilidad rel. %	Contenido de sustancia activa (Fipronil)	Composición de la formulación (sin sustancia activa)
	14	38	38	10	0	0	0			
30	14	38	38	10	0	0	287	50 g/l	S9 400 g/L + Soprophor 4D384 300 g/L + DMSO 200 g/L + γ -Butirolactona ad 1l tipo SL	
31	19	40	39	2	0	0	258	96 g/l	S9 400g/L + Soprophor 4D384 300 g/L + DMSO 200 g/L + γ -Butirolactona ad 1 l tipo DC	
32	20	43	35	1	0	0	245	96 g/l	S9 200 g/L + Soprophor 4D384 300 g/L + DMSO 300 g/L + γ -Butirolactona ad 1l tipo DC	
33	20	43	36	1	0	0	249	96 g/l	S9 300 g/L + Soprophor 4D384 300 g/L + DMSO 250 g/L + γ -Butirolactona ad 1l tipo DC	
34	61	33	6	1	0	0	146	96g/L	S8 200 g/L + Soprophor 4D384 0 g/L + DMSO 250 g/L + γ -Butirolactona ad 1l tipo DC	
35	47	41	9	3	0	0	175	96g/L	S8 400 g/L + Soprophor 4D384 0 g/L + DMSO 250 g/L + γ -Butirolactona ad 1l tipo SL	
V9	66	34	10	0	0	0	161	96g/L	Soprophor 4D384 400 g/L + DMSO 250 g/L + γ -Butirolactona ad 1l tipo DC	
36	14	40	31	15	0	0	176*	96 g/l	S8 250 g/l + Soprophor 4D 384 60 g/l tipo SC	
37	12	37	32	14	0	0	182*	96 g/l	S8 220 g/l +Soprophor 4D 384 80 g/l tipo SC	

* estándar diferente

Tabla 2a Ejemplos 38, 39 Estudios de movilidad en el suelo de concentrados de formulación (con 1250 ppm de fipronilo)

Ej. No.	% de hallazgo en segmentos entre ... cm						Movilidad rel. %	Contenido de sustancia activa (Fipronil)	Composición de la formulación (sin sustancia activa)
	0-2,5	2,5-7,5	7,5-12,5	12,5-17,5	17,5-22,5	22,5-27,5			
38	10	29	32	27	2	0	208*	96 g/l	S8 250 g/l + Soprophor 4D 384 60 g/l tipo SC
39	10	28	31	30	1	0	211*	96 g/l	S8 220 g/l + Soprophor 4D 384 80 g/l tipo SC
* estándar diferente									

Tabla 3 Ejemplos 40-42 Estudios de movilidad en el suelo de concentrados de formulación SC con suelos Li10 (arcilla 6%, lodo 13 %, arena 81 %, org. C 0,9 %, pH 5.9

Ej. No.	% de hallazgo en segmentos entre ... cm								Movilidad rel. %	Contenido de sustancia activa (Fipronil)	Composición de la formulación (sin sustancia activa)
	0-2,5	2,5-7,5	7,5-12,5	12,5-17,5	17,5-22,5	22,5-27,5	27,5-32,5	32,5-37,5			
40	3	11	18	21	26	20			161	96 g/l	Formulación SC
41	4	12	15	20	28	22			163	96 g/l	Formulación SC
42	4	11	17	22	23	23			162	96 g/l	Formulación SC
V10	17	31	23	15	9	5			103	96 g/l	Termidor SC
V11	16	35	23	15	8	3			98	96 g/l	Termidor SC
V12	16	35	22	15	8	5			100*	96 g/l	Termidor SC
* estándar											

Los ejemplos demuestran que la adición de los solubilizantes de la invención, en especial, en concentraciones superiores a las de la sustancia activa, causa un aumento considerable de la movilidad en el suelo, la cual se puede mejorar adicionalmente con adyuvantes. La mejor movilidad en el suelo ocurre tanto en sistemas de mezcla en el tanque (Ej. 9-24) como en las formulaciones listas para usar (Ej. 25-35) que comprenden un solubilizante polimérico de la invención.

