

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 733 526**

51 Int. Cl.:

<b>A01N 25/30</b>	(2006.01)
<b>A01N 25/04</b>	(2006.01)
<b>A01N 25/00</b>	(2006.01)
<b>A01N 53/14</b>	(2006.01)
<b>A01N 43/36</b>	(2006.01)
<b>A01N 47/24</b>	(2006.01)
<b>A01N 37/42</b>	(2006.01)
<b>A01P 3/00</b>	(2006.01)
<b>A01P 7/00</b>	(2006.01)
<b>A01N 25/10</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.12.2015 PCT/EP2015/078818**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.06.2016 WO16091801**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2015 E 15804841 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2019 EP 3229590**

54 Título: **Dispersión acuosa de un plaguicida y partículas de polímero que contienen un tensioactivo copolimerizable**

30 Prioridad:

**09.12.2014 US 201462089266 P**  
**15.12.2014 EP 14197983**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**29.11.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**XU, WEN y**  
**KRAYER, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 733 526 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

Dispersión acuosa de un plaguicida y partículas de polímero que contienen un tensioactivo copolimerizable

5 La presente invención se refiere a una dispersión acuosa que comprende un plaguicida insoluble en agua y partículas de polímero, en la que las partículas de polímero comprenden un tensioactivo copolimerizable alcoxilado en forma polimerizada. Adicionalmente, la invención se refiere a un método para preparar la dispersión acuosa poniendo en contacto agua, el plaguicida y las partículas de polímero. Otra materia objeto adicional es un método para controlar los hongos fitopatógenos y/o el crecimiento de plantas no deseado y/o el ataque de insectos o ácaros no deseados y/o para regular el crecimiento de plantas, en el que la dispersión acuosa se deja actuar sobre las plagas respectivas, su entorno o las plantas de cultivo a proteger de la plaga respectiva, en el suelo y/o en plantas no deseadas y/o en las plantas de cultivo y/o en su entorno; y a una semilla que contiene dicha dispersión acuosa. La presente invención comprende combinaciones de características preferidas con otras características preferidas.

Se conocen composiciones agroquímicas que comprenden partículas de polímero. Los documentos WO 2010/086303 y US 2008/0103044 divulgan formulaciones de apósito para semillas que comprenden copolímeros de diversos monómeros de acrilato, de acrilamida y de acrilato de alquilo.

15 El objeto de la presente invención era mejorar aún más las formulaciones agroquímicas, por ejemplo con respecto a su estabilidad de almacenamiento, su estabilidad tras la dilución, su resistencia a la lluvia, su actividad biológica y para reducir la cantidad de plaguicidas que es necesario para combatir las plagas respectivas.

20 El objetivo se logró mediante una dispersión acuosa que comprende un plaguicida insoluble en agua y partículas de polímero, en la que las partículas de polímero comprenden un tensioactivo copolimerizable alcoxilado en forma polimerizada.

La **dispersión acuosa** por lo general se refiere a emulsiones, suspensiones y suspoemulsiones, lo cuales son los tipos de formulación típicos en el campo de la agroquímica. En una forma preferida, la dispersión acuosa es una suspensión. En otra forma preferida, la dispersión acuosa es una emulsión. En otra forma preferida más, La dispersión acuosa es una suspoemulsión.

25 En el caso de suspensiones, la dispersión acuosa generalmente comprende el plaguicida insoluble en agua en forma de partículas de plaguicida, que se suspenden homogéneamente en una fase acuosa continua, y las partículas de polímero, que se suspenden homogéneamente en la fase acuosa continua.

30 En el caso de emulsiones, la dispersión acuosa suele ser una emulsión de aceite en agua. La emulsión generalmente contiene un disolvente inmiscible en agua en forma de gotitas emulsionadas, que se emulsionan homogéneamente en una fase acuosa continua, y donde el plaguicida insoluble en agua está presente en forma disuelta en el disolvente inmiscible en agua. La emulsión comprende además las partículas de polímero, que habitualmente se suspenden homogéneamente en la fase acuosa continua.

35 En el caso de una suspoemulsión, la dispersión acuosa generalmente contiene el plaguicida insoluble en agua en forma de partículas de plaguicida, y gotitas emulsionadas que se emulsionan homogéneamente en una fase acuosa continua, y donde el plaguicida insoluble en agua también está presente en forma disuelta en el disolvente inmiscible en agua. La suspoemulsión comprende además las partículas de polímero, que habitualmente se suspenden homogéneamente en la fase acuosa continua.

40 Otros tipos de formulaciones, sin embargo, tales como suspensiones de cápsulas, concentrados dispersables, concentrados emulsionables, concentrados fluidos, emulsiones de agua en aceite, gránulos emulsionables, gel emulsionable, microemulsiones y mezclas de los tipos de formulaciones antes mencionados, tales como ZC (formulación mixta de suspensión de cápsula y concentrado de suspensión), formulaciones ZE (formulación mixta de suspensión en cápsula y suspoemulsión) o ZW (formulación mixta de suspensión en cápsula y emulsión de aceite en agua) también están dentro del alcance de la invención.

45 La dispersión acuosa contiene un plaguicida **insoluble en agua**. La frase insoluble en agua se refiere a plaguicidas que tienen solubilidad en agua a 20 °C hasta 10 g/l, preferentemente hasta 1 g/l, y en particular hasta 0,5 g/l.

El plaguicida insoluble en agua puede ser sólido o líquido a temperatura ambiente y, además, puede ser soluble en disolventes inmiscibles en agua.

50 La dispersión acuosa generalmente comprende el plaguicida insoluble en agua en forma de **partículas de plaguicida** suspendidas, o en forma de **gotitas emulsionadas**, que comprenden el plaguicida insoluble en agua en forma disuelta.

Las partículas de plaguicida pueden estar presentes en forma de partículas cristalinas o amorfas que son sólidas a 20 °C.

5 Las partículas de plaguicidas o gotitas emulsionadas generalmente tienen una distribución de tamaño con un valor de x50 de 0,1 a 10 µm, preferentemente de 0,2 µm a 5 µm y en especial preferentemente de 0,5 µm a 2,5 µm. La distribución del tamaño puede determinarse por difracción de luz láser de una dispersión acuosa que comprende partículas de plaguicida o gotitas emulsionadas. La preparación de la muestra, por ejemplo la dilución a la concentración de medición, dependerá, en este método de medición, de la finura y la concentración de las partículas de plaguicidas y/o las gotitas emulsionadas en la muestra y en el aparato utilizado (por ejemplo, Malvern Mastersizer), entre otros. El procedimiento debe ser desarrollado para el sistema en cuestión y es conocido por un experto en la materia.

15 El término **plaguicida** se refiere a al menos una sustancia activa seleccionada del grupo de los fungicidas, insecticidas, nematocidas, herbicidas, protectores, bioplaguicidas y/o reguladores del crecimiento. Los plaguicidas preferidos son fungicidas, insecticidas, herbicidas y reguladores del crecimiento. También se pueden usar mezclas de plaguicidas de dos o más de las clases mencionadas anteriormente. El trabajador experto está familiarizado con dichos plaguicidas, que pueden encontrarse, por ejemplo, en the Pesticide Manual, 16ª Ed. (2013), The British Crop Protection Council, Londres. Los insecticidas adecuados son insecticidas de la clase de los carbamatos, organofosfatos, insecticidas organoclorados, fenilpirazoles, piretroides, neonicotinoides, espinosinas, avermectinas, milbemecinas, análogos de la hormona juvenil, haluros de alquilo, compuestos de organoestaño análogos de la nereistoxina, benzoilureas, diacilhidrazinas, acaricidas METI e insecticidas como la cloropicrina, pimetozina, flonicamid, clofentezina, hexitiazox, etoxazol, diafentiurón, propargita, tetradifon, clorofenapir, DNOC, buprofezina, ciromazina, amitraz, hidrametilnona, acequinocilo, fluaciripirim, rotenona, o sus derivados. Los fungicidas adecuados son fungicidas de las clases de dinitroanilinas, alilaminas, anilino pirimidinas, antibióticos, hidrocarburos aromáticos, bencensulfonamidas, bencimidazoles, benzoisotiazoles, benzofenonas, benzotiadiazoles, benzotriazinas, carbamatos de bencilo, carbamatos, carboxamidas, diamidas de ácido carboxílico, oximas de cloronitrilos de cianoacetamida, cianoimidazoles, ciclopropanocarboxamidas, dicarboximidas, dihidrodioxazinas, crotonatos de dinitrofenilo, ditio carbamatos, ditiolanos, etilfosfonatos, etilaminotiazolcarboxamidas, guanidina, hidroxil-(2-amino)pirimidinas, hidroxianilidas, imidazoles, imidazolinonas, sustancias inorgánicas, isobenzofuranonas, metoxiacrilatos, metoxicarbamatos, morfolinas, N-fenilcarbamatos, oxazolindionas, oximinoacetatos, oximinoacetamidas, nucleósidos de peptidilpirimidina, fenilacetamidas, fenilamida, fenilpirroles, fenilureas, fosfonatos, fosforotiolatos, ácidos ftálmicos, ftalimidas, piperazinas, piperidinas, propionamidas, piridazinonas, piridinas, piridinilmetilbenzamidas, pirimidinaminas, pirimidinas, pirimidinonahidrazonas, pirroloquinolinonas, quinazolinonas, quinolinas, quinonas, sulfamidas, sulfamoil triazoles, tiazolcarboxamidas, tiocarbamatos, tiofanatos, tiofencarboxamidas, toluamidas, compuestos de trifenilestaño, triazinas, triazoles. Los herbicidas adecuados son herbicidas de las clases de las acetamidas, amidas, ariloxifenoxipropionatos, benzamidas, benzofurano, ácidos benzoicos, benzotiadiazinonas, bupiridilio, carbamatos, cloroacetamidas, ácidos clorocarboxílicos, ciclohexanodionas, dinitroanilinas, dinitrofenol, difeniléter, glicinas, imidazolinonas, isoxazoles, isoxazolindionas, nitrilos, N-fenilftalimidas, oxadiazoles, oxazolindionas, oxiacetamidas, ácidos fenoxicarboxílicos, fenilcarbamatos, fenilpirazoles, fenilpirazolininas, fenilpiridazinas, ácidos fosfínicos, fosforoamidatos, fosforoditioatos, ftalamatos, pirazoles, piridazinonas, piridinas, ácidos piridincarboxílicos, piridincarboxamidas, pirimidindionas, pirimidinil(tio)benzoatos, ácidos quinolincarboxílicos, semicarbazonas, sulfonilaminocarbonil triazolinonas, sulfonilureas, tetrazolinonas, tiadiazoles, tiocarbamatos, triazinas, triazinonas, triazoles, triazolinonas, triazolocarboxamidas, traizolopirimidinas, tricetonas, uracilos, ureas.

