

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 977**

51 Int. Cl.:

A01N 25/04 (2006.01)

A01N 25/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.03.2006 PCT/EP2006/060516**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.09.2006 WO06094978**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2006 E 06708666 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2018 EP 1858320**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de dispersiones acuosas de polímero agroquímicas y su uso**

30 Prioridad:

10.03.2005 EP 05002533

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

07.06.2019

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**DYLLICK-BREZINGER, RAINER;
BRATZ, MATTHIAS;
KRÜGER, CHRISTIAN;
OETTER, GÜNTER y
GÖRTH, FELIX, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 715 977 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

Procedimiento para la fabricación de dispersiones acuosas de polímero agroquímicas y su uso

5 La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de dispersiones acuosas de polímero que contienen principios activos, de acuerdo con la reivindicación 1 y el uso de las dispersiones para regular el crecimiento de plantas y/o para combatir vegetaciones indeseadas y/o para combatir el ataque de insectos o ácaros indeseados sobre plantas y/o para combatir los hongos fitopatógenos y/o para el tratamiento de semillas.

10 A partir del documento JP-A-7-292009 se conocen dispersiones acuosas de polímero, que contienen sustancias funcionales como en particular sustancias que absorben UV o resinas de epóxido. Son fabricadas mediante disolución de las sustancias funcionales en un monómero insaturado, emulsificación de esta solución en agua en presencia de un agente tensioactivo, hasta dar una emulsión de monómero con promedio de tamaño de partícula entre 5 y 500 nm y polimerización de la miniemulsión en presencia de un iniciador por radicales. Las dispersiones acuosas, que contienen las sustancias funcionales como sustancias que absorben UV, resinas de epóxido, polímeros de base acrílica, resinas de fenol, poliésteres insaturados, sustancias a base de fenol así como resinas de petróleo, son usadas como aglutinante y como aditivo para láminas de capas protectoras.

15 A partir del documento WO 99/40123 se conoce un procedimiento para la fabricación de dispersiones acuosas de polímero, cuyas partículas dispersas de polímero contienen un colorante orgánico distribuido de manera homogénea, es decir dispersomolecular. Tales dispersiones acuosas son fabricadas mediante polimerización en miniemulsión, en la cual se polimerizan monómeros con insaturación etilénica, que contienen disuelto un colorante orgánico, en forma de una emulsión aceite en agua, en presencia de iniciadores de polimerización que forman radicales, en la que la fase dispersa de la emulsión está formada esencialmente por gotas de monómero que tienen colorante, con un diámetro < 500 nm. En una forma ventajosa de realización de la invención, en la polimerización se usan mezclas de monómero que contienen monómeros con efecto de entrecruzamiento. Las dispersiones de polímero son estables a la sedimentación. Las partículas dispersas tienen un promedio de diámetro de partícula de 100 a 400 nm. Pueden ser obtenidas con ayuda de métodos convencionales de secado de las dispersiones acuosas. Las dispersiones de polímero que tienen colorante son usadas por ejemplo para la pigmentación de materiales de alto peso molecular orgánicos e inorgánicos, para la pigmentación de colorantes para impresión y de tintes para la impresión con chorro de tinta.

30 A partir del documento EP-A-1 092 416 se conoce el uso de dispersiones acuosas de partícula muy fina de polímero, o un polímero en polvo obtenible a partir de ellas, que contienen colorantes, aclaradores ópticos o sustancias que absorben UV, cuya matriz de polímero contiene distribuido de manera homogénea colorantes, aclaradores ópticos o sustancias que absorben UV, como componentes que imparten color en agentes cosméticos. Las dispersiones son fabricadas preferiblemente de acuerdo con el procedimiento conocido partir del documento WO-A-99/40123, mediante polimerización en miniemulsión de monómeros con insaturación etilénica, que contienen disuelto un colorante, aclarador óptico o sustancia que absorbe UV.

35 A partir del documento EP-A-1 191 041 se conocen otras dispersiones de polímero que tienen colorante, cuyas partículas de polimerizado que tienen colorante tienen un promedio de diámetro de partícula inferior a 1.000 nm. Como colorantes entran en consideración, aparte de colorantes orgánicos, también sustancias que absorben UV y aclaradores ópticos. Son fabricadas mediante disolución de un colorante en por lo menos un monómero con insaturación etilénica, emulsificación de esta solución en agua con formación de una macroemulsión convencional, homogenización de la macroemulsión con formación de una miniemulsión con un promedio de diámetro de partícula inferior a 1.000 nm y polimerización de la miniemulsión en presencia de un iniciador de polimerización que forma radicales, 0,1 a 20 % en peso de al menos un compuesto no iónico tensioactivo y 1 a 50 % en peso, en cada caso referido a los monómeros usados, de al menos un polimerizado anfífilico. Las partículas de polímero contienen distribuidos de manera homogénea 0,5 a 50 % en peso, de por lo menos un colorante orgánico, aclarador óptico o sustancia que absorbe UV, bajo los cuales debería entenderse que los colorantes orgánicos están disueltos de modo monomolecular en la matriz de polímero o están presentes en forma de agregados de dos o más moléculas.

50 A partir del documento WO 01/10936 se conocen partículas con estructura de núcleo/concha, en las cuales el núcleo comprende un polímero con una temperatura T_g de transición vítrea inferior a 40 °C y una sustancia que absorbe UV y la concha consiste preferiblemente en un polímero de metilacrilato, etilacrilato, etilmetacrilato y/o metilmetacrilato. El polímero que forma el núcleo de la partícula puede estar, dado el caso, entrecruzado. Las partículas de polímero son fabricadas mediante polimerización en emulsión. Las partículas de polímero que contienen sustancia que absorbe UV son usadas para la fabricación de composiciones de polímero que absorben UV.

55 A partir del documento WO 2004/037867 se conocen dispersiones acuosas de polímero que contienen

alquildicetenos, que son obtenibles mediante polimerización en miniemulsión de monómeros hidrófobos con una insaturación etilénica en presencia de alquildicetenos. Estas dispersiones son usadas como agente de encolado para papel, como agentes que dan carácter hidrófobo al cuero, fibras naturales y/o sintéticas, y textiles.

5 A partir del documento WO 2004/046234 se conoce el uso de polvo de polímero, finamente dividido que contiene al menos una sustancia que absorbe UV, para la estabilización de polímeros contra el efecto de la radiación UV. Las partículas de polímero del polvo de polímero tienen un tamaño de partícula de 500 nm o inferior. Son fabricadas preferiblemente mediante polimerización en miniemulsión de acuerdo con procedimientos que son conocidos a partir de los documentos WO 99/40123, EP-A 1 092 415 y EP-A 1 191 041 mencionados anteriormente. Las partículas de polímero contienen de 0,5 a 50 % en peso de al menos una sustancia que absorbe UV, la cual está presente allí distribuida de manera homogénea en forma molecular o nanocrystalina o sin embargo está completamente o también sólo parcialmente envuelta por la matriz de polímero.

10 A partir del documento US 6.309.787 se conoce un procedimiento para el encapsulamiento de colorantes mediante polimerización en miniemulsión, en el que se fabrica la miniemulsión en presencia de un agente tensioactivo, un cotensioactivo y un agente no iónico tensioactivo. Después de la polimerización se obtienen partículas dispersas, que están constituidas por un núcleo de colorante y una concha de polímero.

15 A partir del documento DE-A 196 28 143 se conoce un procedimiento para la fabricación de una dispersión acuosa de polímero. La polimerización de los monómeros ocurre de acuerdo con el tipo de una polimerización acuosa en miniemulsión por radicales, en la cual la zona de polimerización es alimentada bajo polimerización continua de al menos una parte de la miniemulsión acuosa de monómeros.

20 A partir del documento WO 2005/087816, que reclama prioridad del documento antiguo 10 2004 012 576.7, se conocen dispersiones acuosas de polímero que contienen sustancias que dan efecto, con un promedio de diámetro de partícula de las partículas dispersas de <500 nm, en las que las partículas de polímero contienen como núcleo una matriz de polímero constituida por al menos un monómero con insaturación etilénica, sobre cuya superficie está dispuesta al menos parcialmente una sustancia que da efecto, la cual es soluble en los monómeros que forman la matriz de polímero de las partículas. Estas dispersiones de polímero son fabricadas, preparando primero una miniemulsión mediante emulsificación de monómeros con insaturación etilénica en agua, en presencia de por lo menos una sustancia que da efecto y un agente tensioactivo con un promedio de tamaño de gotas de las partículas emulsificadas de <500 nm y realizando la polimerización de ellas en presencia de por lo menos un iniciador de polimerización por radicales, de modo que primero se realiza la polimerización de sólo máximo 50 % de los monómeros que se encuentran en la zona de polimerización y en el que las sustancias que dan efecto migran a la superficie de las partículas emulsificadas, y terminando la polimerización sólo después de acumulación amplia o completa de la sustancia que da efecto, sobre la superficie de las partículas de polímero que surgen. Las dispersiones así obtenidas y el polvo de polímero que surge de ellas mediante evaporación de los componentes volátiles son usados por ejemplo para la estabilización de los polímeros contra el efecto de la radiación UV, oxígeno y calor, en formulaciones cosméticas y farmacéuticas, en capas de laca, en la fabricación de papel, cuero y textiles y en formulaciones para la alimentación animal.

35 En la protección de plantas se formulan pesticidas que exhiben sólo una baja solubilidad en agua, frecuentemente en forma de suspensiones o emulsiones acuosas. Mientras usualmente las emulsiones contienen aún solventes orgánicos, comúnmente las suspensiones son formuladas libres de solvente. En estas suspensiones el principio activo está presente en forma de partículas finas con tamaños de partícula en el intervalo de μm .

40 Ocasionalmente se ha propuesto formular principios activos fungicidas insolubles en agua, en forma de microemulsiones acuosas (véase por ejemplo los documentos WO 02/082900, WO 02/45507 y WO 99/65301). Contrario a las macroemulsiones convencionales, usualmente con turbiedad lechosa, en las cuales la fase dispersa exhibe tamaños de gota claramente superiores a 1 μm , los principios activos en las microemulsiones claras a opacas están presentes en forma finamente dividida, con tamaños de gota claramente inferiores a 1.000 nm hasta 10 nm o menos [para ello véase D.J. Shaw, Introduction to Colloid and Surface Chemistry, Butterworths, Londres 1986, p. 273].

45 A partir del documento WO2005/10244, el cual reclama la prioridad del antiguo documento DE 10 2004 020 332.6, se conoce una composición acuosa de principio activo, que tiene al menos un principio activo orgánico fungicida con una solubilidad en agua de no más de 5 g/l a 25 °C y 101,3 kPa y un polimerizado finamente dividido con un promedio de tamaño de partícula de no más de 300 nm, en la que las partículas de polímero contienen el principio activo. El polímero está constituido por al menos 60 % en peso de al menos un monómero neutro, con una insaturación etilénica con una solubilidad en agua no mayor a 30 g/l a 25 °C y hasta 40 % en peso, referido en cada caso a la cantidad total de los monómeros, de por lo menos otro monómero con insaturación etilénica. Tales composiciones de principio activo son accesibles mediante polimerización en emulsión acuosa por radicales de 55 una emulsión aceite en agua de los monómeros con insaturación etilénica, que contiene al menos un principio

activo fungicida y dado el caso un principio activo insecticida. Sin embargo, la estabilidad de las dispersiones acuosas requiere todavía mejoramiento.

La presente invención basa el objetivo en poner a disposición un procedimiento para la fabricación de dispersiones acuosas de polímero que contienen principios activos para el agro, que liberan los principios activos para el agro de manera controlada para la respectiva aplicación, o los ponen a disposición de modo que sean estables a la migración o los protegen contra la descomposición.

El objetivo se consigue de acuerdo con la invención con un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1.

Los tamaños de partícula indicados aquí del polimerizado finamente dividido son promedios ponderados de tamaño de partícula, como pueden determinarse mediante dispersión dinámica de luz. Los procedimientos para ello son familiares para el experto, por ejemplo de H. Wiese en D. Distler, Wässrige Polymerdispersionen, Wiley-VCH 1999, capítulo 4.2.1, pp. 40 y siguientes y la literatura allí citada así como H. Auweter, D. Horn, J. Colloid Interf. Sci. 105 (1985) 399, D. Lilge, D. Horn, Colloid Polym. Sci. 269 (1991) 704 o H. Wiese, D. Horn, J. Chem. Phys. 94 (1991) 6429. El promedio de tamaño de partícula está preferiblemente en el intervalo de 10 a 250 nm, en particular en el intervalo de 20 a 200 nm, preferido de modo particular en el intervalo de 30 a 150 nm y preferido de modo muy particular en el intervalo de 30 a 100 nm.