5

REIVINDICACIONES

1. Uso de un solubilizante polimérico para incrementar la movilidad en el suelo de un insecticida de baja solubilidad, en el cual el solubilizante polimérico tiene la capacidad de que la sustancia activa insecticida en una solución acuosa del polímero solubilizante al 1% en peso, 25°C y 1,01325 bar, tiene una solubilidad al menos 40 veces superior que en iguales condiciones en agua pura, en cuyo caso la proporción en peso entre sustancia activa y solubilizante es ≤ 1 y el solubilizante se selecciona de los grupos A1, B1 y D:
- 5 A1. Policarbonatos hiperramificados, en los cuales el policarbonato hiperramificado está unido con al menos un polímero lineal o con forma de peine y/o al menos una unidad de C₁-C₂₄ que contiene un grupo ácido, un grupo amino o al menos 2 grupos hidroxilo;
- 10 B1. Copolímeros de vinilolactama que pueden obtenerse de
- B1-1. 60-99 % en peso (respecto de la totalidad del polímero) de 1-vinilo-2-lactama de 5-7 miembros y
- B1-2. 1 hasta 40 % en peso de al menos un monómero seleccionado del grupo de los
- B1-21 ésteres de alquilo de C₈-C₃₀ de ácidos carboxílicos de C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados,
- 15 B1-22 amidas N-alquilo- o N,N-dialquilo-sustituidas del ácido acrílico o del ácido metacrílico con residuos de alquilo de C₈ a C₃₀,
- B1-23 ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos de C₈-C₃₀ alifáticos, no ramificados,
- B1-24 de los éteres de vinilo-alquilo de C₈-C₃₀,
- en cuyo caso los porcentajes en peso de los componentes individuales suman 100 % en peso;
- 20 D. Copolímeros a base de mono- y diésteres de dicarboxilo etilénicamente insaturados, que pueden obtenerse a partir de
- D1 al menos un monómero del grupo de las olefinas, éteres de vinilo y estireno y
- D2 al menos un monómero del grupo de los mono- y diésteres de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, en cuyo caso el grupo alcohol de los ésteres tiene 1 estructura de la fórmula (V),
- $$-(R^{10}-O)_n-(R^{11}-O)_p-R^{12} \text{ (V)}$$
- 25 en cuyo caso los símbolos e índices tienen el siguiente significado:
- R¹⁰ es 1,2-propileno o 2,3-propileno;
- R¹¹ es etileno;
- R¹² es H, alquilo de C₁-C₄₀, no ramificado o ramificado, fenilo, fenilo sustituido con alquilo de C₁-C₂₀, bencilo, bencilo sustituido con alquilo de C₁-C₂₀;
- 30 n es un número entero de 0 hasta 140 y
- p es un número entero de 0 hasta 100,
- en cuyo caso la suma de n y p es al menos de 1.
2. Uso según la reivindicación 1, en el cual el insecticida se selecciona del grupo de fipronilo, aletrina, alfa-cipermetrina, beta-ciflutrina, bifentrina, bioaletrina, 4-cloro-2-(2-cloro-2metilpropil)-5-[(6-yodo-3-piridinil)metoxi]-3(2H)-piridazinona (CAS-RN: 120955-77-3), clorantraniliprol, clorfenapir, clorpirifos, ciantraniliprol, ciflutrina, cihalotrina, cipermetrina, deltametrina, etofenprox, fenoxicarb, flufenoxurona, hidrametilnona, imidacloprid, indoxacarb, metaflumizona, permetrina, piriproxifeno, tebufenozida y tralometrina.
- 35 3. Uso según la reivindicación 2, en el cual el insecticida es fipronilo.
4. Uso según una de las reivindicaciones 1 hasta 3, en el cual el solubilizante se selecciona del grupo A1.
- 40 5. Uso según una de las reivindicaciones 1 hasta 3, en el cual el solubilizante se selecciona del grupo B1.
6. Uso según una de las reivindicaciones 1 hasta 3, en el cual el solubilizante se selecciona del grupo D.