35 Normalmente, la dispersión acuosa comprende al menos un 5 % en peso, preferentemente al menos un 10 % en peso, en especial preferentemente al menos un 20 % en peso del plaguicida insoluble en agua, en cada caso basándose en el peso total de la dispersión acuosa.

La dispersión acuosa puede comprender además un **plaguicida soluble en agua** además del plaguicida insoluble en agua, que se disuelve en la fase acuosa continua de la dispersión acuosa. Preferentemente, el plaguicida soluble en agua tiene una solubilidad en agua a 20 °C de más de 10 g/l, más preferentemente 20 g/l o superior, y lo más preferentemente 50 g/l o superior.

50 La dispersión acuosa puede comprender del 0,1 % al 50 % en peso, preferentemente del 0,5 al 40 % en peso, y lo más preferentemente del 1 al 30 % en peso del plaguicida soluble en agua.

La dispersión acuosa puede contener un **disolvente inmiscible en agua** que normalmente contiene el plaguicida insoluble en agua. El disolvente inmiscible en agua puede tener una solubilidad en agua a 20 °C de hasta 50 g/l, preferentemente de hasta 20 g/l, y en particular de hasta 5 g/l.

55 Algunos ejemplos adecuados para disolventes inmiscibles en agua son

- un disolvente de hidrocarburo tales como hidrocarburos alifáticos, cíclicos y aromáticos (por ejemplo, tolueno,

xileno, parafina, tetrahidronaftaleno, naftaleno alquilados o sus derivados, fracciones de aceite mineral de punto de ebullición medio a alto (tales como el queroseno, gasóleo, aceites de alquitrán de hulla));

- un aceite vegetal tales como el aceite de maíz, aceite de colza;
- acetato de bencilo;
- 5 - un éster de ácido graso tales como alquiléster C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> de un ácido graso C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>; o
- ésteres metílicos o etílicos de aceites vegetales tales como el éster metílico del aceite de colza o el éster metílico del aceite de maíz.

También son posibles mezclas de los disolventes mencionados anteriormente. Los disolventes preferidos son hidrocarburos aromáticos o acetato de bencilo.

- 10 Los disolventes adecuados inmiscibles en agua son **hidrocarburos aromáticos**. Los hidrocarburos aromáticos son compuestos que consisten en carbono e hidrógeno y que comprenden grupos aromáticos. Se prefieren los hidrocarburos aromáticos o sus mezclas con un punto de ebullición inicial de al menos 160 °C, preferentemente al menos 180 °C. Algunos ejemplos de hidrocarburos aromáticos son benceno, tolueno, o-, m- o p-xileno, naftaleno, bifenilo, o- o m-terfenilo, hidrocarburos aromáticos que están mono- o polisustituidos por alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, tales como
- 15 etilbenceno, dodecilbenceno, tetradecilbenceno, hexadecilbenceno, metilnaftaleno, diisopropilnaftaleno, hexilnaftaleno o decilnaftaleno. Otros que son adecuados son mezclas de hidrocarburos aromáticos con un punto de ebullición inicial de al menos 160 °C. Dichos compuestos están, por ejemplo, disponibles en el mercado de ExxonMobil o BP con los siguientes nombres comerciales: Solvesso® 100, Solvesso® 150, Solvesso® 200, Solvesso® 150ND, Solvesso® 200ND, Aromatic® 150, Aromatic® 200, Hydrosol® A 200, Hydrosol® A 230/270, Caromax® 20, Caromax® 28, Aromat® K 150, Aromat® K 200, Shellsol® A 150, Shellsol® A 100, Fin® FAS-TX 150, Fin® FAS-TX200. Los hidrocarburos aromáticos preferidos son mezclas de hidrocarburos aromáticos con un punto de ebullición inicial de al menos 160 °C, preferentemente al menos 180 °C. También son posibles mezclas de los hidrocarburos aromáticos anteriores.

- 25 Normalmente, la dispersión acuosa (preferentemente la emulsión) comprende del 5 al 60 % en peso, preferentemente del 10 al 55 % en peso, en especial preferentemente del 20 al 45 % en peso del disolvente inmisible en agua, en cada caso basándose en el peso total de la dispersión acuosa.

La concentración del plaguicida insoluble en agua en el disolvente inmisible en agua puede ser de al menos el 5 % en peso, preferentemente al menos el 10 % en peso, y lo más preferentemente al menos el 30 % en peso del disolvente inmisible en agua.

- 30 En el caso de que la dispersión acuosa sea una suspensión, dicha dispersión acuosa contiene menos del 10 % en peso, preferentemente menos del 1 % en peso y lo más preferentemente menos del 0,5 % en peso del disolvente inmisible en agua.

- 35 La dispersión acuosa puede comprender un **disolvente soluble en agua**. El disolvente soluble en agua puede tener una solubilidad en agua a 20 °C de más de 50 g/l, preferentemente de más de 100 g/l. Normalmente, la dispersión acuosa comprende menos del 10 % en peso, preferentemente menos del 3 % en peso, en especial preferentemente menos del 1 % en peso del disolvente soluble en agua, en cada caso basándose en el peso total de la dispersión acuosa. En una forma, la dispersión acuosa está esencialmente libre de un disolvente soluble en agua.

- 40 La dispersión acuosa comprende **agua**. La dispersión acuosa puede comprender al menos un 5 % en peso, preferentemente al menos un 10 % en peso y en especial preferentemente al menos un 15 % en peso de agua basándose en el peso total de la dispersión acuosa. La dispersión acuosa puede comprender del 20 al 85 % en peso, preferentemente del 30 al 75 % en peso y en especial preferentemente del 35 al 70 % en peso de agua, basándose en el peso total de la dispersión acuosa.

La dispersión acuosa contiene además **partículas de polímero**. Las partículas de polímero comprenden un tensioactivo copolimerizable alcoxilado en forma polimerizada.

- 45 El termino **tensioactivo copolimerizable alcoxilado** por lo general se refiere a compuestos que tienen un grupo reactivo, un armazón, al menos un resto alcoxilato y un resto de anclaje hidrófobo.

El **grupo reactivo** es capaz de participar en una reacción de polimerización, formando así un enlace covalente a otros monómeros en la molécula de polímero.

- 50 Normalmente, el grupo reactivo se selecciona de hidrocarburos alifáticos insaturados que se conectan preferentemente a través de un enlace sencillo, un éter, una cetona o un éster al soporte del agente tensioactivo copolimerizable.

Algunos ejemplos para **grupos reactivos** son vinilo, alilo, 1-propenilo, 1-butenilo, 2-butenilo, isobutenilo y 3-butenilo.

Preferentemente, el grupo reactivo se selecciona de vinilo, alilo y 1-propenilo, preferentemente de alilo y 1-propenilo y más preferentemente de alilo.

5 El **andamio** del agente tensioactivo copolimerizable puede unirse covalentemente al grupo reactivo, a al menos un alcoxilato y a un anclaje hidrófobo. El andamio puede ser seleccionado de hidrocarburos C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub> alifáticos y aromáticos y polioles que comprenden de 2 a 10 átomos de carbono y de 2 a 10 grupos hidroxilo.

Preferentemente, el andamio se selecciona de hidrocarburos C<sub>3</sub> a C<sub>8</sub> alifáticos y aromáticos y polioles que comprenden de 2 a 6 átomos de carbono y de 2 a 6 grupos hidroxilo.

Más preferentemente, el andamio se selecciona de hidrocarburos C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub> alifáticos y aromáticos y polioles que comprenden de 2 a 4 átomos de carbono y de 2 a 4 grupos hidroxilo.

10 Lo más preferentemente, el andamio se selecciona de hidrocarburos C<sub>5</sub> a C<sub>6</sub> aromáticos y polioles que comprenden 3 átomos de carbono y 3 grupos hidroxilo.

En un ejemplo, el andamio se selecciona de pentadienilo, fenilo y glicerol, preferentemente de fenilo y glicerol.

El tensioactivo copolimerizable está alcoxlado. El agente tensioactivo copolimerizable puede tener al menos un resto alcoxilato que está unido covalentemente al armazón.

15 En el presente documento, el termino **alcoxilato** por lo general se refiere a homo y copolímeros de restos de óxido de alquileo que contienen 2, 3 o 4 átomos de carbono, tales como el óxido de polietileno, óxido de polipropileno u óxido de polibutileno.

Preferentemente, el alcoxilato es un óxido de polietileno o un óxido de polipropileno. Más preferentemente, el alcoxilato es un óxido de polietileno.

20 El índice de repetición del alcoxilato puede ser de 1 a 1000, preferentemente de 1 a 100, más preferentemente de 3 a 50 y lo más preferentemente de 5 a 15. La frase índice de repetición se refiere al número de unidades de repetición de óxido de alquileo.

El andamio también puede estar enlazado a un anclaje hidrófobo, que suele ser un hidrocarburo C<sub>5</sub> a C<sub>20</sub>. Preferentemente, el **anclaje hidrófobo** es un hidrocarburo C<sub>5</sub> a C<sub>15</sub>, más preferentemente un hidrocarburo C<sub>9</sub> a C<sub>15</sub>.

25 Lo más preferentemente, el anclaje hidrófobo es un hidrocarburo C<sub>10</sub> a C<sub>14</sub>.

El anclaje hidrófobo puede ser alifático, aromático o contener una mezcla de restos aromáticos y alifáticos. En una realización, el anclaje hidrófobo es alifático. En otra realización, el anclaje hidrófobo contiene una mezcla de restos aromáticos y alifáticos.

30 Algunos ejemplos de anclajes hidrófobos son restos nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexil-fenilo, heptil-fenilo, octil-fenilo, nonil-fenilo, decil-fenilo y undecil-fenilo, con la cadena alquímica tanto en conformación ramificada como lineal.