Preferiblemente el principio activo es un principio activo orgánico con una baja solubilidad en agua, de por regla general no más de 5 g/l, preferiblemente no más de 3 g/l. La siguiente lista de insecticidas revela posibles principios activos, pero no debería limitarse a estos:

- Organo(tio)fosfatos como Acephate, Azametiphos, Azinphos-metil, Clorpyrifos, Clorpyriphos-metil, Clorfenvinphos, Diazinon, Diclorphos, Dicrotophos, Dimetoate, Disulfoton, Etion, Fenitrothion, Fenthion, Isoxathion, Malathion, Metamidophos, Metidathion, Metil-parathion, Mevinphos, Monocrotophos, Oxidemeton-metil, Paraoxon, Parathion, Phenthoate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phorate, Phoxim, Pirimiphos-metil, Profenofos, Prothiofos, Sulprophos, Triazophos, Triclorfon;

- carbamatos como Alanycarb, Benfuracarb, Bendiocarb, Carbaril, Carbosulfan, Fenoxicarb, Furathiocarb, Indoxacarb, Metiocarb, Metomil, Oxamil, Pirimicarb, Propoxur, Thiodicarb, Triazamat;

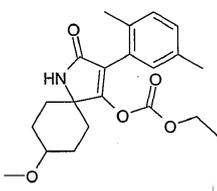
- piretroides como Alletrin, Bifenthrin, Cyfluthrin, Cyphenothrin, Cypermetrin así como los isómeros alpha, beta, theta- y zeta, Deltametrin, Esfenvalerat, Etofenprox, Fenpropathrin, Fenvalerat, Cyhalothrin, Lambda-Cyhalothrin, Imiprothrin, Permetrin, Pralletrin, Pyretrin I, Pyretrin II, Silafluofen, Tau-Fluvalinato, Tefluthrin, Tetrametrin, Tralometrin, Transfluthrin, Zeta-Cypermetrin;

- reguladores del crecimiento de artrópodos como a) inhibidores de síntesis de quitina; por ejemplo benzoilureas como Clorfluazuron, Cyromacin, Diflubenzuron, Flucycloخورon, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Lufenuron, Novaluron, Teflubenzuron, Triflumuron; Buprofezin, Diofenolan, Hexythiazox, Etoxazol, Clofentazin; b) antagonistas de Ecdyson como Halofenozide, Metoxifenozide, Tebufenozide; c) juvenoides como Pyriproxifen, Metopren, Fenoxicarb; d) inhibidores de biosíntesis de lípidos como Spirodic-lofen;

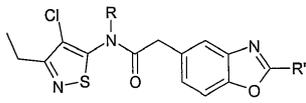
- neonicotinoides como Flonicamid, Clothianidin, Dinotefuran, Imidacloprid, Thiametoxam, Nitenpyram, Nithiazin, Acetamiprid, Thiocloprid;

- insecticidas de pirazol como Acetoprol, Etiprol, Fipronil, Tebufenpyrad, Tolfenpyrad y Vaniliprol;

- además Abamectin, Acequinocil, Amitraz, Azadirachtin, Bifenazate, Cartap, Clorfenapyr, Clordimeform, Cyromazin, Diafenthiuron, Diofenolan, Emamectin, Endosulfan, Fenazaquin, Formetanat, clorhidrato de formetanato, Hydrametilnon, Piperonilbutoxid, Pyridaben, Pymetrozin, Spinosad, Thiametoxam, Thiocyclam, Pyridalil, Flonicamida, Fluacypirim, Milbemectin, Spiromesifen, Flupyrazofos, NC 512, Tolfenpyrad, Flubendiamid, Bistrifluron, Benclothiaz, Pyrafluprol, Pyriprol, Amidoflumet, Flufenerim, Cyflumetofen, Acequinocil, Lepimectin, Profluthrin, Dimefluthrin, Amidrazon, Metaflumizone, N-etil-2,2-dicloro-1-metilciclo-propancarboxamid-2-(2,6-dicloro- α,α,α -tri-fluoro-p-tolil)hidrazona, N-etil-2,2-dimetilpropionamid-2-(2,6-dicloro- α,α,α -trifluoro-p-tolil)-hidrazona, compuestos de la siguiente fórmula



aminoiso-tiazol de la fórmula

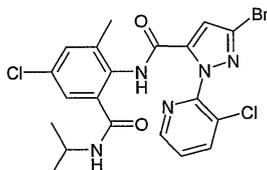


en la que

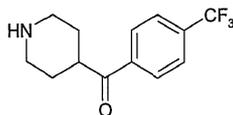
R = -CH₂OCH₃ o H y

5 R' = -CF₂CF₂CF₃;

antranilamida de la fórmula



y un compuesto activo contra los insecticidas, de la fórmula general



10 La siguiente lista de fungicidas revela posibles principios activos, pero no debería limitarse a estos:

- Acilalanine por ejemplo Benalaxil, Furalaxil, Metalaxil, Ofurace, Oxadixil;
- derivados de amina por ejemplo Aldimorph, Dodin, Dodemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin, Guazatine, Iminoctadin, Spiroxamin, Tridemorph;
- anilino pirimidinas por ejemplo Pyrimetanil, Mepanipyrim o Cyrodinil;

15 • antibióticos por ejemplo Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamicina, Natamicina, Polyoxin o estreptomicina, Validamicina A;

20 • azoles por ejemplo Bitertanol, Bromuconazol, Cyazofamida, Cyproconazol, Difenconazol, Dinitroconazol, Epoxiconazol, Etridazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Flutriafol, Fuberidazol, Hexaconazol, Hymexazol, Imazalil, Imibenconazol, Metconazol, Myclobutanil, Penconazol, Perfurazoato, Propiconazol, Procloraz, Prothioconazol, Simeconazol, Tebuconazol, Tetraconazol, Thiabendazol; Triadimefon, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol, 5-cloro-7-(4-metil-piperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluoro-fenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina, 2-butoxi-6-iodo-3-propil-cromen-4-ona, 3-(3-brom-6-fluor-2-metil-indol-1-sulfonil)-[1,2,4]triazol-1-sulfondimetilamida;

- dicarboximidas por ejemplo Iprodion, Myclozolin, Procymidon, Vinclozolin;

25 • compuestos heterocíclicos por ejemplo Anilazin, Benomil, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxicarboxin, Cyazofamida, Dazomet, Dithianon, Etirimol, Dimetirimol, Famoxadon, Fenamidon, Fenarimol, Fuberidazol, Flutolanil, Furametpyr, Isoprothiolan, Mepronil, Nuarimol, Octhilionon, Probenazol, Proquinazid, Pyrifenox, Pyroquilon, Quinoxifen, Silthiofam, Thiabendazole, Thifluzamida, Thiophanatemetil, Tiadinil, Tricyclazol, Triforin, 3-[5-(4-cloro-fenil)-2,3-dimetil-isoxazolidin-3-il]-piridina, Bupirimat;

- derivados de nitrofenilo por ejemplo Binapacril, Dinocap, Dinobuton, Nitrophthalisopropil;

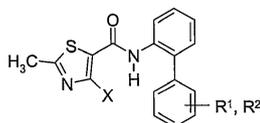
30 • fenilpirroles por ejemplo Fenpiclonil o Fludioxonil;

- compuestos orgánicos de fósforo por ejemplo Edifenphos, Iprobenfos, Pyrazophos, Tolclofos-metil, Fosetil, Fosetil-aluminio, ácido fosforoso;

35 • otros fungicidas por ejemplo Acibencenoar-S-metil, Bentiavalicarb, Carpropamid, Clorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Dazomet, Diclomezin, Diclocymet, Dietofencarb, Etaboxam, Fenhexamid, Fentin-acetato, Fenoxanil, Ferimzon, Fluazinam, Fosetil, Fosetil-aluminum, Iprovalicarb, hexaclorobenceno, Metrafenon, Pencycuron, Propamocarb, Phthalide, Tolclofos-metil, Quintozen, Zoxamida, Isoprothiolan, Probenfos, Fluopicolid

(Picobenzamid), Carpropamid, Mandipropamid, N-(2-{4-[3-(4-cloro-fenil)-prop-2-iniloxi]-3-metoxi-fenil}-etil)-2-metansulfonilamino-3-metil-butiramida, N-(2-{4-[3-(4-Clor-fenil)-prop-2-iniloxi]-3-metoxi-fenil}-etil)-2-etansulfonilamino-3-metil-butiramida; Furametpyr, Thifluzamid, Penthiopyrad, Fenhexamid, 3,4-dicloro-isotiazol-5-carbox(2-cian-fenil)-amida, Flubenthiavalcab, metiléster de ácido 3-(4-cloro-fenil)-3-(2-isopropoxicarbonilamino-3-metil-butirilamino)-propiónico, metiléster de ácido {2-cloro-5-[1-(6-metil-piridin-2-ilmetoxiimino)-etil]-benvil}-carbámico, metiléster de ácido {2-cloro-5-[1-(3-metil-benciloxiimino)-etil]-bencil}-carbámico, Flusulfamid,

amidas de la fórmula



en la que

10 X representa CHF₂ o CH₃ y

R¹ y R² representan independientemente uno de otro halógeno, metilo o halometilo;

- estrobilurinas por ejemplo Azoxistrobin, Dimoxistrobin, Enestroburin, Fluoxastrobin, Kresoxim-metil, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxistrobin, Pyraclostrobin o Trifloxistrobin;

- derivados de ácido sulfénico por ejemplo Captafol, Captan, Dichlofluanid, Folpet, Tolidfluanid;

15 • cinamidas y análogos por ejemplo Dimetomorph, Flumetover o Flumorph, fungicidas de amida por ejemplo Cyclofenamid o (Z)-N-[α-(ciclopropilmetoxiimino)-2,3-difluor-6-(difluormetoxi)bencil]-2-fenilacetamida;

La siguiente lista de herbicidas revela posibles principios activos, pero no debería limitarse a estos:

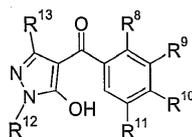
20 compuestos que inhiben la biosíntesis de lípidos, por ejemplo Clorazifop, Clodinafop, Clofop, Cyhalofop, Ciclofop, Fenoxaprop, Fenoxaprop-p, Fenthiaprop, Fluazifop, Fluazifop-p, Haloxifop, Haloxifop-p, Isoxapyrifop, Metamifop, Propaquizafop, Quizalofop, Quizalofop-p, Trifop, Alloxidim, Butoxidim, Cletodim, Cloproxidim, Cycloxadim, Profoxidim, Setoxidim, Tepraloxidim, Tralkoxidim, Butilat, Cycloact, Diallat, Dimepiperat, EPTC, Esprocarb, Etiolat, Isopolinat, Metiobencarb, Molinat, Orbencarb, Pebulato, Prosulfofocarb, Sulfallat, Thiobencarb, Thiocarbazil, Triallat, Vernolat, Benfuresat, Etofumesat y Bensulid;

25 inhibidores de ALS como Amidosulfuron, Azimsulfuron, Bensulfuron, Clorimuron, Clorsulfuron, Cinosulfuron, Cyclosulfamuron, Etametsulfuron, Etoxisulfuron, Flazasulfuron, Flupyrsulfuron, Foramsulfuron, Halosulfuron, Imazosulfuron, Iodosulfuron, Mesosulfuron, Metsulfuron, Nicosulfuron, Oxasulfuron, Primisulfuron, Prosulfofocarb, Pyrazosulfuron, Rimsulfuron, Sulfometuron, Sulfosulfuron, Thifensulfuron, Triasulfuron, Tribenuron, Trifloxisulfuron, Triflusulfuron, Tritosulfuron, Imazametabenz, Imazamox, Imazapic, Imazapyr, Imazaquin, Imazetapyr, Cloransulam, Diclosulam, Florasulam, Flumetsulam, Metosulam, Penoxsulam, Bispyribac, Pyriminobac, Propoxicarbazon, Flucarbazon, Pyribenzoxim, Pyriftalid y Pyriothiobac;

compuestos que inhiben la fotosíntesis como Atraton, Atrazin, Ametryn, A-ziprotryn, Cyanazin, Cyanatryn, Clorazin, Cyprazin, Desmetryn, Dimetametryn, Dipropetryn, Eglinazin, Ipazin, Mesoprazin, Metometon, Metoprotryn, Procyazin, Proglinazin, Prometon, Prometryn, Propazin, Sebuthilazin, Secbumeton, Simazin, Simeton, Simetryn, Terbumeton, Terbutylazin y Terbutryn;

35 inhibidores de oxidasa protoporfirinógeno IX como Acifluorfen, Bifenox, Clormetoxifen, Clornitrofen, Etoxisfen, Fluorodifen, Fluoroglycofen, Fluoronitrofen, Fomesafen, Furiloxifen, Halosafen, Lactofen, Nitrofen, Nitrofluorfen, Oxifluorfen, Fluazolato, Pyraflufen, Cinidon-etil, Flumiclorac, Flumioxazin, Flumipropyn, Fluthiacet, Thidiazimin, Oxadiazon, Oxadiargil, Azafenidin, Carfentrazon, Sulfentrazon, Pentoxazon, Benzfendizon, Butafenacil, Pyraclonil, Profluzol, Flufenpyr, Flupropacil, Nipyraclofen y Etnipromid;

40 herbicidas como Metflurazon, Norflurazon, Flufenican, Diflufenican, Picolinafen, Beflubitamida, Fluridon, Flurocloridon, Flurtamon, Mesotrion, Sulcotrion, Isoxaclortol, Isoxaflutol, Benzofenap, Pyrazolynat, Pyrazoxifen, Benzobicyclon, Amitrol, Clomazon, Aclonifen, 4-(3-trifluorometilfenoxi)-2-(4-trifluorometilfenil)pirimidina y derivados de benzoilo sustituidos con 4-heterociclo de la fórmula (véanse los documentos WO-A-96/26202, WO-A-97/41116, WO-A-97/41117 y WO-A-97/41118)



en la que los sustituyentes R⁸ a R¹³ tienen el siguiente significado:

R⁸, R¹⁰ son hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, alquiltio C₁-C₆, alquilsulfínilo C₁-C₆ o alquilsulfonilo C₁-C₆;

- 5 R⁹ significa un radical heterocíclico del grupo consistente en tiazol-2-ilo, tiazol-4-ilo, tiazol-5-ilo, isoxazol-3-ilo, isoxazol-4-ilo, isoxazol-5-ilo, 4,5-dihidroisoxazol-3-ilo, 4,5-dihidroisoxazol-4-ilo y 4,5-dihidroisoxazol-5-ilo, en los que los radicales mencionados pueden portar uno o varios sustituyentes, por ejemplo pueden ser mono-, di-, tri- o tetrasustituidos por halógeno, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄ o alquiltio C₁-C₄;

R¹¹ = hidrógeno, halógeno o alquilo C₁-C₆;

- 10 R¹² = alquilo C₁-C₆;

R¹³ = hidrógeno o alquilo C₁-C₆.