7. Uso según una de las reivindicaciones 1 hasta 6, en el cual se emplea una mezcla de dos o más solubilizantes poliméricos.
8. Uso según una de las reivindicaciones 1 hasta 7, en el cual la proporción en peso entre sustancia(s) activa(s) y solubilizante(s) es de 1:1 hasta 1:200.
- 5 9. Uso según una de las reivindicaciones 1 hasta 8, en el cual además de insecticida (a) y solubilizante(s) (b) se emplea uno o más adyuvantes (c) de los grupos:
- Z1 fosfatos étersulfatos de tristirilalquilo, como 2,4,6-tris[1-(fenil)etil]fenil-omega-hidroxi-poli(oxietilen)sulfato
- Z2 surfactantes no iónicos a base de etoxilado de perfluoroalquilo
- 10 Z3 una mezcla de 83% de aceite de petróleo altamente refinado a base de parafina y 17% de alquilarilpolioxietilenglicoles;
- Z4 poliéteres o tri- y polisiloxanos órgano-modificados, tales como poliéteres de polisiloxano modificados
- Z5 una mezcla de surfactantes no iónicos de alquilo xipolietileno xietanoles de la fórmula
- $\text{CH}_3\text{CH}[(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3][\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}]$ con $n = 9-15$ y $m = 3-40$;
- 15 Z6 una mezcla surfactante de silicona de 100% de 2-(3-hidroxipropil)heptametiltrisiloxano, acetato etoxilado, acetato monoalílico de aliloxipolietilenglicol y diacetato de polietilenglicol;
- Z7 un surfactante no iónico, biodegradable, que forma poca espuma, que contiene éter de alquilo-polioxietileno primario, ácidos grasos libres y adyuvantes;
- Z8 una mezcla surfactante no iónica de etoxilados de ácido graso y alcohol a base de granos de soja;
- Z9 una mezcla surfactante aniónica que contiene 58% de sulfato de amonio éter de n-alcohol;
- 20 Z10 una mezcla surfactante aniónica que contiene 58% de sulfato de amonio éter de nonilfenol;
- Z11 una mezcla de polidimetilsiloxano modificado con poli(óxido de alquileno) y surfactantes no iónicos;
- Z12 1 detergente no iónico de 100% de polioxietilen-(10)-iso-octilciclohexil-éter y/o
- Z13 alcoholes grasos y/o ácidos grasos etoxilados, que pueden estar respectivamente eterificados, sulfonados o fosfonados.
- 25 10. Uso según una de las reivindicaciones 1 hasta 8, en el cual no se emplea adyuvante de acuerdo con la reivindicación 9.
11. Método para mejorar la movilidad en el suelo de insecticidas de baja solubilidad, en el cual sobre el suelo a tratar se aplica una combinación de insecticida y un solubilizante polimérico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 en una forma acuosa de aplicación.
- 30 12. Método para controlar plagas de invertebrados, que habitan en el suelo, en el cual se aplica
- a) al menos una sustancia activa insecticida de baja solubilidad y
- b) al menos un solubilizante polimérico el cual tiene la propiedad de que la sustancia activa termicida en una solución acuosa del solubilizante polimérico al 1% en peso, a 25°C y 1,01325 bar, tiene una solubilidad al menos 40 veces superior que en iguales condiciones en agua pura, y se selecciona del grupo de los solubilizantes A1 y B1 de
- 35 acuerdo con la reivindicación 1,
- en una proporción en peso (a:b) ≤ 1 se aplica sobre o en el suelo habitado por las plagas, en una aplicación acuosa.
13. Método de acuerdo con la reivindicación 12, en el cual las plagas son hormigas y/o un cultivo de remolacha de azúcar se encuentra sobre el suelo.
- 40 14. Método de acuerdo con la reivindicación 12, en el cual la plaga son termitas y en el cual la sustancia activa insecticida es una sustancia activa termicida.
15. Método de acuerdo con la reivindicación 14, en el cual el suelo se encuentra debajo de un edificio o en un radio de 10 m alrededor de un edificio.

16. Método de acuerdo con la reivindicación 14 o 15, en el cual el termicida se aplica en trincheras con una profundidad de 1-3 pulgadas (7,62 - 2,54 cm).
17. Método según una de las reivindicaciones 14 hasta 16, en el cual la concentración del termicida en la forma acuosa de aplicación es de al menos 1000 ppm.
- 5 18. Método según una de las reivindicaciones 12 hasta 17, en el cual la sustancia activa insecticida es fipronilo.
19. Método según una de las reivindicaciones 12 hasta 18, en el cual se emplea un solubilizante A1 de acuerdo con la reivindicación 1.
20. Método según una de las reivindicaciones 12 hasta 19, en el cual la sustancia activa insecticida de baja solubilidad, el solubilizante polimérico y opcionalmente uno o varios adyuvantes se emplean como formulación.
- 10 21. Método según una de las reivindicaciones 12 hasta 19, en el cual el solubilizante polimérico y/o uno o varios adyuvantes se adicionan a la forma acuosa de aplicación como mezcla de tanque.
22. Formulación que contiene
- 15 a) una o varias sustancias activas del grupo de fipronilo, aletrina, alfa-cipermetrina, beta-ciflutrina, bifentrina, bioaletrina, 4-cloro-2-(2-cloro-2metilpropil)-5-[(6-yodo-3-piridinil)metoxi]-3(2H)-piridazinona (CAS-RN: 120955-77-3), clorantraniliprol, clorfenapir, clorpirifos, ciantraniliprol, ciflutrina, cihalotrina, cipermetrina, deltametrina, etofenprox, fenoxicarb, flufenoxurona, hidrametilnona, imidacloprid, indoxacarb, metaflumizona, permetrina, piriproxifeno, tebufenozida y tralometrina y
- 20 b) al menos un solubilizante polimérico que tiene la propiedad de que la sustancia activa en una solución acuosa al 1% en peso del solubilizante polimérico, seleccionado del grupo A1 según la reivindicación 1, a 25°C y 1,01325 bar, tiene una solubilidad al menos 40 veces superior que en iguales condiciones en agua pura
- en una proporción en peso (a:b) \leq 1.
23. Formulación de acuerdo con la reivindicación 22 en forma de una formulación de WG, SC, SL o DC, en cuyo caso la sustancia activa es fipronilo.
24. Formulación de acuerdo con la reivindicación 22 o 23, que contiene como componente adicional
- 25 c) uno o varios de los adyuvantes de los grupos Z1-Z13 de acuerdo con la reivindicación 9.