En una realización, el anclaje hidrófobo es un alquil C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-fenilo, preferentemente un alquil C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-fenilo, más preferentemente un alquil C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>-fenilo, más preferentemente un alquil C<sub>7</sub>-C<sub>11</sub>-fenilo y en particular un alquilo Cg-fenilo.

35 El tensioactivo copolimerizable alcoxlado puede contener además un resto ácido, tales como un ácido carboxílico, un ácido sulfónico o un resto de ácido fosfónico en forma protonada o como una sal de un catión orgánico o inorgánico.

40 Por ejemplo, el tensioactivo copolimerizable puede comprender un grupo reactivo seleccionado de un alilo y 1-propenilo, un andamio seleccionado de fenilo y glicerol, al menos un resto de óxido de polietileno con un índice de repetición de 3 a 50, un hidrocarburo C<sub>5</sub> a C<sub>15</sub> como anclaje hidrófobo y un resto de ácido sulfónico.

En una realización, el tensioactivo copolimerizable comprende un grupo reactivo seleccionado de 1-propenilo y alilo, un andamio seleccionado de hidrocarburos C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub> alifáticos y aromáticos, al menos un resto de óxido de polietileno con un índice de repetición de 1 a 100, un hidrocarburo C<sub>5</sub> a C<sub>15</sub> como anclaje hidrófobo y opcionalmente un resto de ácido sulfónico.

45 En una forma preferida, el tensioactivo copolimerizable comprende un grupo reactivo seleccionado de 1-propenilo y alilo, un andamio seleccionado de hidrocarburos C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub> alifáticos y aromáticos, al menos un resto de óxido de

polietileno con un índice de repetición de 3 a 50, un hidrocarburo C<sub>9</sub> a C<sub>15</sub> alifático como anclaje hidrófobo y opcionalmente un resto de ácido sulfónico.

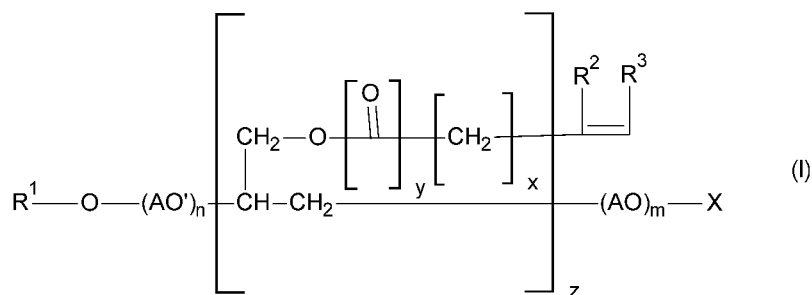
En una forma más preferida, el tensioactivo copolimerizable comprende un grupo reactivo seleccionado de 1-propenilo y alilo, un andamio de fenilo, al menos un resto de óxido de polietileno con un índice de repetición de 3 a 50, un hidrocarburo C<sub>g</sub> alifático como anclaje hidrófobo y un resto de ácido sulfónico.

En otra realización, el tensioactivo copolimerizable comprende un grupo reactivo seleccionado de un alilo y un éter vinílico, un éster alílico y un éster vinílico, un andamio seleccionado de polioles que comprenden de 2 a 6 átomos de carbono y de 2 a 6 grupos hidroxilo, al menos un resto de óxido de polietileno con un índice de repetición de 1 a 100, un hidrocarburo C<sub>5</sub> a C<sub>20</sub> como anclaje hidrófobo y un resto de ácido sulfónico.

10 En una forma preferida, el agente tensioactivo copolimerizable comprende un grupo reactivo seleccionado de un éter alílico y un éster alílico, un andamio seleccionado de polioles que comprenden de 2 a 4 átomos de carbono y de 2 a 4 grupos hidroxilo, al menos un resto de óxido de polietileno con un índice de repetición de 3 a 50, un anclaje hidrófobo seleccionado de hidrocarburos C<sub>5</sub> a C<sub>20</sub> como anclaje hidrófobo y un resto de ácido sulfónico.

15 En una forma más preferida, el agente tensioactivo copolimerizable comprende un grupo reactivo seleccionado de un éter alílico y un éster alílico, un andamio de glicerol, al menos un resto de óxido de polietileno con un índice de repetición de 5 a 15, un anclaje hidrófobo seleccionado de hidrocarburos C<sub>10</sub> a C<sub>14</sub> alifáticos y alquil C<sub>7</sub> a C<sub>11</sub>-fenilo y un resto de ácido sulfónico.

En una realización, el tensioactivo copolimerizable es un compuesto de acuerdo con la fórmula (I)



20 en la que

- R<sup>1</sup> es un grupo hidrocarburo C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>;
- R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o metilo;
- AO y AO' son cada uno independientemente un grupo de óxido de alqueno que tiene 2 a 4 átomos de carbono;
- X es H o SO<sub>3</sub><sup>-</sup>;
- 25 el índice x varía de 0 a 12;
- el índice y es 0 o bien 1;
- el índice z varía de 1 a 10;
- el índice m varía de 1 a 1000; y
- el índice n varía de 0 a 1000.

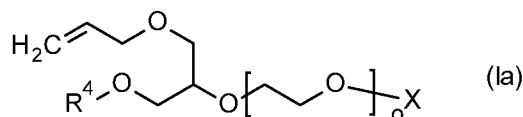
30 En una realización, el índice n en la fórmula (I) es 0. En otra realización, el índice y en la fórmula (I) es 1. En otra realización más, el índice x en la fórmula (I) es 1.

Los índices m, y n, en la fórmula (I) pueden ser independientemente entre sí de 1 a 100, preferentemente de 3 a 50 y más preferentemente de 5 a 15.

En otra realización, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, en la fórmula (I) ambos son hidrógeno.

35 En una realización, AO, y AO', en la fórmula (I) son cada uno independientemente un grupo de óxido de etileno. En otra realización, AO, y AO', en la fórmula (I) son cada uno independientemente un grupo óxido de propileno.

En una forma particularmente preferida, el tensioactivo copolimerizable es un compuesto de acuerdo con la fórmula (Ia)



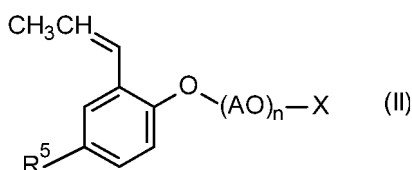
en la que

R<sup>4</sup> es alquilo C<sub>9</sub>-C<sub>15</sub> o alquil C<sub>7</sub>-C<sub>11</sub>-fenilo,  
X es H o SO<sub>3</sub><sup>-</sup> y  
el índice o es de 3 a 50.

- 5 Preferentemente, en la fórmula (Ia), el resto R<sup>4</sup> es un alquilo C<sub>9</sub>-C<sub>15</sub> (más preferentemente un alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>), X es SO<sub>3</sub><sup>-</sup> y el índice o es de 5 a 15.

En un ejemplo, en la fórmula (Ia), R<sup>4</sup> es alquilo C<sub>9</sub>-C<sub>15</sub>, X es SO<sub>3</sub><sup>-</sup> y o varía de 3 a 50. En otro ejemplo, R<sup>4</sup> es alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>, X es SO<sub>3</sub><sup>-</sup> y el índice o es de 5 a 15.

En otra realización, el tensioactivo copolimerizable es un compuesto de acuerdo con la fórmula (II)



10

en la que

R<sup>5</sup> es un grupo hidrocarburo C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>;  
AO es un grupo óxido de alquileo que tiene 2 a 4 átomos de carbono;  
X es H o SO<sub>3</sub><sup>-</sup>; y  
el índice n varía de 1 a 1000.

15

En una realización, AO en la fórmula (II) es óxido de etileno. En otra realización, AO en la fórmula (II) es óxido de propileno.

En una realización, el índice n en la fórmula (II) puede ser de 1 a 100, preferentemente de 3 a 50.

- 20 En una realización, R<sup>5</sup> puede ser un resto alquilo alifático, preferentemente un alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>, más preferentemente una alquilo C<sub>9</sub>-C<sub>15</sub>.

Los tensioactivos copolimerizables alcoxilados de los tipos anteriores, por ejemplo, de acuerdo con las fórmulas (I), (Ia) o (II), están disponibles en el mercado.

El tensioactivo copolimerizable alcoxilado está presente en las partículas de polímero en forma polimerizada como **monómero (I)**.

- 25 Las partículas de polímero comprenden generalmente del 0,1 al 20 % en peso del monómero (I), preferentemente del 0,1 al 10 % en peso y lo más preferentemente del 0,5 al 5 % en peso referido a la cantidad total de los monómeros.

En una realización preferente, las partículas de polímero comprenden generalmente del 0,1 al 10 % en peso del monómero (I), en donde R<sup>4</sup> en la fórmula (Ia) es alquilo C<sub>9</sub>-C<sub>15</sub>, X es SO<sub>3</sub><sup>-</sup> y el índice o varía de 3 a 50.

- 30 En una realización más preferida, las partículas de polímero comprenden generalmente del 0,5 al 5 % en peso del monómero (I), en donde R<sup>4</sup> en la fórmula (Ia) es alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>, X es SO<sub>3</sub><sup>-</sup> y n varía de 5 a 15.

Las partículas de polímero pueden comprender además (met)acrilato de alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> como **monómero (II)** en forma polimerizada. Preferentemente, el (met)acrilato de alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> un (met)acrilato de alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, más preferentemente (met)acrilato de alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>.

- 35 En el presente documento, la abreviatura (met)acrilato se refiere a metacrilato y/o acrilato.

Los ejemplos de (met)acrilatos de alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> son acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de pentilo, acrilato de hexilo, acrilato de heptilo, acrilato de octilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de butilo, metacrilato de pentilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de heptilo y metacrilato de octilo. En un ejemplo particularmente preferido, el (met)acrilato de alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> es acrilato de butilo.

- 40 Las partículas de polímero pueden comprender al menos el 10 % en peso del monómero (II) en forma polimerizada,

preferentemente al menos 20 % en peso y lo más preferentemente al menos 30 % en peso referido a la cantidad total de los monómeros.

Adicionalmente, las partículas de polímero pueden contener (met)acrilato de metilo como **monómero (III)** en forma polimerizada. Generalmente, las partículas de polímero contienen al menos un 20 % en peso, preferentemente al menos un 30 % en peso y lo más preferentemente al menos un 40 % en peso de monómero (III), basándose en la cantidad total de los monómeros.