Otros herbicidas adecuados son los inhibidores de síntesis de EPSP como glifosato;

inhibidores de sintetasa de glutamina como Glufosinat y Bilanaphos;

inhibidores de sintetasa de DHP como Asulam;

- 15 inhibidores de mitosis como Benfluralin, Butralin, Dinitramin, Etalfluralin, Flucloralin, i-Sopropalin, Metalpropalin, Nitralin, Oryzalin, Pendimetalin, Prodiamin, Profluralin, Trifluralin, Amiprofos-metil, Butamifos, Dithiopyr, Thiazopyr, Propyzamida, Tebutam, Clorthal, Carbetamid, Clorbufam, Clorpropham y Propham;

- 20 inhibidores de VLCFA como Acetochlor, Alachlor, Butachlor, Butenachlor, Delachlor, Dietatil, Dimetachlor, Dimetenamid, Dimetenamid-p, Metazachlor, Metolachlor, S-metolachlor, Pretilachlor, Propachlor, Propisochlor, Prynachlor, Terbuchlor, Thenilchlor, Xilachlor, Alidochlor, CDEA, Epronaz, Diphenamid, Napropamide, Naproanilide, Petoxamid, Flufenacet, Mefenacet, Fentrazamid, Anilofos, Piperophos, Cafenstrol, Indanofan y Tridiphan;

inhibidores para la biosíntesis de celulosa como Dichlobenil, Clorothiamid, Isoxaben y Flupoxam;

herbicidas como Dinofenat, Dinoprop, Dinosam, Dinoseb, Dinoterb, DNOC, Etinofen y Medinoterb;

- 25 herbicidas de auxina como Clomeprop, 2,4-D, 2,4,5-T, MCPA, MCPA Thioetil, Diclorprop, Diclorprop-p, Mecoprop, Mecoprop-p, 2,4-DB, MCPB, Cloramben, Dicamba, 2,3,6-TBA, Tricamba, Quinclorac, Quinmerac, Clopyralid, Fluroxipyr, Picloram, Triclopyr y Benazolin;

inhibidores de transporte de Auxina como Naptalam, Diflufenzopyr;

- 30 además: Benzoilprop, Flamprop, Flamprop-m, Brombutid, Clorflurenol, Cinmetilin, Metildymron, Etobenzanid, Fosamin, Metam, Pyributicarb, Oxaziclomefon, Dazomet, Triaziflam y Metilbromid.

- 35 El concepto "protector selectivo" tiene el siguiente significado: se sabe que en algunos casos puede alcanzarse mejor compatibilidad con el herbicida mediante la aplicación de herbicidas con efecto específico, conjuntamente con compuestos orgánicos activos, que pueden actuar en sí mismos como herbicidas. En estos casos, estos compuestos actúan como antídotos o antagonistas y son denominados como "protectores selectivos" debido a la circunstancia de que reducen o impiden los deterioros en plantas útiles.

La siguiente lista revela posibles protectores selectivos, pero no debería limitarse a ellos:

Benoxacor, Cloquintocet, Cyometrinil, Diclormid, Dicyclonon, Dietolato, Fenclorazol, Fenclorim, Flurazol, Fluxofenim, Urilazol, Isoxadifen, Mefenpyr, Mephenat, anhídrido naftálico, 2,2,5-trimetil-3-(dicloracetil)-1,3-oxazolidin (R-29148), 4-(dicloracetil)-1-oxa-4-azaspiro[4.5]decano (AD-67; MON 4660) y Oxabetrinil.

- 40 La siguiente lista de compuestos con efecto regulador del crecimiento revela posibles principios activos, pero no debería limitarse a estos:

1-naftilacetamida, ácido 1-naftilacético, ácido 2-naftiloxiacético, 3-CPA, 4-CPA, Ancymidol, antraquinona, BAP,

Butifos, Tribufos, Butralin, Clorfloreol, Clormequat, Clofencet, Cyclanilid, Daminozid, Dicamba, Dikegulac sodio, Dimetipin, Clorfenetol, Etacelasil, Etephon, Etychlozat, Fenoprop, 2,4,5-TP, Fluoridamid, Flurprimidol, Flutriafol, ácido giberélico, giberelina, Guazatin, Imazalil, ácido indolilbutírico, ácido indolilacético, Karetazan, Kinetin, Lactidiclor-etil, hidracida de ácido maleico, Mefluidid, cloruro de Mepiquat, Naptalam, Paclobutrazol, Prohexadion calcio, Quinmerac, Sintofen, Tetcyclacis, Thidiazuron, ácido triyodobenzoico, Triapenthenol, Triazetan, Tribufos, Trinexapacetil, Uniconazol.

La polimerización en miniemulsión de monómeros con insaturación etilénica en presencia de colorantes oleosolubles es conocida por ejemplo a partir del documento WO-A-99/40123 citado en el estado de la técnica. Respecto a los detalles de este procedimiento de polimerización y los monómeros se hace alusión en particular a la página 3, fila 30 a página 38, fila 6 y a la página 69, fila 11 a página 84, fila 43 del documento WO-A-99/40123. Esta parte del documento WO hace referencia a la divulgación de la presente invención. Los monómeros con insaturación etilénica, sustancias auxiliares y medidas del procedimiento allí descritos, para la fabricación de la miniemulsión son aplicados de la misma forma en el procedimiento de acuerdo con la invención teniendo como excepción que se usan principios activos de acuerdo con la invención, que son usados comúnmente para la regulación del crecimiento de plantas o para combatir vegetaciones indeseadas o para combatir ataque de insectos o ácaros indeseados sobre plantas o para combatir hongos fitopatógenos y/o para el tratamiento de semillas para la protección ante el ataque y deterioro por microorganismos.

La fase oleosa de la miniemulsión contiene por ejemplo 0,5 a 60 % en peso, preferiblemente 10 a 40 % en peso, en particular 10 a 30 % en peso, referido a la totalidad de los monómeros usados, de por lo menos un principio activo.

Como monómeros con insaturación etilénica, entran en consideración por ejemplo

(a) 50 a 100 % en peso de por lo menos de un monómero A con insaturación etilénica con una solubilidad en agua de > 0,01 g/l a 25 °C y 101,3 kPa,

(b) 0 a 50 % en peso de por lo menos un monómero B con insaturación etilénica con una solubilidad en agua de < 0,01 g/l a 25 °C y 101,3 kPa y

(c) 0 a 30 % en peso de por lo menos un monómero C con insaturación etilénica con al menos dos enlaces dobles

Estos monómeros o combinaciones de monómeros son descritos detalladamente en el documento WO-A-99/40123 mencionado anteriormente. Solamente a modo de ejemplo, deberían mencionarse monómeros individuales de los grupos (a) a (c), y concretamente como monómeros del grupo (a) estireno, α -metilestireno, vinilacetato, vinilpropionato, dimetiléster de ácido maleico, dietiléster de ácido maleico, ésteres de ácidos carboxílicos C₃ a C₅ con insaturación etilénica y alcoholes monovalentes con 1 a 6 átomos de C y alilacetato.

Los monómeros (a) comprenden también aquellos monómeros A', que exhiben una elevada solubilidad en agua, es decir > 60 g/l a 25 °C y 101,3 kPa. Los monómeros A' son usados para la modificación de los polímeros y participan en la construcción de la matriz de polímero, usualmente en cantidades de 0,1 hasta 20 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 10 % en peso. Son ejemplos de estos monómeros ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido estirenosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y ácido vinilfosfónico así como monómeros que pueden ser transformados en cationes como dimetilaminoetilacrilato, dimetilaminopropilmetacrilamida, dimetilaminopropilacrilamida o 1-vinilimidazol así como N-vinilformamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida y N-vinilpirrolidona. Los monómeros básicos son usados en la polimerización en forma de la base libre, como sal o en forma cuaternizada. Los monómeros que exhiben grupos ácido pueden ser usados en la polimerización en forma del ácido libre o en forma parcial o completamente neutralizada con bases de metales alcalinos o bases de amonio.

Como monómeros del grupo (b) son adecuados por ejemplo 2- y 4-metilestireno, p-tert.-butilestireno, ésteres de ácidos carboxílicos C₃ a C₅ con insaturación etilénica y alcoholes con más de 12 átomos de C en la molécula, vinillaurato, vinilstearato así como macromonómeros como oligopropenoacrilato.

Son ejemplos de monómeros del grupo (c) glicoldiacrilato, alilacrilato, alilmetacrilato, trimetilolpropanotriacrilato, trimetilolpropanotrimetacrilato, pentaeritritoltriacrilato, pentaeritritoltetraacrilato, butanodioldiacrilato, divinilbenceno, divinilurea y metilbisacrilamida.

De este modo, para la fabricación de la matriz de polímero de las partículas dispersas de polímero, puede usarse por ejemplo una combinación de

(a) metilmetacrilato, estireno, vinilacetato, metilacrilato, etilacrilato, etilmetacrilato, n-butilacrilato,

isobutilacrilato, tert.-butilacrilato, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida, acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo,

(b) dado el caso laurilacrilato, palmitilacrilato y/o estearilacrilato y

5 (c) dado el caso butanodioldiacrilato, alilacrilato, alilmetacrilato, divinilbenceno, trimetilolpropanotriacrilato, pentaeritritoltriacrilato y/o pentaeritritoltetraacrilato.

Para el procedimiento de acuerdo con la invención se usa preferiblemente por lo menos un monómero de los grupos (a), (b) y (c). Otra combinación preferida de monómeros que entra en consideración, para la fabricación de la matriz de polímero, consiste en una combinación de

(a) metilmetacrilato, etilmetacrilato y/o ácido acrílico,

10 y

(c) butanodioldiacrilato, pentaeritritoltetraacrilato, pentaeritritoltriacrilato, trimetilolpropanotriacrilato, alilmetacrilato y/o alilacrilato.

15 Según el procedimiento de acuerdo con la invención, se obtiene por lo menos una dispersión acuosa de polímero que contiene principio activo con un promedio de diámetro de partícula de las partículas dispersas de < 1.000 nm, mediante la polimerización en miniemulsión de monómeros con insaturación etilénica. Para ello, se procede preferiblemente de modo que primero se disuelve por lo menos un principio activo en por lo menos un monómero. En la mayoría de los casos los principios activos son disueltos de modo monomolecular, sin embargo pueden estar presentes disueltos también de modo dispersocoloidal. Las soluciones de monómeros que contienen principios activos son emulsificadas entonces en agua en presencia de por lo menos un agente tensioactivo. En lugar de o
20 adicionalmente a un agente tensioactivo, pueden usarse también micropartículas o nanopartículas insolubles en agua y/o en los monómeros, como estabilizantes para la emulsión (efecto Pickering). Los estabilizantes de este tipo son por ejemplo dióxido de silicio, óxido de aluminio y sulfato de magnesio en nanoescala. Se obtiene una miniemulsión con un promedio de tamaño de gota de las gotas emulsificadas de < 500 nm.

25 La emulsificación ocurre de acuerdo con procedimientos que son detalladamente descritos en el documento WO-A-99/40123, página 26, fila 11 a página 32, fila 4. Por ejemplo, para la emulsificación se usan homogeneizadores de alta presión, de diferente tipo de construcción o se deja actuar ultrasonido sobre una macroemulsión, que como componente esencial contiene por lo menos un principio activo que está disuelto preferiblemente en por lo menos un monómero, y contiene agua, véase los documentos EP-A-0 765 896, EP-A-1 008 380. En la mayoría de los casos, se emulsifica la mezcla en presencia de un agente tensioactivo. Sin embargo también es posible añadir los
30 principios activos a la miniemulsión o añadirlos durante la preparación de la miniemulsión. Sin embargo, preferiblemente como se describió anteriormente se disuelven primero en por lo menos un monómero y se emulsifican en agua en forma disuelta o disuelta de modo dispersocoloidal.