También, las partículas de polímero pueden contener (met)acrilamida y ácido (met)acrílico como **monómero (IV)** en forma polimerizada. La relación en peso de (met)acrilamida y ácido (met)acrílico puede variar de 10:1 a 1:10, preferentemente de 5:1 a 1:5 y lo más preferentemente de 1:1 a 1:2.

La cantidad total de monómero (IV) en las partículas de polímero típicamente varía del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,5 al 5 % en peso y lo más preferentemente del 0,5 al 2 % en peso en base a la cantidad total de los monómeros.

Normalmente, las partículas de polímero comprenden del 0,1 al 20 % en peso de monómero (I) y al menos el 10 % en peso de monómero (II) en forma polimerizada en base a la cantidad total de los monómeros.

En una realización preferente de la invención, las partículas de polímero comprenden del 0,1 al 20 % en peso de monómero (I) y al menos al 10 % en peso de monómero (II) y al menos 20 % en peso de monómero (III) en forma polimerizada en base a la cantidad total de los monómeros.

En una forma más preferida de la invención, las partículas de polímero comprenden del 0,1 al 20 % en peso de monómero (I) y al menos el 10 % en peso de monómero (II), al menos el 20 % en peso de monómero (III) y del 0,1 al 10 % en peso de monómero (IV) en forma polimerizada en base a la cantidad total de los monómeros.

En una forma más preferida de la invención, las partículas de polímero comprenden del 0,1 al 10 % en peso de monómero (I), al menos un 20 % en peso de monómero (II), al menos un 20 % en peso de monómero (III) y de un 0,5 a un 5 % en peso de monómero (IV) basándose en la cantidad total de los monómeros y la proporción de la (met)acrilamida y ácido (met)acrílico es de 10:1 a 1:10.

En una realización especialmente preferida de la invención, las partículas de polímero comprenden del 0,5 al 5 % en peso de monómero (I), al menos un 30 % en peso de monómero (II), al menos un 40 % en peso de monómero (III) y de un 0,5 a un 2 % en peso de monómero (IV) basándose en la cantidad total de los monómeros y la proporción de la (met)acrilamida y ácido (met)acrílico es de 5:1 a 1:5.

En particular, las partículas de polímero comprenden del 0,5 al 5 % en peso de monómero (I), al menos un 30 % en peso de monómero (II), al menos un 40 % en peso de monómero (III) y de un 0,5 a un 2 % en peso de monómero (IV) basándose en la cantidad total de los monómeros y la proporción de la (met)acrilamida y ácido (met)acrílico es de 1:1 a 1:2.

En un ejemplo, las partículas de polímero comprenden los monómeros

(I) en forma de tensioactivo copolimerizable alcoxilado;  
 (II) (met)acrilato de alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>;  
 (III) (met)acrilato de metilo; y  
 (IV) (met)acrilamida y ácido (met)acrílico en forma polimerizada.

En otro ejemplo, las partículas de polímero comprenden los monómeros

(I) en forma del tensioactivo copolimerizable alcoxilado según las fórmulas (I) o (II);  
 (II) (met)acrilato de alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>;  
 (III) (met)acrilato de metilo; y  
 (IV) (met)acrilamida y ácido (met)acrílico en forma polimerizada.

En otro ejemplo, las partículas de polímero comprenden los monómeros

(I) en forma del tensioactivo copolimerizable alcoxilado de acuerdo con la fórmula (I);  
 (II) (met)acrilato de alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>;  
 (III) (met)acrilato de metilo; y  
 (IV) (met)acrilamida y ácido (met)acrílico en forma polimerizada.



En otro ejemplo más, las partículas de polímero comprenden los monómeros

- 5 (I) en forma del tensioactivo copolimerizable alcoxilado de acuerdo con la fórmula (Ia);  
 (II) (met)acrilato de alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>;  
 (III) (met)acrilato de metilo; y  
 (IV) (met)acrilamida y ácido (met)acrílico en forma polimerizada.

En otro ejemplo más, las partículas de polímero comprenden los monómeros

- 10 (I) en forma del agente tensioactivo copolimerizable alcoxilado de acuerdo con la fórmula (Ia), donde R<sup>4</sup> es alquilo C<sub>9</sub>-C<sub>15</sub>, X es SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, el índice o varía de 5 a 15;  
 (II) (met)acrilato de alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>;  
 (III) (met)acrilato de metilo; y  
 (IV) (met)acrilamida y ácido (met)acrílico en forma polimerizada.

En otro ejemplo más las partículas de polímero comprenden los monómeros

- 15 (I) en forma del tensioactivo copolimerizable alcoxilado de acuerdo con la fórmula (Ia), donde R<sup>4</sup> es alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>, X es SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, el índice o varía de 5 a 15;  
 (II) (met)acrilato de alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>;  
 (III) (met)acrilato de metilo; y  
 (IV) (met)acrilamida y ácido (met)acrílico en forma polimerizada.

En otro ejemplo más las partículas de polímero comprenden los monómeros

- 20 (I) en forma del tensioactivo copolimerizable alcoxilado de acuerdo con la fórmula (Ia), donde R<sup>4</sup> es alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>, X es SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, el índice o varía de 5 a 15; y  
 (II) (met)acrilato de butilo; y  
 (III) (met)acrilato de metilo; y  
 (IV) (met)acrilamida y ácido (met)acrílico en forma polimerizada.

En otro ejemplo más las partículas de polímero comprenden los monómeros

- 25 (I) en forma del tensioactivo copolimerizable alcoxilado de acuerdo con la fórmula (Ia), donde R<sup>4</sup> es alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>, X es SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, el índice o varía de 5 a 15;  
 (II) acrilato de butilo;  
 (III) metacrilato de metilo; y  
 (IV) acrilamida y ácido acrílico  
 30 en forma polimerizada, en donde la relación en peso de la acrilamida y el ácido acrílico es de 5:1 a 1:5.

Las partículas de polímero pueden comprender al menos un (por ejemplo, uno a cinco) **monómero adicional** (monómero (V)) en forma polimerizada además de los monómeros (I) a (IV) enumerados anteriormente.

- 35 Otros monómeros (V) adecuados incluyen, por ejemplo, acetato de vinilo, estireno, acrilonitrilo y mezclas de los mismos. Otros ejemplos incluyen viniltoluenos; dienos conjugados (por ejemplo, 1,3-butadieno e isopreno); Los ácidos mono- y dicarboxílicos o anhídridos insaturados α,β-monoetilénicos de los mismos (por ejemplo, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido dimetacrílico, ácido alilacético, ácido maleico, ácido vinilacético, ácido fumárico, ácido mesacónico, ácido metilenemalónico, ácido citracónico, anhídrido maleico, anhídrido itacónico y anhídrido metilmalónico); ésteres del ácido maleico, ácido fumárico, o ácido itacónico, con alcanoles C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tales como maleato de dimetilo y maleato de n-butilo); N-*terc*-butilacrilamida y (met)acrilamida de N-metilo);  
 40 diacetona acrilamida; (met)acrilonitrilo; haluros de vinilo y vinilideno (por ejemplo, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno); ésteres vinílicos de ácidos mono o dicarboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> (por ejemplo, propionato de vinilo, n-butirato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo); ésteres de hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de ácidos mono o dicarboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, especialmente de ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido maleico, o sus derivados alcoxilados con de 2 a 50 moles de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de los mismos, o ésteres de estos ácidos con  
 45 alcoholes alcoxilados C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> con 2 a 50 moles de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de los mismos (por ejemplo, (met)acrilato de hidroxietilo, hidroxipropilo (metacrilato y acrilato de metilpoliglicol); monómeros de silano; y monómeros que contienen grupos glicidilo (por ejemplo, metacrilato de glicidilo).

- 50 Otros ejemplos de monómero (V) que pueden usarse incluyen 1-olefinas lineales, 1-olefinas de cadena ramificada u olefinas cíclicas (por ejemplo, eteno, propeno, buteno, isobuteno, penteno, ciclopenteno, hexeno y ciclohexeno); éteres de alquil vinilo y alilo que tienen 1 a 40 átomos de carbono en el radical alquilo, en los que el radical alquilo puede llevar otros sustituyentes tales como un grupo hidroxilo, un grupo amino o dialquilamino, o uno o más grupos alcoxilados (por ejemplo, metil vinil éter, etil vinil éter, propil vinil éter, isobutil vinil éter, 2-etilhexil vinil éter, vinil

ciclohexil éter, vinil 4-hidroxibutil éter, decil vinil éter, dodecil vinil éter, octadecil vinil éter, 2-(dietilamino)etil vinil éter, 2-(di-n-butilamino)etil vinil éter, metildiglicol vinil éter y los correspondientes éteres alílicos); monómeros sulfonofuncionales (por ejemplo, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, estirensulfonato, ácido aliloxibencensulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico y sus correspondientes sales de metales alcalinos o de amonio, acrilato de sulfopropilo y metacrilato de sulfopropilo; ácido vinilfosfónico, dimetilvinilfosfonato y otros monómeros de fósforo; (met)acrilatos de alquilaminoalquilo o (met)acrilamidas de alquilaminoalquilo o productos de cuaternización de los mismos (por ejemplo, (met)acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, (met)acrilato de 3-(N,N-dimetilamino)propilo, cloruro de (met)acrilato de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilo, 2-dimetilaminoetil(met)acrilamida, 3-dimetilaminopropil(met)acrilamida y cloruro de 3-trimetilamoniopropil(met)acrilamida); ésteres alílicos de ácidos monocarboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>; compuestos de N-vinilo (por ejemplo, N-vinilformamida, N-vinil-N-metilformamida, N-vinilpirrolidona, N-vinilimidazol, 1-vinil-2-metilimidazol, 1-vinil-2-metilimidazolina, N-vinilcaprolactama, vinilcarbazol, 2-vinilpiridina y 4-vinilpiridina).

El monómero (V) usado puede incluir **monómeros de reticulación**, tales como divinilbenceno; diacrilato de 1,4-butanodiol; monómeros que contienen grupos 1,3-diceto (por ejemplo, acetoacetoxietil(met)acrilato o diacetonaacrilamida); y monómeros que contienen grupos urea (por ejemplo, (met)acrilato de ureidoetilo, ácido acrilamidoglicólico y metacrilamidoglicolato metil éter); y reticulantes de silano (por ejemplo, 3-metacriloxipropil trimetoxisilano y 3-mercaptopropil trimetoxisilano). Algunos ejemplos adicionales de reticulantes incluyen N-alquilolamidas de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturados que tienen 3 a 10 átomos de carbono y ésteres de los mismos con alcoholes que tienen 1 a 4 átomos de carbono (por ejemplo, N-metilolacrilamida y N-metilolmetacrilamida); reticulantes basados en glioxal; monómeros que contienen dos radicales vinilo; monómeros que contienen dos radicales vinilideno; y monómeros que contienen dos radicales alqueno. Monómeros de reticulación ejemplares incluyen diésteres o triésteres de alcoholes dihidricos y trihidricos con ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturados (por ejemplo, di(met)acrilatos, tri(met)acrilatos), de los cuales a su vez se pueden emplear ácido acrílico y ácido metacrílico. Algunos ejemplos de tales monómeros que contienen dos dobles enlaces etilénicamente insaturados no conjugados son diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol, tales como el diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de 1,4-butilenglicol y diacrilato de propilenglicol, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo y metilénbisacrilamida. Los monómeros de reticulación cuando se usan en el copolímero pueden estar presentes en una cantidad del 0,2 % al 5 % en peso basándose en el peso del monómero total. Normalmente, el polímero está libre de monómeros de reticulación.

Las partículas de polímero descritas en el presente documento pueden **prepararse** polimerizando los monómeros (por ejemplo, monómero (I), y opcionalmente monómeros (II), (III) (IV) y (V)) utilizando polimerización en emulsión por radicales libres. La temperatura de polimerización de la emulsión es generalmente de 30 °C a 95 °C o de 75 °C a 90 °C. El medio de polimerización puede incluir agua sola o una mezcla de agua y líquidos miscibles con agua, tales como metanol. En algunas realizaciones, el agua se usa sola. La polimerización en emulsión puede llevarse a cabo como un proceso en lotes, semi-discontinuo o continuo. Generalmente, se utiliza un proceso semi-discontinuo. En algunas realizaciones, una porción de los monómeros puede calentarse a la temperatura de polimerización y parcialmente polimerizarse y el resto del lote de polimerización puede suministrarse posteriormente a la zona de polimerización de manera continua, en etapas o con superposición de un gradiente de concentración. Como alternativa, pueden usarse otros métodos de polimerización de heterofase, tales como la polimerización en mini-emulsión. Otros ejemplos de métodos de polimerización incluyen los descritos, por ejemplo, en Antonietti et al., *Macromol. Chem. Phys.*, 204:207-219 (2003), que se ha incorporado en el presente documento por referencia.

La polimerización en emulsión de radicales libres puede llevarse a cabo en presencia de un iniciador de polimerización de radicales libres. Los iniciadores de la polimerización por radicales libres que se pueden usar en el proceso son todos aquellos que son capaces de iniciar una polimerización en emulsión acuosa de radicales libres que incluye peroxidisulfatos de metales alcalinos y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o compuestos azo. También pueden usarse sistemas combinados que comprenden al menos un agente reductor orgánico y al menos un peróxido y/o hidroperóxido, por ejemplo, *terc*-butil hidro peróxido y la sal metálica de sodio del ácido hidroximetansulfínico o el peróxido de hidrógeno y el ácido ascórbico. También pueden usarse sistemas combinados que contienen adicionalmente una pequeña cantidad de un compuesto metálico que es soluble en el medio de polimerización y cuyo componente metálico puede existir en más de un estado de oxidación, por ejemplo, ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/peróxido de hidrógeno, donde el ácido ascórbico puede reemplazarse por la sal metálica de sodio del ácido hidroximetansulfínico, sulfito sódico, hidrógeno sulfito de sodio o el bisulfito de metal de sodio y el peróxido de hidrógeno pueden reemplazarse por *terc*-butil hidróxido o peroxidisulfatos de metales alcalinos y/o peroxidisulfatos de amonio. En los sistemas combinados, El compuesto derivado de carbohidratos también puede usarse como el componente reductor. En general, la cantidad de sistemas iniciadores de radicales libres empleada puede ser del 0,1 al 2 %, basándose en la cantidad total de los monómeros a polimerizar. En algunas realizaciones, los iniciadores son peroxidisulfatos de amonio y/o de metales alcalinos (por ejemplo, persulfato de sodio), solos o como un constituyente de sistemas combinados. La manera en que se añade el sistema iniciador de radicales libres al reactor de polimerización durante la polimerización en emulsión acuosa de radicales libres no es crítica. Puede introducirse todo en el reactor de polimerización al principio o puede añadirse de forma continua o por etapas a medida que se consume durante la polimerización en emulsión acuosa de radicales libres. En detalle, esto depende de una manera

conocida por un experto promedio en la materia tanto de la naturaleza química del sistema iniciador como de la temperatura de polimerización. En algunas realizaciones, algunos se introducen al principio y el resto se añade a la zona de polimerización a medida que se consume. También es posible llevar a cabo la polimerización en emulsión acuosa de radicales libres a presión superatmosférica o reducida.

- 5 Pueden incluirse uno o más **tensioactivos de polimerización** para mejorar ciertas propiedades de la dispersión, incluyendo la estabilidad de partículas. Por ejemplo, podrían usarse laurethsulfato de sodio, hexametáfosfato de sodio, pirofosfato tetrasódico, pirofosfato tetrapotásico y tensioactivos de ácido alquilbencenosulfónico o sulfonato. Los ejemplos de tensioactivos disponibles en el mercado incluyen CALFOAM ES-303 (Pilot Chemical Company; Cincinnati, OH); DOWFAX 2A1, un tensioactivo de disulfonato de alquildifenilóxido disponible de Dow Chemical Company (Midland, MI); y ALCOSPERSE 149, un tensioactivo de poliácido de sodio disponible de Akzo Nobel Surface Chemistry (Chicago, IL). En general, la cantidad de tensioactivos de polimerización empleados puede ser del 0,01 al 5 %, basándose en la cantidad total de los monómeros a polimerizar.

Los tensioactivos de polimerización normalmente no pueden reaccionar durante la reacción de polimerización y, por lo tanto, no forman ningún enlace covalente a las partículas de polímero.

- 15 Además, con el fin de ajustar las propiedades de formación de película del polímero, Las partículas de polímero también pueden comprender lo que se conoce como agentes de consolidación formadores de película (**plastificantes**), siendo algunos ejemplos etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, hexilenglicol, éteres alquílicos y ésteres de éteres alquílicos de glicoles y poliglicoles, por ejemplo, dietilenglicol monoetil éter, acetato de dietilenglicol monoetil éter, dietilenglicol monobutil éter, diacetato de hexilenglicol, propilenglicol monoetil éter, éter monofenílico, éter monobutílico y éter monopropílico, éter monometílico de dipropilenglicol y éter mono-n-butílico, tripropilenglicol mono-n-butil éter, y los acetatos de dichos monoalquil éteres, tales como acetato de butoxibutilo, y también ésteres alquílicos de ácidos mono- y dicarboxílicos alifáticos, tales como Texanol® de Eastman, o mezclas de grado técnico de dibutil ésteres de ácido succínico, glutárico y adípico. Los auxiliares formadores de película se emplean habitualmente en cantidades del 0,1 al 20 por ciento en peso, basándose en el polímero. En una forma, las partículas de polímero comprenden menos del 5 % en peso, preferentemente menos del 2 % en peso, y en particular menos del 0,3 % en peso de plastificantes. Preferentemente, las partículas de polímero están libres de plastificantes.

- Opcionalmente pueden usarse pequeñas cantidades (por ejemplo, del 0,01 al 2 % en peso basándose en el peso total del monómero) de reguladores de peso molecular, tales como un mercaptano. Dichas sustancias se añaden preferentemente a la zona de polimerización en una mezcla con los monómeros a polimerizar y se consideran parte de la cantidad total de monómeros insaturados usados en el copolímero.

El **peso molecular** promedio del polímero suele ser de 10.000 a 5.000.000 Da, preferentemente de 100.000 a 1.000.000 Da y en particular de 300.000 a 800.000 Da.

- La **temperatura de transición vítrea ( $T_g$ )** de las partículas de polímero suele ser de -10 a 30 °C, más preferentemente de 0 a +20 °C y en particular de 5 a 15 °C. La temperatura de transición vítrea de los polímeros puede determinarse por calorímetro diferencial de barrido (DSC), por ejemplo, por el siguiente procedimiento: Todas las muestras pueden secarse a 110 °C durante una hora para eliminar el efecto del agua/disolvente en la  $T_g$  de los copolímeros. El tamaño de la muestra de DSC puede ser de aproximadamente 10-15 mg. La medición se realiza generalmente de -100 °C a 100 °C a 20 °C/min en atmósfera de N<sub>2</sub>. La  $T_g$  puede determinarse por el punto medio de la región de transición.

- La temperatura de transición vítrea típicamente depende de la composición del monómero y del peso molecular promedio de las partículas de polímero. El experto es capaz de manipular la  $T_g$  por variación de las concentraciones de monómero, y el peso molecular promedio del polímero. Normalmente, un aumento de la concentración del tensioactivo copolimerizable alcoxilado da como resultado una disminución de la  $T_g$ , mientras que un peso molecular promedio más alto puede aumentar la  $T_g$ .

- 45 **El tamaño de partícula de las partículas de polímero** suele ser de hasta 1000  $\mu\text{m}$ , preferentemente hasta 500  $\mu\text{m}$ , más preferentemente hasta 250  $\mu\text{m}$  y en particular hasta 150  $\mu\text{m}$ . El tamaño de partícula de las partículas de polímero generalmente oscila entre 10 y 1000 nm, preferentemente entre 30 y 300 nm y en particular entre 50 y 150 nm. El tamaño de partícula suele ser un tamaño de partícula medio (promedio  $z$ ) de las partículas de polímero. Puede determinarse por dispersión dinámica de la luz (espectroscopia de correlación de fotones) en una dispersión del 0,01 por ciento en peso en agua a 23 °C.

Las partículas de polímero suelen ser insolubles en agua a 20 °C.