35 La fase acuosa que es usada para la fabricación de las miniemulsiones, consiste en agua y contiene dado el caso un agente tensioactivo, el cual estabiliza las gotas de monómeros finamente divididas formadas, para la emulsión de la fase orgánica en la fase acuosa. El agente tensioactivo es usado por ejemplo en cantidades de hasta 15 % en peso, por ejemplo de 0,05 a 15 % en peso, preferiblemente de 0,05 a 5 % en peso y en particular de 0,1 a 2 % en peso, referidas en cada caso a la totalidad de la dispersión. Se encuentra en la fase acuosa, la fase orgánica o en ambas fases. Preferiblemente es añadido a la fase acuosa antes de la emulsificación. En principio pueden usarse todos los agentes tensioactivos. Los agentes tensioactivos usados preferiblemente son compuestos aniónicos así
40 como copolimerizados anfifílicos con una masa molar M_w de 100 a 100.000. Son ejemplos de agentes tensioactivos adecuados laurilsulfato de sodio, dodecilsulfato de sodio, hexadecilsulfato de sodio, dioctilsulfosuccinato de sodio y/o productos de adición de 15 a 50 mol de óxido de etileno y/u óxido de propileno a 1 mol de un alcohol C_{12} a C_{22} .

45 Adicionalmente, la miniemulsión puede ser estabilizada con ayuda de polímeros anfifílicos, que dado el caso se usan. En tanto se usen polímeros anfifílicos, se usan en cantidades de por ejemplo 0,05 a 15 % en peso, preferiblemente 0,5 a 5 % en peso, referidas a los monómeros usados en la polimerización. Son ejemplos de polímeros anfifílicos los copolimerizados que contienen unidades de

(a) monómeros hidrófobos con una insaturación etilénica

y

50 (b) ácidos carboxílicos con una insaturación etilénica, ácidos sulfónicos con una insaturación etilénica, ácidos fosfónicos con una insaturación etilénica o sus mezclas y/o monómeros básicos.

Son monómeros hidrófobos con una insaturación etilénica adecuados

5 (a) por ejemplo estireno, metilestireno, etilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, olefinas C₂ a C₁₈, ésteres de ácidos carboxílicos C₃ a C₅ con una insaturación etilénica y alcoholes monovalentes, vinilalquileteres, vinilésteres o sus mezclas. De este grupo de monómeros se usan preferiblemente isobuteno, diisobuteno, estireno y ésteres de ácido acrílico como etilacrilato, isopropilacrilato, n-butilacrilato y sec.-butilacrilato.

Los copolimerizados anfífilicos contienen en forma de copolímero, como monómeros hidrofílicos

10 (b) preferiblemente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido itacónico, ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamidometilpropanosulfónico, ácido acrilamido-propano-3-sulfónico, 3-sulfopropilacrilato, 3-sulfopropilmetacrilato, ácido estirenosulfónico, ácido vinilfosfónico o sus mezclas. Los monómeros ácidos pueden estar presentes en forma de los ácidos libres o en forma parcial o completamente neutralizada.

15 Otros monómeros hidrofílicos adecuados son monómeros básicos. Pueden ser polimerizados con los monómeros (a) hidrófobos solos o también en mezcla con los monómeros ácidos mencionados anteriormente. Cuando se usan mezclas de monómeros ácidos y básicos, surgen copolimerizados anfóteros que, dependiendo de la relación molar de los monómeros ácidos a básicos copolimerizados en cada caso, tienen carga aniónica o catiónica.

20 Son monómeros básicos por ejemplo di-C₁ a C₂-alquilamino-C₂ a C₄-alquil (met)acrilatos o cloruro de dialildimetilamonio. Los monómeros básicos pueden estar presentes en forma de las bases libres, de las sales con ácidos orgánicos o inorgánicos, o en la forma cuaternizada con halogenuros de alquilo. La formación de sal o la cuaternización, en la cual los monómeros básicos se transforman en catiónicos, puede ocurrir parcial o completamente. Son ejemplos de tales compuestos dimetilaminoetilmetacrilato, dietilaminoetilmetacrilato, dimetilaminoetilacrilato, dietilaminoetilacrilato, dimetilaminopropilmetacrilato, dietilaminopropilmetacrilato y/o dimetilaminoetilacrilamida, dimetilaminoetilmetacrilamida, dimetilaminopropilacrilamida, dimetilaminopropilmetacrilamida y/o cloruro de dialildimetilamonio.

25 En tanto los copolimerizados anfífilicos en forma de los ácidos libres no sean suficientemente solubles en agua, son usados en forma de sales solubles en agua, por ejemplo se usan las correspondientes sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos y de amonio. Estas sales son preparadas por ejemplo mediante neutralización parcial o completa de los grupos ácidos libres de los copolimerizados anfífilicos con bases, por ejemplo para la neutralización se usan soda cáustica, potasa cáustica, óxido de magnesio, amoníaco o aminas como trietanolamina, etanolamina, morfolina, trietilamina o butilamina. Preferiblemente los grupos ácidos de los copolimerizados anfífilicos son neutralizados con amoníaco o soda cáustica. La solubilidad en agua de monómeros básicos o de copolimerizados que contienen en forma de copolimerizado tales monómeros, puede ser aumentada por el contrario mediante neutralización parcial o completa con ácidos minerales como ácido clorhídrico o ácido sulfúrico o mediante la adición de un ácido orgánico como ácido acético o ácido p-toluenosulfónico. Las masas molares de los copolimerizados anfífilicos son por ejemplo de 1.000 a 100.000 y están preferiblemente en el intervalo de 1.500 a 10.000. Los números de ácido de los copolimerizados anfífilicos son por ejemplo 50 a 500, preferiblemente 150 a 350 mg de KOH/g de polímero.

Se prefieren de modo particular aquellos copolimerizados anfífilicos, contienen en forma de copolímero

40 (a) 95 a 45 % en peso de isobuteno, diisobuteno, estireno o sus mezclas y
(b) 5 a 55 % en peso de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, semiésteres de ácido maleico o sus mezclas.

Preferiblemente de modo particular se usan copolimerizados como estabilizantes para la miniemulsión, los cuales contienen en forma de copolímero

45 (a) 45 a 80 % en peso de estireno,
(b) 55 a 20 % en peso de ácido acrílico y dado el caso
(c) adicionalmente otros monómeros.

50 Dado el caso, los copolimerizados pueden contener en forma de copolímero como otros monómeros (c) unidades de semiésteres de ácido maleico. Tales copolimerizados son obtenibles por ejemplo mediante copolimerización de copolimerizados de estireno, diisobuteno o isobuteno o sus mezclas con anhídrido maleico en ausencia de agua y reacción de los copolimerizados con alcoholes a continuación de la polimerización, en la que por mol de grupos anhídrido en el copolimerizado, se usa 5 a 50 % molar de un alcohol monovalente. Son alcoholes adecuados por ejemplo metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol y tert.-butanol. Sin embargo, pueden

reaccionar también los grupos anhídrido de los copolimerizados con alcoholes polivalentes como glicol o glicerina. Con esto, sin embargo la reacción es conducida solamente si sólo un grupo OH del alcohol polivalente reacciona con los grupos anhídrido. En tanto los grupos anhídrido de los copolimerizados no reaccionen completamente con alcoholes, mediante la adición de agua ocurre la apertura de anillo de los grupos anhídrido que no reaccionaron con alcoholes.

Otros compuestos adecuados como estabilizantes para miniemulsiones son por ejemplo polimerizados comunes en el mercado, de ácidos con una insaturación etilénica así como polimerizados injertados de N-vinilformamida sobre polialquilenglicoles, que son descritas por ejemplo en el documento WO-A-96/34903. Las unidades injertadas de vinilformamida pueden dado el caso están hidrolizadas hasta 10 %. La fracción de unidades injertadas de vinilformamida es preferiblemente de 20 a 40 % en peso, referida a polialquilenglicol. Preferiblemente se usan polietilenglicoles con masas molares de 2.000 a 10.000.

Además, para la estabilización de miniemulsiones entran en consideración polialquilenpoliaminas zwitteriónicas y polietileniminas zwitteriónicas. Tales compuestos son conocidos por ejemplo a partir del documento EP-B-0112592. Son obtenibles por ejemplo mediante alcoxilación primero de una polialquilenpoliamina o polietilenimina, por ejemplo con óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno y subsiguiente cuaternización de los productos de alcoxilación, por ejemplo con bromuro de metilo o dimetilsulfato y sulfatación de los productos cuaternizados alcoxilados, entonces con ácido clorosulfónico o trióxido de azufre. La masa molar de las polialquilenpoliaminas zwitteriónicas es por ejemplo 1.000 a 9.000, preferiblemente 1.500 a 7.500. Las polietileniminas zwitteriónicas tienen preferiblemente masas molares en el intervalo de 1.500 a 7.500 Dalton. Los otros estabilizantes mencionados anteriormente son aplicados dado el caso, aparte de un agente tensioactivo, para la estabilización de la miniemulsión. En caso de ser usados, son empleados por ejemplo en cantidades de 0,05 a 15 % en peso, preferiblemente 0,5 a 5 % en peso, referidas a los monómeros.

Para estabilizar una miniemulsión, en la fabricación de estas emulsiones es usado dado el caso adicionalmente un compuesto hidrófobo no polimerizable, por ejemplo un hidrocarburo (por ejemplo un hidrocarburo alifático o aromático (por ejemplo hexadecano), un alcohol con 10 a 24 átomos de C, polímeros hidrófobos con masas molares $M_w < 100.000$, tetraalquilsilanos y/o mezclas de los compuestos mencionados anteriormente. Son ejemplos de tales estabilizantes hexadecano, decahidronaftaleno, aceite de oliva, poliestireno con un promedio de masa molar M_w de 500 a 50.000, siloxanos con una masa molar M_w de 500 a 5.000, poli-n-butylacrilatos como Acronal® A 150 F o PnBa (un polimerizado en solución a alta temperatura y presión de n- butylacrilato (120 °C en isopropanol) con un valor K de 24 determinado a 25 °C en isopropanol), homopolimerizado de etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 1-penteno o 1-hexeno con un promedio de masa molar M_w de 100 a 10.000, copolimerizados con un promedio de masa molar de 100 a 10.000 de por lo menos dos de las olefinas y/o poliisobutileno mencionados anteriormente con un promedio de masa molar M_w de por lo menos 100, en particular de 400 a 10.000, cetilalcohol, estearilalcohol, palmitilalcohol y/o behenilalcohol. Otros compuestos hidrófobos no polimerizables posibles son agentes auxiliares de formador de película o plastificantes como Plastilit® 3060 de la compañía BASF (una mezcla técnica de los di-n-butylésteres de ácidos C_4-C_6) además resinas como resina de colofonia (véase Ullmanns Encycl. Techn. Chem., 4a edición (1976), vol. 12, pp. 525 - 538) y resinas de hidrocarburo (véase Encycl. Polym. Sci. Eng. (1987) vol. 7, pp. 758 - 782), como por ejemplo Kristalex F 85 de la compañía Hercules. A modo de ejemplo se mencionan Foral® 85 E, un éster de glicerina de resina de colofonia altamente hidrogenada (punto de ablandamiento: 86 °C) de la compañía Hercules. Los compuestos hidrófobos no polimerizables son usados opcionalmente. Tienen una solubilidad en agua de $< 0,1$ g/l a 25 °C y 100 kPa. En tanto sean usados, se aplican en cantidades de 1 a 10, preferiblemente 2 a 6 % en peso, referidas a los monómeros usados en la polimerización.

El valor K es un número de viscosidad relativa, que es determinado de manera análoga a DIN 53726. Incluye la velocidad de fluidez del solvente puro respecto a la velocidad de fluidez de la solución al 0,1 % en peso del polimerizado en el mismo solvente (véase también Celulosachemie, vol. 13 (1932), pp. 58 - 64, y Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 23, pp. 967 - 968). El valor K es una medida del promedio de peso molecular de un polimerizado. Un valor K elevado corresponde al respecto a un elevado promedio de peso molecular.

Para obtener dispersiones acuosas de polímero estables, puede ejecutarse la polimerización dado el caso aún adicionalmente en presencia de coloides protectores. Tienen por regla general promedios de masa molar M_w de más de 500, preferiblemente de más de 1.000. Son ejemplos de coloides protectores polivinilalcoholes, derivados de celulosa como carboximetilcelulosa, polivinilpirrolidona, polietilenglicoles, polimerizados injertados de vinilacetato y/o vinilpropionato sobre polietilenglicoles, polietilenglicoles cerrados con grupos terminales en uno o ambos lados con grupos alquilo, carboxilo o amino, cloruro de polidialildimetilamonio y/o polisacáridos como en particular almidones solubles en agua, derivados de almidón y proteínas. Tales productos son descritos por ejemplo en Römpf, Chemie Lexikon 9ª edición, volumen 5, página 3569 o en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4ª edición, volumen 14/2 capítulo IV Umwandlung von Cellulose und Stärke de E. Husemann

y R. Werner, páginas 862 - 915 y en Ullmanns Encyclopedia for Industrial Chemistry, 6ª edición, volumen 28, páginas 533 y siguientes, bajo Polysaccharides.