Las partículas de polímero pueden usarse o prepararse en forma de una dispersión acuosa de partículas de polímero. Los contenidos sólidos de dicha dispersión pueden ser del 20 al 80 % en peso.

Las partículas de polímero generalmente están esencialmente libres de plaguicidas. El término esencialmente libre

de plaguicida se refiere a una concentración inferior al 5 % en peso con respecto a la masa total de la partícula de polímero. En una realización preferente, las partículas de polímero contienen menos del 2 % en peso y en una realización particularmente preferida menos del 0,1 % en peso de los plaguicidas con respecto a la masa total de la partícula de polímero.

- 5 La concentración del plaguicida en las partículas de polímero puede medirse separando las partículas de polímero de la dispersión acuosa mediante técnicas convencionales conocidas por el experto en la materia, tales como la centrifugación y la extracción del plaguicida de las partículas de polímero aislado con disolventes orgánicos, tales como metanol, diclorometano, acetona o acetonitrilo. La cuantificación del plaguicida en el extracto puede lograrse por análisis de HPLC. La concentración puede calcularse a partir de las cantidades de partículas de polímero separadas y plaguicidas extraídos.

Normalmente, la dispersión acuosa comprende del 0,1 al 20 % en peso, preferentemente del 0,5 al 10 % en peso, en especial preferentemente del 0,5 al 7 % en peso de las **partículas de polímero**, en cada caso basándose en el peso total de la dispersión acuosa.

- 15 En una forma, la dispersión acuosa comprende al menos el 5 % en peso del plaguicida insoluble en agua (por ejemplo, solubilidad en agua de hasta 10 g/l), del 0,1 al 20 % en peso de las partículas de polímero, en cada caso basándose en el peso total de la dispersión acuosa, y donde las partículas de polímero comprenden del 0,1 al 10 % en peso de monómero (I), al menos un 20 % en peso de monómero (II), al menos un 20 % en peso de monómero (III), del 0,1 al 10 % en peso de monómero (IV) en forma polimerizada y donde la relación en peso de acrilamida a ácido acrílico es de 10:1 a 1:10.

- 20 En otra forma la dispersión acuosa comprende al menos el 10 % en peso del plaguicida insoluble en agua (solubilidad en agua de hasta 1 g/l), del 0,5 al 10 % en peso de las partículas de polímero, en cada caso basándose en el peso total de la dispersión acuosa, y donde las partículas de polímero comprenden del 0,5 al 5 % en peso de monómero (I), al menos un 30 % en peso de monómero (II), al menos un 40 % en peso de monómero (III), del 0,5 al 2 % en peso de monómero (IV) en forma polimerizada y donde la relación en peso de acrilamida a ácido acrílico es de 5:1 a 1:5.

- 30 En otra forma la dispersión acuosa comprende al menos el 20 % en peso del plaguicida insoluble en agua (solubilidad en agua de hasta 1 g/l), del 0,5 al 7 % en peso de las partículas de polímero, en cada caso basándose en el peso total de la dispersión acuosa, y donde las partículas de polímero comprenden del 0,5 al 5 % en peso de monómero (I), al menos un 30 % en peso de monómero (II), al menos un 40 % en peso de monómero (III), del 0,5 al 2 % en peso de monómero (IV) en forma polimerizada y donde la relación en peso de acrilamida a ácido acrílico es de 1:1 a 1:2.

- 35 La dispersión acuosa puede comprender auxiliares para formulaciones agroquímicas. Algunos ejemplos de auxiliares adecuados son vehículos sólidos o cargas, tensioactivos, dispersantes, emulsionantes, humectantes, adyuvantes, solubilizantes, potenciadores de la penetración, coloides protectores, agentes de adhesión, espesantes, humectantes, repelentes, atrayentes, estimulantes alimenticios, compatibilizadores, bactericidas, agentes anticongelantes, agentes antiespumantes, colorantes, adhesivos y aglutinantes.

- 40 Algunos **vehículos sólidos** o cargas adecuados son tierras minerales, por ejemplo, silicatos, geles de sílice, talco, caolines, piedra caliza, cal, creta, arcillas, dolomita, tierra de diatomeas, bentonita, sulfato de calcio, sulfato de magnesio, óxido de magnesio; polisacáridos en polvo, por ejemplo, celulosa, almidón; fertilizantes, por ejemplo, sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, ureas; productos de origen vegetal, por ejemplo, harina de cereales, harina de corteza de árbol, harina de madera, harina de cáscara de nuez y mezclas de los mismos.

- 45 Los tensioactivos adecuados son compuestos tensioactivos, tales como tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros, polímeros en bloque, polielectrolitos y mezclas de los mismos. Pueden usarse tales tensioactivos como emulsionante, dispersante, solubilizante, humectante, potenciador de la penetración, coloide protector o adyuvante. Algunos ejemplos de tensioactivos se enumeran en McCutcheon's, Vol.1: Emulsifiers & Detergents, McCutcheon's Directories, Glen Rock, Estados Unidos, 2008 (Ed. Internacional o Ed. Norteamericana).

- 50 Los tensioactivos aniónicos adecuados son sales de álcali, alcalinotérricas o amónicas de sulfonatos, sulfatos, fosfatos, carboxilatos y mezclas de los mismos. Algunos ejemplos de sulfonatos son alquilarilsulfonatos, difenilsulfonatos, sulfonatos de alfa-olefina, sulfonatos de lignina, sulfonatos de ácidos grasos y aceites, sulfonatos de alquilfenoles etoxilados, sulfonatos de arilfenoles alcoxilados, sulfonatos de naftalenos condensados, sulfonatos de dodecil y tridecibencenos, sulfonatos de naftalenos y alquilnaftalenos, sulfosuccinatos o sulfosuccinamatos. Algunos ejemplos de sulfatos son sulfatos de ácidos grasos y aceites, de alquilfenoles etoxilados, de alcoholes, de alcoholes etoxilados o de ésteres de ácidos grasos. Algunos ejemplos de fosfatos son los ésteres de fosfato. Algunos ejemplos de carboxilatos son carboxilatos de alquilo y etoxilatos de alcohol carboxilado o de alquilfenol.

La dispersión acuosa comprende preferentemente un tensioactivo aniónico. Los tensioactivos aniónicos preferidos son sulfonatos, donde los sulfonatos de naftalenos condensados son más preferidos. La dispersión acuosa puede comprender del 0,1 al 12 % en peso, preferentemente del 0,5 al 7 % en peso y en particular del 1 al 4 % en peso del tensioactivo aniónico (por ejemplo, el sulfonato).

- 5 Algunos tensioactivos **no iónicos** adecuados son alcoxilatos, amidas de ácidos grasos N-sustituidos, óxidos de amina, ésteres, tensioactivos a base de azúcar, tensioactivos poliméricos y mezclas de los mismos. Algunos ejemplos de alcoxilatos son compuestos tales como alcoholes, alquilfenoles, aminas, amidas, arilfenoles, ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos que han sido alcoxilados con 1 a 50 equivalentes. El óxido de etileno y/o el óxido de propileno pueden emplearse para la alcoxilación, preferentemente óxido de etileno. Algunos ejemplos de amidas de ácidos grasos sustituidas en N son glucamidas de ácidos grasos o alcanolamidas de ácidos grasos. Algunos ejemplos de ésteres son ésteres de ácidos grasos, ésteres de glicerol o monoglicéridos. Algunos ejemplos de tensioactivos a base de azúcar son sorbitanos, sorbitanos etoxilados, ésteres de sacarosa y glucosa o alquilpoliglucósidos. Algunos ejemplos de tensioactivos poliméricos son homo o copolímeros de vinilpirrolidona, vinilalcoholes o acetato de vinilo.
- 10
- 15 Algunos tensioactivos **catiónicos** adecuados son tensioactivos cuaternarios, por ejemplo, compuestos de amonio cuaternario con uno o dos grupos hidrófobos, o sales de aminas primarias de cadena larga. Algunos tensioactivos **anfóteros** adecuados son alquilbetaínas e imidazolininas. Algunos **polímeros en bloque** adecuados son polímeros en bloque del tipo A-B o A-B-A que comprenden bloques de óxido de polietileno y óxido de polipropileno, o del tipo A-B-C que comprende alcohol, óxido de polietileno y óxido de polipropileno.
- 20 Algunos **adyuvantes** adecuados son compuestos, que tienen una actividad plaguicida insignificante o incluso nula, y que mejoran el rendimiento biológico del plaguicida en la diana. Algunos ejemplos son tensioactivos, aceites minerales o vegetales y otros auxiliares. Algunos ejemplos adicionales se enumeran por Knowles, Adjuvants and additives, Agrow Reports DS256, T&F Informa Reino Unido, 2006, capítulo 5.

- 25 Algunos **espesantes** adecuados son polisacáridos (por ejemplo, goma xantana, carboximetilcelulosa), arcillas anorgánicas (orgánicamente modificadas o no modificadas), policarboxilatos y silicatos.

Algunos **bactericidas** adecuados son derivados de bronopol e isotiazolinona tales como alquilisotiazolinonas y bencisotiazolinonas.

Algunos **agentes anticongelantes** adecuados son etilenglicol, propilenglicol, urea y glicerina.

Algunos **agentes antiespumantes** adecuados son siliconas, alcoholes de cadena larga y sales de ácidos grasos.

- 30 Algunos **colorantes** adecuados (por ejemplo, en rojo, azul o verde) son pigmentos de baja solubilidad en agua y tintes solubles en agua. Los ejemplos son colorantes inorgánicos (por ejemplo, óxido de hierro, óxido de titanio, hexacianoferrato de hierro) y colorantes orgánicos (por ejemplo, colorantes alizarina, azo y ftalocianina).

Algunos **espesantes o aglutinantes** adecuados son polivinilpirrolidonas, polivinilacetatos, alcoholes de polivinilo, poliacrilatos, ceras biológicas o sintéticas y éteres de celulosa.

- 35 La dispersión acuosa puede emplearse para los fines de **tratamiento de materiales de propagación vegetal**, particularmente semillas. Las composiciones en cuestión proporcionan, después de una dilución de dos a diez veces, concentraciones de principio activo del 0,01 al 60 % en peso, preferentemente del 0,1 al 40 % en peso, en las preparaciones listas para su uso. La aplicación puede realizarse antes o durante la siembra. Algunos métodos para aplicar o tratar la dispersión acuosa en material de propagación vegetal, especialmente las semillas incluyen métodos de revestimiento, recubrimiento, aglomeración, espolvoreado, remojo y aplicación en surco del material de propagación. Preferentemente, la dispersión acuosa se aplica sobre el material de propagación vegetal por un método tal que la germinación no se induzca, por ejemplo, por revestimiento de semillas, aglomeración, recubrimiento y espolvoreado.
- 40

- 45 Cuando se emplean en protección de plantas, las **cantidades de principios activos aplicados** son, dependiendo del tipo de efecto deseado, de 0,001 a 2 kg por ha, preferentemente de 0,005 a 2 kg por ha, más preferentemente de 0,05 a 0,9 kg por ha, en particular de 0,1 a 0,75 kg por ha. En el tratamiento de los materiales de propagación vegetal tales como semillas, por ejemplo mediante espolvoreado, recubrimiento o maceración de la semilla, se requieren en general cantidades de principio activo de 0,1 a 1000 g, preferentemente de 1 a 1000 g, más preferentemente de 1 a 100 g y lo más preferentemente de 5 a 100 g, por 100 kilogramos de material de propagación vegetal (preferentemente semillas). Cuando se usa en la protección de materiales o productos almacenados, la cantidad de principio activo aplicada depende del tipo de aplicación y del efecto deseado. Las cantidades que se aplican habitualmente en la protección de materiales son de 0,001 g a 2 kg, preferentemente de 0,005 g a 1 kg, de principio activo por metro cúbico de material tratado.
- 50

- 55 Diversos tipos de aceites, humectantes, adyuvantes, fertilizantes o micronutrientes y otros plaguicidas (por ejemplo, herbicidas, insecticidas, fungicidas, reguladores de crecimiento, protectores) pueden añadirse a la dispersión acuosa

como premezcla o, si es apropiado se añaden solo inmediatamente antes de su uso (**mezcla en tanque**). Estos principios pueden premezclarse con las composiciones de acuerdo con la invención en una relación en peso de 1:100 a 100:1, preferentemente 1:10 a 10:1.

5 El **usuario aplica** la dispersión acuosa o la mezcla de tanque preparada a partir de la dispersión acuosa generalmente desde un dispositivo de predosificación, una mochila pulverizadora, un tanque de pulverizado, un avión pulverizador, o un sistema de riego. Normalmente, la dispersión acuosa se hace con agua, tampón y/o auxiliares adicionales para la concentración de aplicación deseada y el licor de pulverización listo para su uso o la dispersión acuosa de acuerdo con la invención se obtiene de esta manera. Normalmente, se aplican de 20 a 2000 litros, preferentemente 50 a 400 litros, de la suspensión para pulverización lista para su uso por hectárea de área agrícola útil.

15 La presente invención se refiere además a un método de **preparación de la dispersión acuosa** poniendo en contacto el agua, el plaguicida insoluble en agua y las partículas de polímero, y opcionalmente los auxiliares. La puesta en contacto puede lograrse de una manera conocida, tal como se describe por Mollet y Grubemann, Formulation technology, Wiley VCH, Weinheim, 2001; o Knowles, New developments in crop protection product formulation, Agrow Reports DS243, T&F Informa, Londres, 2005. Normalmente, la puesta en contacto se logra mezclando (por ejemplo, en un mezclador de alto cizallamiento) a temperatura ambiente (por ejemplo, 10 a 40 °C).

20 La presente invención se refiere además a un **método de control** de hongos fitopatógenos y/o crecimiento de plantas no deseado y/o ataque de insectos o ácaros no deseado y/o para regular el crecimiento de plantas, en el que la dispersión acuosa se deja actuar sobre las plagas respectivas, su entorno o las plantas de cultivo a proteger de la plaga respectiva, en el suelo y/o en plantas no deseadas y/o en las plantas de cultivo y/o en su entorno.

25 Algunos ejemplos de plantas de cultivo adecuadas son los cereales, por ejemplo trigo, centeno, cebada, triticale, cebada o arroz; remolacha, por ejemplo remolacha azucarera o forrajera; frutas de tipo pomo, frutas con hueso y frutas blandas, por ejemplo manzanas, peras, ciruelas, melocotones, almendras, cerezas, fresas, frambuesas, grosellas o grosellas espinosas; legumbres, por ejemplo judías, lentejas, guisantes, alfalfa o soja; cultivos oleaginosos, por ejemplo, colza oleaginosa, mostaza, aceitunas, girasoles, coco, cacao, semillas de ricino, palma oleaginosa, cacahuetes o soja; cucurbitáceas, por ejemplo calabazas/chayote, pepinos o melones; cultivos de fibra, por ejemplo algodón, lino, cáñamo o yute; frutos cítricos, por ejemplo naranjas, limones, pomelo o mandarinas; plantas de verduras, por ejemplo espinaca, lechuga, espárragos, repollos, zanahorias, cebollas, tomates, patatas, calabaza/chayote o pimientos; plantas de la familia del laurel, por ejemplo aguacates, canela o alcanfor; cultivos energéticos y cultivos alimentarios industriales, por ejemplo maíz, soja, trigo, colza de semillas oleaginosas, caña de azúcar o aceite de palma; maíz; tabaco; frutos secos; café; té; plátanos; vino (uvas de mesa y uvas para vinificación); lúpulo; hierba, por ejemplo césped; hoja dulce (*Stevia rebaudania*); plantas de caucho y plantas forestales, por ejemplo flores, arbustos, árboles de hoja caduca y coníferas, y material de propagación, por ejemplo semillas, y productos cosechados de estas plantas.

35 El término plantas de cultivo también incluye aquellas plantas que han sido modificadas por reproducción, mutagénesis o métodos recombinantes, incluyendo los productos agrícolas biotecnológicos que están en el mercado o en proceso de desarrollo. Las plantas modificadas genéticamente son plantas cuyo material genético ha sido modificado de una manera que no ocurre en condiciones naturales por hibridación, mutaciones o recombinación natural (es decir, recombinación del material genético). En este caso, uno o más genes, como regla, estarán integrados en el material genético de la planta para mejorar las propiedades de la planta. Tales modificaciones recombinantes también comprenden modificaciones postraduccionales de proteínas, oligo- o polipéptidos, por ejemplo, por medio de glicosilación o polímeros de unión tales como, por ejemplo, restos prenilados, acetilados o farnesilados o restos de PEG.

La presente invención se refiere además a semillas que contienen la dispersión acuosa.

45 Las ventajas de la dispersión acuosa de acuerdo con la invención son una alta estabilidad de almacenamiento, incluso a temperaturas variantes, altas o bajas. En particular, no se observa separación de fases o aglomeración durante el almacenamiento. Adicionalmente, las dispersiones acuosas muestran una alta estabilidad tras la dilución, mejorando de esta manera la aplicabilidad para fines agroquímicos. Otras ventajas son la alta resistencia a la lluvia de la dispersión acuosa en plantas de cultivos, un aumento de la efectividad biológica de la dispersión acuosa y, por lo tanto, también una cantidad reducida de plaguicidas que es necesaria para combatir las plagas respectivas.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención sin imponer ninguna limitación.

**Ejemplos**

Partículas de polímero A:	Tamaño de partícula (x50) 100 nm; T <sub>g</sub> 10 °C; composición monomérica: acrilato de butilo al 53 % en peso, metacrilato de metilo al 44 % en peso, ácido acrílico al 0,9 % en peso, acrilamida al 0,5 % en peso y 1,25 % en peso de monómero (Ia), en donde R <sup>4</sup> es un alquilo C <sub>10</sub> -C <sub>14</sub> , X es SO <sub>3</sub> Na y el índice o es de 10 a 40.
Partículas de polímero B:	Tamaño de partícula (x50) 100 nm; T <sub>g</sub> 10 °C; composición monomérica: acrilato de butilo al 53 % en peso, metacrilato de metilo al 43 % en peso, ácido acrílico al 1,8 % en peso, acrilamida al 1,0 % en peso y 1,25 % en peso de monómero (Ia), en donde R <sup>4</sup> es un alquilo C <sub>10</sub> -C <sub>14</sub> , X es SO <sub>3</sub> Na y el índice o es de 10 a 40.
Partículas comparativas C:	Tamaño de partícula (x50) 150 nm; T <sub>g</sub> 22 °C; composición monomérica: acrilato de butilo al 48 % en peso, metacrilato de metilo al 49 % en peso, ácido acrílico al 1,8 % en peso, acrilamida al 1,0 %.
Disolvente A:	Hydrocarburo aromático, punto de ebullición inicial 231 °C, punto de inflamación 105 °C
Tensioactivo A:	etoxilato de alcohol graso C <sub>18</sub> , 2-4 unidades OE por molécula.
Tensioactivo B:	Aceite de ricino etoxilado, Valor HLB 14-15.
Tensioactivo C:	etoxilato de alcohol C <sub>4</sub> , Valor HBL 16-18
Tensioactivo D:	Alcoxilato de alcohol etoxilado y propoxilado C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> .
Tensioactivo E:	Copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno, HLB 12-18, peso molecular promedio 6500.
Espesante:	Goma xantana.
Agentes humectantes:	Sal sódica del condensado de sulfato de naftaleno.
Antiespumante:	Desespumante de silicona.
Biocida:	Mezcla acuosa de 2-metil-4-isotiazolin-3-ona y 1,2-bencisotiazolin-3-ona.

**Ejemplo-1**

5 Se prepararon emulsiones acuosas (AE1, AE2 y AE3) de alfa-cipermetrina emulsionada, clorfenapir y piraclostrobina disolviendo el plaguicida respectivo en el Disolvente A. La fase acuosa que comprende los otros auxiliares (Tensioactivos A, B, y/o C, Partículas de polímero A, Antiespumante y Propilenglicol se mezclaron con la fase oleaginosa y se homogeneizaron a 7000 rpm en un mezclador de alto cizallamiento hasta que el tamaño de las gotitas de aceite fue inferior a 3 µm. Finalmente, se añadieron el Espesante y el Biocida con agitación. La concentración final de los componentes se da en la Tabla 1.

Tabla 1: AE1-AE3, las concentraciones se dan en [% en peso].