Son adecuados por ejemplo todos los tipos de almidones, por ejemplo tanto amilosa como también amilopectina, almidones nativos, almidones modificados para que sean hidrófobos o hidrofílicos, almidones aniónicos, almidones modificados de modo catiónico, almidones degradados, en los que la degradación del almidón puede ser realizada por ejemplo de modo oxidativo, térmico, hidrolítico o enzimático y en los que para la degradación del almidón pueden usarse tanto almidones nativos como también modificados. Otros coloides protectores adecuados son dextrinas y almidones solubles en agua entrecruzados, que pueden hincharse en agua.

Preferiblemente como coloide protector se usan almidones nativos solubles en agua, que pueden ser transformados en una forma soluble en agua, por ejemplo con ayuda de una descomposición de almidón, así como almidones modificados de modo aniónico, como almidón oxidado de patata. De modo particular se prefieren almidones modificados de modo aniónico, que fueron sometidos a una reducción de peso molecular. La reducción de peso molecular es ejecutada preferiblemente por vía enzimática. El promedio de masa molar M_w del almidón degradado es por ejemplo 500 a 100.000, preferiblemente 1.000 a 30.000. Los almidones degradados tienen por ejemplo una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 0,04 a 0,5 dl/g. Tales almidones son descritos por ejemplo en el documento EP-B-0 257 412 y en el documento EP-B-0 276 770. En el caso que en la polimerización se usen coloides protectores, las cantidades aplicadas por ejemplo son de 0,5 a 50, en particular 5 a 40 % en peso, usualmente 10 a 30 % en peso, referidas a los monómeros usados en la polimerización.

Para modificar las propiedades de los polímeros, la polimerización puede ser ejecutada dado el caso en presencia de por lo menos un regulador de polimerización. Son ejemplos de reguladores de polimerización los compuestos orgánicos que contienen azufre en forma enlazada como dodecilmercaptano, tiodiglicol, etiltioetanol, sulfuro de di-n-butilo, sulfuro de di-n-octilo, sulfuro de difenilo, sulfuro de diisopropilo, 2-mercaptoetanol, 1,3-mercaptopropanol, 3-mercaptopropano-1,2-diol, 1,4-mercaptobutanol, ácido tioglicólico, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido mercaptosuccínico, ácido tioacético y tiourea, aldehídos como formaldehído, acetaldehído y propionaldehído, ácidos orgánicos como ácido fórmico, formiato de sodio o formiato de amonio, alcoholes como en particular isopropanol así como compuestos de fósforo como hipofosfito de sodio. En caso que en la polimerización se use un regulador, entonces la cantidad usada en cada caso es por ejemplo 0,01 a 5, preferiblemente 0,1 a 1 % en peso, referida a los monómeros usados en la polimerización. Los reguladores de polimerización y agentes de entrecruzamiento pueden ser usados en la polimerización independientemente uno de otro o conjuntamente. Con ello puede regularse por ejemplo la reología de las dispersiones de polímero que surgen.

La miniemulsión es polimerizada por radicales. La polimerización ocurre usualmente en presencia de por lo menos un iniciador de polimerización por radicales. Como iniciadores de polimerización entran en consideración todos los compuestos que pueden desencadenar una polimerización. Al respecto, son esencialmente peróxidos, hidroperóxidos, compuestos azo y catalizadores redox. Del documento WO-A-99/40123, página 32, fila 45 a página 34, fila 9 pueden tomarse ejemplos de iniciadores. La polimerización puede ser desencadenada también mediante acción de radiación rica en energía como radiación UV o actínica o radioactiva, en la que se trabaja dado el caso en presencia de por lo menos un sensibilizante. La polimerización de los monómeros en la miniemulsión puede ocurrir también por vía electroquímica, con ayuda de radiaciones microondas y/o por efecto de ultrasonido. La temperatura de polimerización es por ejemplo 0 a 120 °C, en la que a temperaturas por encima de 100 °C es ejecutada bajo presión elevada en equipos herméticos a la presión. Usualmente la polimerización de la miniemulsión es realizada en el intervalo de temperatura de 0 a 95 °C. La polimerización de los monómeros de la miniemulsión puede ser ejecutada de acuerdo con todos los procedimientos conocidos de polimerización. Puede ocurrir por ejemplo sin etapas o también en dos o más etapas.

La polimerización puede ser ejecutada por ejemplo también de modo que primero se realiza la polimerización de sólo máximo 50 % de los monómeros que se encuentran en la zona de polimerización. En caso que durante la polimerización ocurra una incompatibilidad entre los principios activos y el polímero que se forma, es decir los principios activos no son solubles en el polímero que surge o la mezcla de monómero y el polímero que se forma, puede suceder que los principios activos se acumulen en el núcleo de la partícula de polímero que surge y se recubran con una concha de un polímero. Entonces solamente tiene que darse suficiente tiempo al sistema que está polimerizando, para que pueda ocurrir una separación de los principios activos. La polimerización es entonces terminada sólo después de extensa o completa acumulación de los principios activos en el núcleo de las partículas de polímero que surgen. Con ayuda de toma de muestra durante la polimerización puede hacerse seguimiento a la separación de principio activo y el polímero que se está formando. Sin embargo, dependiendo de las condiciones de polimerización los principios activos pueden también ocurrir dado el caso parcialmente en la fase acuosa, formar dominios en las partículas de polímero, migrar a la superficie de las partículas de polímero o concentrarse de otro modo en el polímero o también distribuirse homogéneamente.

La polimerización de la miniemulsión puede ocurrir sin embargo sin etapas, colocando por ejemplo 5 a 30 % de la

miniemulsión que va a ser polimerizada, iniciando la polimerización y dosificando la cantidad restante de miniemulsión, de modo continuo o en porciones bajo condiciones de polimerización. Sin embargo, pueden colocarse también pequeñas cantidades de una miniemulsión en una zona de polimerización y añadir de modo continuo el resto de miniemulsión bajo condiciones de polimerización y realizar la polimerización.

5 También puede ejecutarse la polimerización en por lo menos dos etapas. Para ello primero se prepara una miniemulsión que contiene por lo menos un principio activo, de

(a) por lo menos un monómero A con insaturación etilénica con una solubilidad en agua de $> 0,01$ g/l (a 25 °C y $101,3$ kPa),

10 (b) dado el caso por lo menos un monómero B con insaturación etilénica con una solubilidad en agua de $< 0,01$ g/l (a 25 °C y $101,3$ kPa) y

(c) dado el caso por lo menos un monómero C con insaturación etilénica con al menos dos enlaces dobles,

15 y por lo menos un agente tensioactivo y dado el caso por lo menos un compuesto hidrófobo, por ejemplo decahidronaftaleno o poliisobutileno, en la que los principios activos pueden ser añadidos también durante el procedimiento de emulsificación o después de ello hasta la miniemulsión, se realiza la polimerización entonces de los monómeros de la miniemulsión hasta un rendimiento de máximo 50 %, se dosifica a continuación una macroemulsión acuosa de por lo menos un monómero (c) con insaturación etilénica con al menos dos enlaces dobles en la molécula y se termina la polimerización.

20 Sin embargo, usualmente se parte de una solución de por lo menos un principio activo en por lo menos un monómero, que primero está emulsificado en agua en presencia de por lo menos un agente tensioactivo, hasta dar una miniemulsión. Después de ello se realiza la polimerización de los monómeros de la miniemulsión hasta un rendimiento de máximo 35 %, se añade a continuación una macroemulsión acuosa de por lo menos un monómero (c) con insaturación etilénica con al menos dos enlaces dobles en la molécula, bajo condiciones de polimerización y se termina la polimerización del resto de monómeros bien sea simultáneamente con la dosificación del monómero (c) o después de ella.

25 Sin embargo, la polimerización puede ser ejecutada también sin etapas, colocando por ejemplo una parte de la miniemulsión, iniciando la polimerización y dosificando el resto de miniemulsión de modo continuo o en porciones bajo condiciones de polimerización.

30 En otra forma de realización de la invención, a una mezcla de una miniemulsión, que contiene por lo menos un principio activo, colocada previamente, calentada a temperatura de polimerización, de los monómeros (a) y dado el caso (b) se añade un iniciador de polimerización el cual es suficiente para iniciar máximo 25% de los monómeros colocados, se añade la fracción remanente de esta miniemulsión y una mezcla acuosa de por lo menos un monómero (c) y se dosifica, de acuerdo con el consumo del iniciador añadido por polimerización, más iniciador de polimerización para realizar la polimerización de los monómeros restantes.

35 Los agentes de entrecruzamiento de acuerdo con (c) que pueden ser usados opcionalmente, son dosificados en ausencia de solvente, en lo cual la dosificación puede ocurrir completamente al inicio de la adición - antes del comienzo de la verdadera polimerización - en una ocasión o también en el transcurso del procedimiento. En caso que se usen por lo menos dos agentes de entrecruzamiento, estos pueden ser dosificados como mezcla o separados uno de otro de manera sincronizada o también escalonada. Los agentes de entrecruzamiento pueden ser introducidos también conjuntamente con los monómeros en la miniemulsión. También pueden ser emulsificados en agua y dosificados en su totalidad como adición de emulsión o también en modo de operar de adición junto con la miniemulsión. Al respecto, es ventajoso cuando al menos un tensioactivo garantiza la estabilidad de la emulsión de agente de entrecruzamiento.

Preferiblemente para la miniemulsión se usa como fase oleosa

(a) metilmetacrilato, estireno, vinilacetato, metilacrilato, etilmetacrilato, ácido acrílico y/o ácido metacrílico,

45 (b) estearilacrilato, laurilacrilato y/o palmitilacrilato y

(c) butanodioldiacrilato, pentaeritritoltetraacrilato, pentaeritritoltriacrilato, alilacrilato, alilmetacrilato, divinilbenceno y/o trimetilolpropanotriacrilato.

50 Se obtienen dispersiones acuosas de polímero que contienen principios activos. La concentración de sólidos de estas dispersiones acuosas es de 10 a 60 , preferiblemente 20 a 45 % en peso. Las dispersiones acuosas de polímero contienen partículas dispersas con un promedio de diámetro de partícula < 1.000 nm, usualmente < 500 nm, por ejemplo 5 a 450 nm, preferiblemente 10 a 300 nm y en particular 50 a 250 nm. Las partículas de polímero

consisten esencialmente en una matriz de polímero y contienen por lo menos un pesticida como principio activo, en una cantidad de 0,5 a 60 % en peso. Esta cantidad corresponde por regla general a las cantidades que son usadas en la fase oleosa de la miniemulsión, puesto que mediante el procedimiento descrito anteriormente se logra que por lo menos 80 % en peso, preferiblemente por lo menos 90 % en peso, preferido de modo particular por lo menos 95 % en peso del principio activo usad, o sea copolimerizado en las partículas obtenidas de polímero.

Como ya se describió anteriormente, el principio activo puede estar distribuido por ejemplo de manera homogénea en la matriz de polímero o estar presente en forma de dominios en las partículas de polímero. Sin embargo, las partículas dispersas pueden estar constituidas también por un núcleo y una concha, en las que el núcleo de las partículas contiene por lo menos un principio activo, que está envuelto por una concha de una matriz de polímero. Sin embargo, el principio activo puede fugarse también parcialmente o casi completamente de la matriz de polímero. Está presente en la fase acuosa en forma de partículas con un promedio de diámetro de aproximadamente 40 a 400 nm, las cuales están estabilizadas con ayuda de tensioactivos.

A partir de las dispersiones acuosas fabricadas según el procedimiento de acuerdo con la invención, pueden obtenerse polvos de polímero que contienen por lo menos un principio activo, evaporando los componentes volátiles de una dispersión acuosa de polímeros que contiene por lo menos un principio activo. Las dispersiones fabricadas de acuerdo con la invención y los polvos de polímero obtenidos a partir de ellas tienen como ventaja que liberan de manera controlada los principios activos y protegen contra la descomposición, es decir los principios activos son liberados de modo continuo durante un período de tiempo más largo y están protegidos ampliamente ante las influencias externas. Con ello, los principios activos están presentes en una matriz ventajosa de modo particular para su aplicación.

Son de interés técnico por ejemplo los polvos de polímero obtenidos por ejemplo mediante secado por atomización, a partir de las dispersiones acuosas fabricadas de acuerdo con la invención, que contienen un principio activo. De acuerdo con otra forma de realización de la invención, se usa una dispersión acuosa para la protección de plantas, que es obtenible mediante la polimerización de una miniemulsión, que contiene por lo menos un principio activo.

Las dispersiones acuosas que contienen principios activos fabricados de acuerdo con la invención, así como los polvos de polímero que contienen por lo menos un principio activo obtenibles a partir de ellas, mediante eliminación de la fase acuosa, son usadas preferiblemente en formulaciones agroquímicas. El concepto de la formulación agroquímica es aclarado más, posteriormente. Por ello, la invención se refiere también al uso de las dispersiones fabricadas según el procedimiento de acuerdo con la invención, para la regulación del crecimiento de plantas y/o para combatir vegetaciones indeseadas y/o para combatir ataque de insectos o ácaros indeseados sobre plantas y/o para combatir hongos fitopatógenos y/o para el tratamiento de semillas.

El procedimiento y/o la regulación del crecimiento de plantas y/o para combatir ataque de insectos o ácaros indeseados sobre plantas y/o para combatir hongos fitopatógenos y/o para el tratamiento de semillas está caracterizado porque los hongos fitopatógenos/insectos o ácaros, su espacio vital o las plantas que van a ser protegidas frente al ataque de hongos e insectos, los suelos o semillas de plantas útiles, son tratados con una cantidad eficaz de una formulación agroquímica que comprende una dispersión fabricada según el procedimiento de acuerdo con la invención, o polvo de polímero obtenible a partir de ella mediante eliminación de la fase acuosa.

El procedimiento para combatir vegetaciones indeseadas está caracterizado porque las plantas, los suelos sobre los cuales crecen las plantas, o semillas, son tratados con una cantidad eficaz de una formulación agroquímica que comprende una dispersión fabricada según el procedimiento de acuerdo con la invención, o polvo de polímero obtenible a partir de ella mediante eliminación de la fase acuosa.

Combatir las vegetaciones indeseadas significa el combate/destrucción de plantas que crecen en los sitios en los cuales son indeseadas, por ejemplo de plantas dicotiledóneas de los tipos: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Taraxacum;

plantas monocotiledóneas de los tipos: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactiloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

El concepto de insectos o ácaros indeseados describe, pero no está limitado a los siguientes géneros:

Lepidoptera, por ejemplo Agrotis ypsilon, Agrotis segetum, Alabama argillacea, Anticarsia gemmatalis, Argyresthia conjugella, Autographa gamma, Bupalus piniarius, Cacoecia murinana, Capua reticulana,

- 5 Cheimatobia brumata, Choristoneura fumiferana, Choristoneura occidentalis, Cirphis unipuncta, Cydia pomonella, Dendrolimus pini, Diaphania nitidalis, Diatraea grandiosella, Earias insulana, Elasmopalpus lignosellus, Eupoecilia ambiguella, Evetria bouliana, Feltia subterranea, Galleria mellonella, Grapholita funebrana, Grapholita molesta, Heliothis armigera, Heliothis virescens, Heliothis zea, Hellula undalis,
- 10 Hibernia defoliaria, Hyphantria cunea, Hyponomeuta malinellus, Keiferia lycopersicella, Lambdina fiscellaria, Laphygma exigua, Leucoptera coffeella, Leucoptera scitella, Lithocolletis blancardella, Lobesia botrana, Loxostege sticticalis, Lymantria dispar, Lymantria monacha, Lyonetia clerkella, Malacosoma neustria, Mamestra brassicae, Orgyia pseudotsugata, Ostrinia nubilalis, Panolis flammea, Pectinophora gossypiella, Peridroma saucia, Phalera bucephala, Phthorimaea operculella, Phillocnistis citrella, Pieris brassicae,
- 15 Plathypena scabra, Plutella xilostella, Pseudoplusia includens, Rhyacionia frustrana, Scrobipalpula absoluta, Sitotroga cerealella, Sparganothis pilleriana, Spodoptera frugiperda, Spodoptera littoralis, Spodoptera litura, Thaumtopoea pityocampa, Tortrix viridana, Trichoplusia ni y Zeiraphera canadensis;
- 20 escarabajos (Coleoptera) por ejemplo Agrilus sinuatus, Agriotes lineatus, Agriotes obscurus, Amphimallus solstitialis, Anisandrus dispar, Anthonomus grandis, Anthonomus pomorum, Atomaria linearis, Blastophagus piniperda, Blitophaga undata, Bruchus rufimanus, Bruchus pisorum, Bruchus lentis, Byctiscus betulae, Cassida nebulosa, Cerotoma trifurcata, Ceuthorrhynchus assimilis, Ceuthorrhynchus napi, Chaetocnema tibialis, Conoderus vespertinus, Crioceris asparagi, Diabrotica longicornis, Diabrotica 12-punctata, Diabrotica virgifera, Epilachna varivestis, Epitrix hirtipennis, Eutinobothrus brasiliensis, Hilobius abietis, Hypera brunneipennis, Hypera postica, Ips typographus, Lema bilineata, Lema melanopus, Leptinotarsa decemlineata, Limonius californicus, Lissorhoptrus oryzophilus, Melanotus communis, Meligetes aeneus, Melolontha hippocastani, Melolontha, Oulema oryzae, Ortiorrhynchus sulcatus, Otiorrhynchus ovatus, Phaedon cochleariae, Phyllotreta chrysocephala, Phyllophaga sp., Phyllopertha horticola, Phyllotreta nemorum, Phyllotreta striolata, Popillia japonica, Sitona lineatus y Sitophilus granaria;
- 25 Diptera, por ejemplo Aedes aegypti, Aedes vexans, Anastrepha ludens, Anopheles maculipennis, Ceratitis capitata, Chrysomya bezziana, Chrysomya hominivorax, Chrysomya macellaria, Contarinia sorghicola, Cordilobia anthropophaga, Culex pipiens, Dacus cucurbitae, Dacus oleae, Dasineura brassicae, Fannia canicularis, Gasterophilus intestinalis, Glossina morsitans, Haematobia irritans, Haplodiplosis equestris, Hilemyia platura, Hypoderma lineata, Liriomyza sativae, Liriomyza trifolii, Lucilia caprina, Lucilia cuprina, Lucilia sericata, Lycoria pectoralis, Mayetiola destructor, Musca domestica, Muscina stabulans, Oestrus ovis, Oscinella frit, Pegomya hysocyami, Phorbia antiqua, Phorbia brassicae, Phorbia coarctata, Rhagoletis cerasi, Rhagoletis pomonella, Tabanus bovinus, Tipula oleracea y Tipula paludosa;
- 30 Thysanoptera por ejemplo Frankliniella fusca, Frankliniella occidentalis, Frankliniella tritici, Scirtothrips citri, Thrips oryzae, Thrips palmi y Thrips tabaci;
- 35 Hymenoptera por ejemplo Athalia rosae, Atta cephalotes, Atta sexdens, Atta texana, Hoplocampa minuta, Hoplocampa testudinea, Monomorium pharaonis, Solenopsis geminata y Solenopsis invicta;
- Heteroptera por ejemplo Acrosternum hilare, Blissus leucopterus, Cyrtopeltis notatus, Dysdercus cingulatus, Dysdercus intermedius, Eurygaster integriceps, Euschistus impictiventris, Leptoglossus phillopus, Lygus lineolaris, Lygus pratensis, Nezara viridula, Piesma quadrata, Solubea insularis y Thyanta perditor;
- 40 Homoptera por ejemplo Acyrthosiphon onobrychis, Adelges laricis, Aphidula nasturtii, Aphis fabae, Aphis forbesi, Aphis pomi, Aphis gossypii, Aphis grossulariae, Aphis schneideri, Aphis spiraeicola, Aphis sambuci, Acyrthosiphon pisum, Aulacorthum solani, Brachycaudus cardui, Brachycaudus helichrysi, Brachycaudus persicae, Brachycaudus prunicola, Brevicoryne brassicae, Capitophorus horni, Cerosipha gossypii, Chaetosiphon fragaefolii, Cryptomyzus ribis, Dreyfusia nordmanniana, Dreyfusia piceae, Dysaphis radicola, Dysaulacorthum pseudosolani, Dysaphis plantaginea, Dysaphis pyri, Empoasca fabae, Hyalopterus pruni,
- 45 Hyperomyzus lactucae, Macrosiphum avenae, Macrosiphum euphorbiae, Macrosiphon rosae, Megoura viciae, Melanaphis pyrius, Metopolophium dirhodum, Myzodes persicae, Myzus ascalonicus, Myzus cerasi, Myzus varians, Nasonovia ribis-nigri, Nilaparvata lugens, Pemphigus bursarius, Perkinsiella saccharicida, Phorodon humuli, Psilla mali, Psilla piri, Rhopalomyzus ascalonicus, Rhopalosiphum maidis, Rhopalosiphum padi, Rhopalosiphum insertum, Sappaphis mala, Sappaphis mali, Schizaphis graminum,
- 50 Schizoneura lanuginosa, Sitobion avenae, Trialeurodes vaporariorum, Toxoptera aurantiund, y Viteus vitifolii;
- termitas (Isoptera), por ejemplo Calotermes flavicollis, Leucotermes flavipes, Reticulitermes lucifugus y Termes natalensis;
- 55 Orthoptera, por ejemplo Acheta domestica, Blatta orientalis, Blattella germanica, Forficula auricularia, Grillotalpa, Locusta migratoria, Melanoplus bivittatus, Melanoplus femur-rubrum, Melanoplus mexicanus,

Melanoplus sanguinipes, Melanoplus spretus, Nomadacris septemfasciata, Periplaneta americana, Schistocerca americana, Schistocerca peregrina, Stauronotus maroccanus y Tachycines asynamorus;

Arachnoidea, por ejemplo Acarina, por ejemplo de las familias Argasidae, Ixodidae y Sarcoptidae, por ejemplo Amblyomma americanum, Amblyomma variegatum, Argas persicus, Boophilus annulatus, Boophilus decoloratus, Boophilus microplus, Dermacentor silvarum, Hyalomma truncatum, Ixodes ricinus, Ixodes rubicundus, Ornithodoros moubata, Otobius megnini, Dermanyssus gallinae, Psoroptes ovis, Rhipicephalus appendiculatus, Rhipicephalus evertsi, Sarcoptes scabiei, y Eriophyidae spp. por ejemplo Aculus schlechtendali, Phillocoprata oleivora y Eriophyes sheldoni; Tarsonemidae spp. por ejemplo Phytanemus palidus y poliphagotarsonemus latus; Tenuipalpidae spp. por ejemplo Brevipalpus phoenicis; Tetranychidae spp. por ejemplo Tetranychus cinnabarinus, Tetranychus kanzawai, Tetranychus pacificus, Tetranychus telarius y Tetranychus urticae, Panonychus ulmi, Panonychus citri, y oligonychus pratensis;

nemátodos, en particular nemátodos parásitos de plantas, por ejemplo nemátodos de nudos de raíz de plantas, Meloidogyne hapla, Meloidogyne incognita, Meloidogyne javanica, y otras especies Meloidogyne; nemátodos que forman quistes, Globodera rostochiensis y otras especies Globodera; Heterodera avenae, Heterodera glycines, Heterodera schachtii, Heterodera trifolii, y otras especies Heterodera; nemátodos de bilis de semilla, especie Anguina; nemátodos del tallo y hojas, especies Aphelenchoides; nemátodos de aguijón, Belonolaimus longicaudatus y otras especies de Belonolaimus Species; nemátodos de pino, Bursaphelenchus xilophilus y otras especies de Bursaphelenchus; nemátodos de anillo, especies de Criconema, especies de Criconemella, especies de Criconemoides, especies de Mesocriconema; nemátodos de tallo y bulbo, Ditylenchus destructor, Ditylenchus dipsaci y otras especies de Ditylenchus; nemátodos de punzón, especies de Dolichodorus; nemátodos de espiral, Heliocotilenchus multicinctus y otras especies de Helicotilenchus; nemátodos de funda y de tipo funda, especies de Hemicycliophora y especies de Hemicriconemoides; especies de Hirshmanniella; nemátodos de lanza, especies de Hoploaimus; nemátodos de falso nudo de raíz, especies de Nacobbus; nemátodos de aguja, Longidorus elongatus y otras especies de Longidorus; nemátodos de lesión, Pratilenchus neglectus, Pratilenchus penetrans, Pratilenchus curvatus, Pratilenchus goodeyi y otras especies de Pratilenchus; nemátodos de excavación, Radopholus similis y otras especies de Radopholus; nemátodos reniformes, Rotilenchus robustus y otras especies de Rotilenchus; especies de Scutellonema; nemátodos de raíz achaparrada, Trichodorus primitivus y otras especies de Trichodorus, especies de Paratrachodorus; nemátodos que atrofan, Tilenchorhynchus claytoni, Tilenchorhynchus dubius y otras especies de Tilenchorhynchus; nemátodos cítricos, especies de Tilenchulus; nemátodos de daga, especies de Xiphinema;

así como patógenos de arroz como por ejemplo gorgojo de agua de arroz (Lissorhoptrus oryzophilus), barrenador del tallo de arroz (Chilo suppressalis), rodillo de hoja de arroz, escarabajo de hoja de arroz, minero de hoja de arroz (Agromyza oryzae), saltamontes (Nephotettix spp.; especialmente saltamontes marrón pequeño, saltamontes de arroz verde), cicadellas (Delphacidae; especialmente cicadella de espalda blanca, cicadella de arroz marrón), chinches;

el concepto del hongo fitopatógeno describe, pero no está limitado a, las siguientes especies:

Blumeria graminis (oidio verdadero) en cereales, Erysiphe cichoracearum y Sphaerotheca fuliginea en calabazas, Podosphaera leucotricha en manzanas, Uncinula necator en vid, Puccinia-Arten en cereales, tipos de Rhizoctonia en algodón, arroz y césped, tipos de Ustilago en cereales y caña de azúcar, Venturia inaequalis en manzanas, tipos de Bipolaris- y Drechslera en cereales, arroz y césped, Septoria nodorum en trigo, Botrytis cinerea en fresas, verduras, plantas ornamentales y vid, tipos de Mycosphaerella en bananos, nueces y cereales, Pseudocercospora herpotrichoides en trigo y cebada, Pyricularia oryzae en arroz, Phytophthora infestans en patatas y tomates, tipos de Pseudoperonospora en calabazas y lúpulo, Plasmopara viticola an vid, tipos de Alternaria verduras y frutas así como tipos de Fusarium y Verticillium, tipos de Bipolaris y Drechslera así como Pyricularia oryzae, Corticium sasakii (syn. Rhizoctonia solani) y Cochliobolus miyabeanus en plantas de arroz y dado el caso en sus semillas, Paecilomyces variotii en materiales como madera.

Con ayuda de los principios activos que están presentes en los polímeros de las dispersiones acuosas fabricadas de acuerdo con la invención, es posible controlar el crecimiento de plagas indeseadas y/o combatir los insectos fitopatógenos y/u hongos fitopatógenos.

Un objeto de la presente invención son formulaciones agroquímicas que comprenden dispersiones acuosas de polímero o polvos de polímero, que fueron fabricados como ya se mencionó anteriormente mediante eliminación de la fase acuosa, a partir de la dispersión fabricada según procedimientos acuerdo con la invención, que contienen principios activos obtenibles según procedimientos acuerdo con la invención.

- Para ello las dispersiones acuosas de polímero que contienen principios activos obtenibles según procedimientos de acuerdo con la invención, pueden ser usadas directamente o de modo opcional pueden contener otros agentes auxiliares adecuados para la formulación, como por ejemplo sustancias tensioactivas (como humectantes, agentes de adherencia, emulsificantes o agentes de dispersión), agentes para combatir la espuma, espesantes, materiales de soporte, anticongelantes así como bactericidas. Los polvos de polímero pueden ser usados directamente o de modo opcional pueden contener otros agentes auxiliares adecuados para la formulación (por ejemplo sustancias tensioactivas (como humectantes agentes de adherencia, emulsificantes o dispersantes), agentes para combatir la espuma, espesantes, materiales de soporte, anticongelantes así como bactericidas, así como dado el caso solventes.
- 5
- 10 La importancia y correspondiente uso de los agentes mencionados anteriormente se orienta por el tipo de formulación pretendido así como por la naturaleza del principio activo. En caso que se usen materiales de soporte, en particular en formulaciones sólidas, entonces están presentes en las formulaciones usualmente en una cantidad de 0,1 a 99 % en peso, preferiblemente en 10 a 80 % en peso. La cantidad de otros agentes auxiliares en las formulaciones es, en tanto se usen, por ejemplo 0,1 a 40 % en peso.
- 15 En caso que se usen solventes, entran en consideración por ejemplo agua, solventes aromáticos (por ejemplo productos Solvesso®, xileno), parafinas (por ejemplo fracciones de petróleo), alcoholes (por ejemplo metanol, butanol, pentanol, bencilalcohol), cetonas (por ejemplo ciclohexanona, gamma-butirolactona), pirrolidonas (NMP, NOP), acetatos (glicoldiacetato), glicoles, dimetilamidas de ácidos grasos, ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos. Básicamente pueden usarse también mezclas de solventes.
- 20 Son ejemplos de espesantes (es decir compuestos que imparten a la formulación un comportamiento de fluidez pseudoplástico, es decir elevada viscosidad en el estado de reposo y baja viscosidad en el estado de movimiento) por ejemplo polisacáridos, goma xantano (Kelzan® de la compañía Kelco), Rhodopol® 23 (Rhone Poulenc) o Veegum® (compañía R.T. Vanderbilt) o minerales inorgánicos en capas como Attagel® (compañía Engelhardt).
- 25 Como antiespumantes entran en consideración por ejemplo emulsiones de silicona (por ejemplo Silikon® SRE, compañía Wacker o Rhodorsil® de la compañía Rhodia), alcoholes de cadena larga, ácidos grasos, compuestos fluoroorgánicos y sus mezclas.
- Pueden usarse bactericidas por ejemplo para la estabilización de formulaciones agroquímicas acuosas. Son bactericidas adecuados por ejemplo Proxel® de la compañía ICI o Actacid® RS de la compañía Thor Chemie y Kathon® MK de la compañía Rohm & Haas. Son anticongelantes adecuados por ejemplo etilenglicol, propilenglicol o glicerina.
- 30 Son ejemplos de materiales de soporte las harinas de piedra natural (por ejemplo caolines, arcillas, talco, tiza) y harinas de piedras sintéticas (por ejemplo ácido silícico altamente disperso, silicatos).
- 35 Son ejemplos de sustancias tensioactivas sales de metales alcalinos, alcalinotérreos, de amonio de ácido ligninosulfónico, ácido naftalenosulfónico, ácido fenolsulfónico, ácido dibutilnaftalenosulfónico, alquilarilsulfonatos, alquilsulfatos, alquilsulfonatos, sulfatos de alcohol graso, ácidos grasos y alcoholglicoléteres de alcohol graso sulfatados, además productos de condensación de naftaleno sulfonado y derivados de naftaleno con formaldehído, productos de condensación de naftaleno o de ácido naftalenosulfónico con fenol y formaldehído, polioxietilenoalcohol graso-éteres como polioxietilenoctilfenoléter, isooctilfenol etoxilado, octilfenol, nonilfenol, alquilfenolpoliglicoléter, tributilfenilpoliglicoléter, tristerilfenilpoliglicoléter, alquil-arilpolieteralcoholes, condensados de alcohol-óxido de etileno y de alcohol graso-óxido de etileno, aceite de ricino etoxilado, polioxietilenoalquiléter, polioxipropileno etoxilado, laurilalcoholpoli-glicoleteracetato, sorbitoléster, licor agotado de ligninasulfito y metilcelulosa.
- 40
- 45 Se mencionan ejemplos de tipos de formulación que se fabrican a base de los polvos de polímero o las dispersiones de acuerdo con la invención, que son suspensiones, concentrados dispersables, pastas, pastillas, polvos humectables, polvos finos (DP) o granulados (GR, FG, GG, MG), que pueden ser solubles o dispersables en agua. Los tipos familiares de formulación para el tratamiento de semillas son FS (concentrados fluidos), DS (polveros para tratamiento seco), WS (polveros dispersables en agua para tratamiento en pasta líquida), SS (polveros solubles en agua SS). La fabricación de estas formulaciones así como la tecnología necesaria para ello son conocidas por los expertos (véanse los documentos US 3.060.084, EP-A 707 445 (para concentrados líquidos), Browning, "Agglomeration", Chemical Engineering, dic. 4 de 1967, 147-48, Perry's Chemical Engineer's Handbook, 4ª ed., Mc-Graw-Hill, Nueva York, 1963, pp. 8-57 y siguientes. WO 91/13546, US 4,172,714, US 4,144,050, US 3,920,442, US 5,180,587, US 5,232,701, US 5,208,030, GB 2,095,558, US 3,299,566, Klingman, Weed Control as a Science, John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, 1961, Hance et al., Weed Control Handbook, 8ª ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1989 y Mollet, H., Grubemann, A., Formulation Technology, editorial Wiley VCH
- 50
- 55 GmbH, Weinheim (República Federal de Alemania), 2001), 2. D. A. Knowles, Chemistry and Technology of

Agrochemical Formulations, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1998 (ISBN 0-7514-0443-8).

Por ejemplo los granulados son finamente molidos y unidos con 95,5 % de materiales de soporte. Al respecto, los procedimientos familiares son la extrusión, el secado por atomización o el lecho fluido. Mediante ellos se obtiene un granulado para la aplicación directa.

5 Para la fabricación de líquidos atomizables, emulsiones, pastas o dispersiones en aceite entran en consideración fracciones de aceite mineral de punto de ebullición medio a alto, como queroseno o aceite diesel, además aceite de alquitrán de hulla así como aceites de origen vegetal o animal, hidrocarburos alifáticos, cíclicos y aromáticos, por ejemplo tolueno, xileno, parafina, tetrahidronaftaleno, naftalenos alquilados o sus derivados, metanol, etanol, propanol, butanol, ciclohexanol, ciclohexanona, isoforona, solventes fuertemente polares, por ejemplo
10 dimetilsulfóxido, N-metilpirrolidona o agua.

Los agentes en polvo, abrasivos y agentes para espolvorear pueden ser fabricados mediante mezcla o molienda conjunta de las dispersiones acuosas de polímero que contienen principio activo, o de los polvos obtenibles a partir de ellas por ejemplo mediante secado por atomización, con un material sólido de soporte.

15 Los granulados, por ejemplo granulados de envoltura, de impregnación y homogéneos, pueden ser fabricados mediante unión de los productos fabricados de acuerdo con la invención, sobre materiales sólidos de soporte. Son materiales sólidos de soporte por ejemplo tierras minerales, como geles de sílice, silicatos, talco, caolín, Attaclay, caliza, cal, tiza, bolus, loess, arcilla, dolomita, tierra de diatomeas, sulfato de calcio y magnesio, óxido de magnesio, plásticos molidos, fertilizantes, como por ejemplo sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, ureas, y productos vegetales, como harina de cereales, harina de cortezas de árbol, harina de madera y
20 harina de conchas de nuez, polvo de celulosa y otros materiales sólidos de soporte. En caso de requerirse, el producto final obtenido puede ser secado antes de otro procesamiento.

La presente invención comprende también semillas que fueron tratadas con una formulación agroquímica de acuerdo con la invención.

25 El concepto de tratamiento de semillas comprende todas las técnicas establecidas (revestimiento de semillas, recubrimiento de semillas, espolvoreado de semillas, remojo de semillas, recubrimiento de semillas con película, recubrimiento de semillas con varias capas, incrustación de semillas, goteo de semillas y granulación de semillas).

El concepto de semilla comprende semillas de todos los tipos, como por ejemplo granos, semillas, frutos, tubérculos, esquejes y formas similares. El concepto semilla describe preferiblemente aquí granos y semillas.

30 Son semillas adecuadas las semillas de cereales, semillas de cultivo de cereal, semillas de cultivos de raíces, semillas oleaginosas, semillas de verduras, semillas de especias, semillas de plantas ornamentales, por ejemplo semillas de trigo duro, trigo, cebada, avena, centeno, maíz (maíz forrajero y maíz dulce), soja, semillas oleaginosas, verduras crucíferas, algodón, girasol, banano, arroz, colza, remolacha, remolacha azucarera, remolacha forrajera, berenjena, patata, hierba, césped (ornamental), hierba forrajera, tomate, puerro, calabaza, repollo, lechuga iceberg, pimiento, pepinos, melones, brassica spp, frijoles, guisantes, ajo, cebollas, zanahorias,
35 plantas tuberosas como la caña de azúcar, tabaco, uvas, petunia y geranios, pensamientos, bálsamo, preferiblemente trigo, maíz, soja y arroz.

Como semillas pueden usarse también las semillas de plantas transgénicas u obtenidas mediante métodos convencionales de cultivo.

40 De este modo pueden usarse semillas que son tolerantes frente a los herbicidas, fungicidas o insecticidas, por ejemplo frente a las sulfonilureas (por ejemplo EP-A-0257993, Pat. EEUU No. 5,013,659), imidazolinonas (por ejemplo US 6222100, WO0182685, WO0026390, WO9741218, WO9802526, WO9802527, WO 04/106529, WO 05/20673, WO 03/14357, WO 03/13225, WO 03/14356, WO 04/16073), herbicidas tipo glufosinato (por ejemplo EP-A-0242236, EP-A-242246) o herbicidas tipo glifosato (por ejemplo WO 92/00377) o herbicidas de las clases de las ciclohexadienonas/ácidos ariloxifenoxipropiónicos (por ejemplo US 5,162,602 , US 5,290,696 , US 5,498,544 ,
45 US 5,428,001 , US 6,069,298 , US 6,268,550 , US 6,146,867 , US 6,222,099 , US 6,414,222); o semillas de plantas transgénicas, por ejemplo algodones que producen toxina de Bacillus thuringiensis (toxina Bt) y por ello son resistentes frente a determinados organismos de deterioro (por ejemplo EP-A-0142924, EP-A-0193259).

Además pueden usarse también semillas de plantas que, en comparación con las plantas convencionales, exhiben propiedades modificadas. Son ejemplos de ello la síntesis modificada de almidón (por ejemplo WO 92/11376, WO
50 92/14827, por ejemplo WO 91/19806) o composiciones de ácidos grasos (por ejemplo WO 91/13972).

Para el tratamiento de semillas se usan en general cantidades de aplicación de pesticidas de 0,1 a 10kg/100 kg de semilla, preferiblemente 0,1 a 5kg/100 kg, en particular 0,1 a 2,5kg/100 kg.

Ejemplos

Los datos de porcentaje en los ejemplos significan porcentaje en peso. La determinación de los tamaños de gotas de la miniemulsión ocurrió con ayuda de un equipo de análisis de partículas Coulter N4 Plus en muestras al 0,01 % en peso de la emulsión. Los promedios de tamaño de partícula de las partículas de polímero dispersas fueron determinados con ayuda de un Coulter LS 230 en muestras al 0,01 % en peso de las dispersiones acuosas.

Ejemplo 1

En una mezcla de 142,5 g de metilmetacrilato y 7,5 g de estearilacrilato se disolvieron 30 g de fungicida Epoxiconazol a temperatura ambiente en un periodo de 15 minutos.

Esta solución fue entonces incorporada en 15 g de una solución acuosa al 15% de laurilsulfato de sodio y 663,56 g de agua completamente desmineralizada y allí fue emulsificada. La macroemulsión así fabricada fue a continuación llevada a un tamaño de gota de aproximadamente 192 nm, mediante ultrasonido. Esta miniemulsión era estable al almacenamiento.

Se colocaron 188,74 g de (24% de la cantidad total) de la miniemulsión en un reactor y se calentaron a 80 °C. A 80 °C se añadieron en una sola vez entonces 4,5 g de una solución acuosa al 2% de persulfato de sodio. A continuación se dosificaron 597,82 g de (76% de la cantidad total) de la miniemulsión y simultáneamente en una adición separada, una mezcla agitada (emulsión) de 15 g de agua y 7,5 g de pentaeritritol-tetraacrilato y 0,75 g de una solución acuosa al 15% de laurilsulfato de sodio, en un período de en cada caso 60 minutos. Después de ello se agitó la mezcla de reacción aun por 30 minutos a 80 °C. Después de este tiempo se realizó la polimerización de aproximadamente 10% de los monómeros.

Para polimerizar el resto de los monómeros, se dosificaron a la mezcla de reacción calentada a 80 °C, en un intervalo de tiempo de 60 minutos, 70,5 g de una solución acuosa al 2% de persulfato de sodio, se agitó la mezcla para la polimerización adicional a continuación por otros 60 minutos a 80 °C, se dejó entonces enfriar a 25 °C y se filtró primero sobre una criba de malla de 500 μ y entonces sobre una de 125 μ m, para eliminar el producto coagulado.

Se obtuvo así una dispersión acuosa de polímero con un promedio de diámetro de partícula de las partículas de polímero de 136 nm. Como mostraron las fotografías de microscopio electrónico sobre partículas de polímero en polvo, que fueron obtenidas mediante secado de la dispersión acuosa, se trataba de partículas de núcleo-concha, en las cuales el fungicida Epoxiconazol se encontraba al menos parcialmente en la concha y el polímero en el núcleo. La dispersión era estable al almacenamiento.

Ejemplo 2

En una mezcla de 190 g de n-butilacrilato y 10 g de estearilacrilato se disolvieron 30 g del fungicida Epoxiconazol a 80 °C en un período de 15 minutos.

Esta solución fue entonces incorporada en una solución caliente a 80 °C, de 20 g de una solución acuosa al 15% de laurilsulfato de sodio y 844,7 g de agua totalmente desmineralizada y fue emulsificada. La macroemulsión así fabricada fue entonces llevada mediante paso triple a través de un homogeneizador de alta presión APV-Gaulin (15 MPa) a 80 °C, a un tamaño de gota de aproximadamente 200 nm. Esta miniemulsión fue estable al almacenamiento por 24 h.

Se colocaron en un reactor 1.098,7 g de (100% de la cantidad total) de la miniemulsión, a 80 °C. A 80 °C se añadieron entonces 6 g de una solución acuosa al 2% de persulfato de sodio, en una vez. A continuación se dosificaron una mezcla agitada (emulsión) de 20 g de agua totalmente desmineralizada y 10 g de pentaeritritol-tetraacrilato y 1,0 g de una solución acuosa al 15% de laurilsulfato de sodio, en un período de 60 minutos. Después de ello se agitó la mezcla de reacción aún por 30 minutos a 80 °C. Después de este tiempo se realizó la polimerización de aproximadamente 10% de los monómeros.

Para terminar la polimerización, se dosificaron a la mezcla de reacción calentada a 80 °C en un intervalo de tiempo de 60 minutos, 94 g de una solución acuosa al 2% de persulfato de sodio, se agitó la mezcla para la polimerización adicional a continuación por otros 60 minutos, a 80 °C. Mediante adición de 6 g de tert.-butilhidroperóxido y otro tiempo de reacción adicional, pudo terminarse la polimerización. Se dejó enfriar la mezcla de reacción entonces a 25 °C y se filtró sobre una criba de malla de 500 μ m y después de ello sobre una de 125 μ m, para eliminar el producto coagulado.

Se obtuvo una dispersión acuosa de polímero con un promedio de diámetro de partícula de las partículas de polímero, de 134 nm. La dispersión era estable al almacenamiento.

Ejemplo 3

En una mezcla de 190 g de metilmetacrilato y 10 g de estearilacrilato se disolvieron 32,9 g del fungicida en polvo Triticonazol a 80 °C en un período de 15 minutos.

5 Esta solución fue entonces incorporada en una solución caliente a 80 °C de 20 g de una solución acuosa al 15% de laurilsulfato de sodio y 841,8 g de agua totalmente desmineralizada, y fue emulsificada. La macroemulsión así fabricada fue entonces llevada mediante paso triple a través de un homogeneizador de alta presión APV-Gaulin (15 MPa) a 80 °C hasta un tamaño de gota de aproximadamente 200 nm. Esta miniemulsión fue estable al almacenamiento por 24 h.

10 Se colocaron en un reactor 1.094,7 g de (100% de la cantidad total) la miniemulsión, a 80 °C. A 80 °C se añadieron en una vez entonces 6 g de una solución acuosa al 2% de persulfato de sodio. A continuación se dosificaron una mezcla agitada (emulsión) de 20 g de agua totalmente desmineralizada y 10 g de pentaeritrol-tetraacrilato y 1,0 g de una solución acuosa al 15% de laurilsulfato de sodio en un período de 60 minutos. Después de ello se agitó la mezcla de reacción aun por 30 minutos a 80 °C. Después de este tiempo se realizó la polimerización de aproximadamente 10% de los monómeros.

15 Para terminar la polimerización, se dosificaron a la mezcla de reacción calentada a 80 °C en un intervalo de tiempo de 60 minutos, 94 g de una solución acuosa al 2% de persulfato de sodio, se agitó la mezcla para la polimerización adicional a continuación por otros 60 minutos a 80 °C. Mediante adición de 8 g de tert.-butilhidroperóxido y otro tiempo de reacción adicional, pudo terminarse la polimerización. Se dejó enfriar entonces la mezcla de reacción a 25 °C y se filtró sobre una criba de malla de 500µm y después de ello sobre una de 125µm, para eliminar el producto coagulado.

20 Se obtuvo una dispersión acuosa de polímero con un promedio de diámetro de partícula de 131 nm, en la que las partículas de polímero contenían prácticamente la totalidad del fungicida usado en la polimerización. La dispersión era estable al almacenamiento.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de dispersiones acuosas de polímero que contienen principios activos, con un diámetro de partícula medio de las partículas dispersas de < 1.000 nm, mediante polimerización por radicales de una emulsión de aceite en agua, cuya fase oleosa contiene por lo menos un principio activo orgánico, que es elegido de entre el grupo de los insecticidas, los fungicidas, los herbicidas, los reguladores de crecimiento y los protectores selectivos, y el cual exhibe una solubilidad en agua de no más de 5 g/l, en por lo menos un monómero con insaturación etilénica, **caracterizado porque** se emulsifica una solución de por lo menos un principio activo en por lo menos un monómero en agua en presencia de por lo menos un agente tensioactivo, hasta dar una miniemulsión con un promedio de tamaño de gota <500 nm y/o se añade por lo menos un principio activo durante la emulsificación o después de ella, y a continuación se realiza la polimerización por radicales de la miniemulsión.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** como monómero con insaturación etilénica se usa
- (a) 50 al 100 % en peso de por lo menos un monómero A con insaturación etilénica con una solubilidad en agua de > 0,01 g/l a 25 °C y 101,3 kPa,
- (b) 0 al 50 % en peso de por lo menos un monómero B con insaturación etilénica con una solubilidad en agua de < 0,01 g/l a 25 °C y 101,3 kPa y
- (c) 0 al 30 % en peso de por lo menos un monómero C con insaturación etilénica con al menos dos enlaces dobles.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** como monómeros con insaturación etilénica se usan
- (a) metilmetacrilato, estireno, vinilacetato, metilacrilato, etilacrilato, etilmetacrilato, n-butilacrilato, isobutilacrilato, tert.-butilacrilato, ácido acrílico y/o ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida, acrilonitrilo y metacrilonitrilo,
- (b) dado el caso laurilacrilato, palmitilacrilato y/o estearilacrilato y
- (c) dado el caso butanodioldiacrilato, alilacrilato, alilmetacrilato, trimetilolpropanotriacrilato, divinilbenceno, pentaeritritoltriacrilato y/o pentaeritritoltetraacrilato.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** como monómeros con insaturación etilénica se usan
- (a) metilmetacrilato, etilmetacrilato y/o ácido acrílico, y
- (c) butanodioldiacrilato, pentaeritritoltetraacrilato, pentaeritritoltriacrilato, trimetilolpropanotriacrilato, alilmetacrilato y/o alilacrilato.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** durante el procedimiento de emulsificación se añade por lo menos un principio activo, entonces se realiza la polimerización de los monómeros de la miniemulsión hasta dar un rendimiento de como máximo el 50 %, a continuación bajo condiciones de polimerización se dosifica una macroemulsión acuosa de por lo menos un monómero (c) con insaturación etilénica con al menos dos enlaces dobles en la molécula y simultáneamente o después de ella se termina la polimerización del resto de los monómeros de la miniemulsión.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** se emulsifica una solución de por lo menos un principio activo en por lo menos un monómero en agua en presencia de por lo menos un agente tensioactivo, hasta dar una miniemulsión, se realiza la polimerización de los monómeros de la miniemulsión hasta un rendimiento de como máximo el 35 %, a continuación se dosifica bajo condiciones de polimerización una macroemulsión acuosa de por lo menos un monómero (c) con insaturación etilénica con al menos dos enlaces dobles en la molécula y simultáneamente o después de ello se termina la polimerización del resto de los monómeros de la miniemulsión.
7. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 5 o 6, **caracterizado porque** se realizan la polimerización de los monómeros de la miniemulsión primero hasta un rendimiento de como máximo el 25 %.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la fase oleosa de la miniemulsión contiene del 0,5 al 60 % en peso, referido a la totalidad de los monómeros usados, de por lo menos un principio activo.

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** se emulsifica la solución de por lo menos un principio activo en por lo menos un monómero en agua en presencia de por lo menos un compuesto hidrófobo no polimerizable.
- 5 10. Dispersión acuosa obtenible según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 con una concentración de sólidos del 10 al 60 % en peso.
11. Formulación agroquímica que comprende una dispersión acuosa de acuerdo con la reivindicación 10 o del polvo de polímero que puede ser fabricado a partir de ella, mediante evaporación de la fracción volátil.
- 10 12. Uso de las dispersiones de acuerdo con la reivindicación 10 y del polímero de polvo obtenible a partir de ellas mediante evaporación de la fracción volátil, que contienen por lo menos un principio activo, para la regulación del crecimiento de plantas y/o para combatir vegetación indeseada y/o para combatir el ataque de insectos o de ácaros indeseados sobre plantas y/o para combatir hongos fitopatógenos y/o para el tratamiento de semillas.
- 15 13. Procedimiento para la regulación del crecimiento de plantas y/o para combatir vegetación indeseada y /o para combatir el ataque de insectos o de ácaros indeseados y/o para combatir hongos fitopatógenos y/o para el tratamiento de semillas, **caracterizado porque** los hongos fitopatógenos y/o los insectos o los ácaros, su hábitat o las plantas, los suelos o las semillas de plantas útiles que van a ser protegidos frente al ataque de hongos e insectos o frente a plantas indeseadas, son tratados con una cantidad eficaz de una formulación agroquímica de acuerdo con la reivindicación 11.
- 20 14. Procedimiento para combatir vegetación indeseada, **caracterizado porque** las plantas, los suelos o sus semillas son tratados con una cantidad eficaz de una formulación agroquímica de acuerdo con la reivindicación 11.
15. Semillas tratadas con por lo menos una formulación agroquímica de acuerdo con la reivindicación 11.