Ingrediente	AE1	AE2	AE3
Alfa-cipermetrina	5	-	-
Clorfenapir	-	9,62	-
Piraclostrobina	-	-	9,86
Disolvente A	25	30	30
Tensioactivo A	-	0,5	0,5
Tensioactivo B	-	2	2
Tensioactivo D	-	10	-
Partículas de Polímero A	5	5	5
Propilenglicol	6	6	6
Antiespumante	0,4	0,4	0,4
Espesante	0,2	0,2	0,2
Biocida	0,4	0,4	0,4
Agua	a 100	a 100	a 100

**Ejemplo-2:**

La estabilidad de almacenamiento de cada uno de AE1 y AE2 se probó con una muestra a 54 °C durante dos semanas, con otra muestra en una temperatura de ciclado diaria de -10 °C a +10 °C durante dos semanas, y aún con otra muestra a -10 °C durante dos semanas, respectivamente.

- 5 La estabilidad de almacenamiento del AE3 se probó con una muestra a 54 °C durante dos semanas, con otra muestra en una temperatura de ciclado diaria de -10 °C a +30 °C durante dos semanas, con otra muestra a 21 °C y aún con otra muestra a -10 °C durante dos semanas.

La estabilidad de la emulsión se determinó por observación visual de las muestras. No se produjo una separación de fase notable para todas las temperaturas de almacenamiento para las muestras AE1-AE3.

- 10 El tamaño de las gotitas de aceite se midió antes y después del almacenamiento por un Malvern® Mastersizer 2000. No se observó aumento de tamaño de gota para las muestras AE1-AE3.

**Ejemplo-3**

Se prepararon suspensiones acuosas AS1-AS4 de alfa-cipermetrina, ciflumetofeno y clorfenapir suspendidas mezclando agua, el plaguicida respectivo, el Agente humectante, el Antiespumante, así como Tensioactivo C en el caso de AS2 y Tensioactivo E en el caso de AS4. Esta mezcla se molió en húmedo usando un molino de cuentas hasta un tamaño de partícula de alrededor de 2 µm. Propilenglicol, Biocida, Espesante, Partículas de polímero B, así como dihidrogenofosfato de sodio e hidrogenofosfato de disodio en el caso de AS2, se añadieron y se mezclaron dando como resultado una suspensión uniforme. La concentración final de los componentes se da en la Tabla 2.

15

Tabla 2: Las concentraciones de AS1-AS4 se dan en [% en peso].

Ingrediente	AS1	AS2	AS3	AS4
Alfa-cipermetrina	10	-	-	-
Ciflumetofeno	-	28,1	-	-
Clorfenapir	-	-	17,89	41,7
Propilenglicol	5	6	6	6,5
Partículas de polímero B	5	5	5	5
Agente humectante	2	4	2	1,6
Tensioactivo C	-	2	-	-
Tensioactivo E	-	-	-	3,5
Dihidrogenofosfato de sodio	-	1	-	-
Hidrogenofosfato de disodio	-	0,14	-	-
Antiespumante	0,2	0,3	0,4	-
Espesante	0,2	0,2	0,4	0,13
Biocida	0,4	0,4	0,4	0,1
Agua	a 100	a 100	a 100	a 100

20 **Ejemplo-4**

La estabilidad de almacenamiento de cada uno de AS1-AS4 se probó con una muestra a 40 °C durante dos semanas, con otra muestra en una temperatura de ciclado diaria de -10 °C a +10 °C durante dos semanas, y con otra muestra a -10 °C durante dos semanas, respectivamente.

- 25 La estabilidad de la suspensión se determinó por observación visual de las muestras. No se produjo una separación de fase notable ni un apelmazamiento duro para las muestras AS1-AS4.

Malvern Mastersizer 2000 determinó el tamaño de partícula de las partículas de plaguicidas antes y después del almacenamiento. No se encontró ningún aumento en el tamaño de partícula a todas las temperaturas de almacenamiento para las muestras AS1-AS4.



**Ejemplo-5**

Se preparó una emulsión acuosa comparativa C-AE3 de piraclostrobina emulsionada análoga a la muestra AE3 en el Ejemplo-1 con la única diferencia de que se usaron las Partículas de polímero C en lugar de las Partículas de polímero A.

- 5 Se realizó una prueba de laboratorio de resistencia a la lluvia basada en el siguiente procedimiento: Las muestras se diluyeron a una velocidad específica. Se aplicaron diez veces 1 µl de gotas en la parte superior de una hoja de maíz con una jeringa de microlitro, y se dejaron secar durante 1 hora. Las hojas de maíz se recortaron y se colocaron en cestas de malla empotradas dentro de un frasco de vidrio de paredes rectas. Los frascos se espaciaron en una cámara de lluvia de 50 cm debajo de una boquilla XR 8006. El pulverizador se movió a lo largo de 0,8 km/h (0,5 mph) durante aproximadamente 60 ciclos, hasta que se hubieran recogido 2 cm de lluvia en un pluviómetro. El lavado por lluvia se repartió con 10,0 ml de hexano, se agitó vigorosamente y se dejó separar nuevamente durante varias horas. Se recogieron 100 µl de fase orgánica y se transfirieron a un vial de HPLC, y se dejaron evaporar hasta sequedad. El residuo se reconstituyó con 1,0 ml de acetonitrilo, se mezcló y después se sometió a su análisis por HPLC-MS/MS. Los resultados se resumieron en la Tabla 4. Los resultados mostraron una mayor resistencia a la lluvia de la muestra AE3 en comparación con C-AE3.

Tabla 3: Resultados de las pruebas de laboratorio de resistencia a la lluvia

Muestra	% de piraclostrobina restante en la hoja de maíz después de la lluvia simulada
AE3	70 %
C-AE3	28 %

**Ejemplo-6**

- Las suspensiones acuosas comparativas C-AS2 y C-AS4 de ciflumetofeno y clorfenapir suspendidos se prepararon análogamente a las muestras AS2 y AS4 en el Ejemplo-1, respectivamente, con la única diferencia de que las partículas de polímero C se usaron en lugar de las partículas de polímero A.

- La estabilidad tras la dilución de las muestras AS2 y C-AS2 se evaluó mediante un experimento de laboratorio. Se conectó un recipiente de 2 litros con un dispositivo de enfriamiento y un agitador de paletas a una bomba y un módulo de tamiz equipado con un tamiz de 300 µm y un tamiz de 150 µm. Se llenó en el matraz un volumen de 2 litros de agua CIPAC D, que se mantuvo a una temperatura de 20 °C. Se añadió un volumen de 30 ml de las muestras AS2 y C-AS2 en matraces separados y la suspensión se bombeó a 100 l/h durante una hora. Posteriormente, se bombearon 1700 ml de la mezcla, dejando una cantidad restante de 330 ml en el tanque. Este procedimiento se repitió cuatro veces. Después de la cuarta repetición y el tiempo de recirculación de 2 horas, la mezcla en el equipo se sometió a un tiempo de reposo de 14 a 18 horas durante la noche. A la mañana siguiente, la mezcla se recirculó durante una hora, seguido de una quinta recarga y 5 horas de recirculación.

- Después de esta circulación final los tamices fueron evaluados para cubrirlos. El procedimiento de prueba se detuvo, si los tamices estaban bloqueados y/o el caudal disminuyó a cero. Los resultados se resumieron en la Tabla 4.

Tabla 4: Estabilidad tras dilución de las muestras AS2 y C-AS2.

Muestra	Caudal
AS2	Flujo mantenido del 89 % después de 5ª carga
C-AS2	El flujo se detuvo en 1 minuto (1ª carga)

Los resultados confirmaron claramente que AS2 mostró una estabilidad significativamente mejorada tras la dilución en comparación con C-AS2.

- La estabilidad tras la dilución de las muestras AS4 y C-AS4 se evaluó en consecuencia. En este ensayo, sin embargo, se añadieron 200 ml de las muestras a 2 l de agua CIPAC D y la pasta no se intercambió durante el ensayo. La pasta de suspensión se bombeó después durante 3 horas a través de un módulo de tamiz (300 µm y 150 µm de ancho de tamiz) y se dejó durante la noche. Posteriormente, se reinició la bomba y se registró el caudal final. Los resultados se resumieron en la Tabla 5.

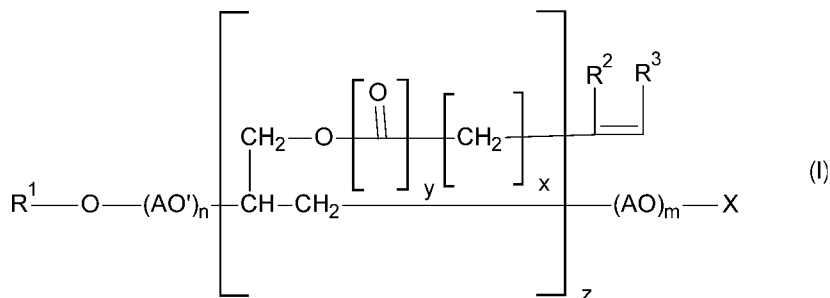
Tabla 5: Estabilidad tras dilución de las muestras AS4 y C-AS4.

Muestra	Caudal
AS4	Mantenido el 100 % del caudal
C-AS4	Mantenido el 12 % del caudal

Los resultados confirmaron claramente que AS4 mostró una estabilidad significativamente mejorada tras la dilución en comparación con C-AS4.

REIVINDICACIONES

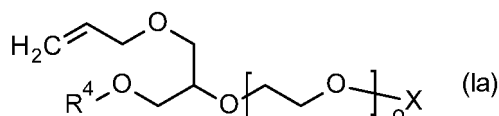
1. Una dispersión acuosa que comprende un plaguicida insoluble en agua y partículas de polímero, en la que las partículas de polímero comprenden un tensioactivo copolimerizable alcoxlado en forma polimerizada; y en la que las partículas de polímero comprenden al menos el 20 % en peso de (met)acrilato de alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> en forma polimerizada, basándose en el peso total de los monómeros.
2. La dispersión acuosa de la reivindicación 1, en la que el tensioactivo copolimerizable alcoxlado es un compuesto de acuerdo con la fórmula (I)



en la que

- R<sub>1</sub> es un grupo hidrocarburo C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>;  
 R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o metilo;  
 AO y AO' son cada uno independientemente un grupo de óxido de alqueno que tiene 2 a 4 átomos de carbono;  
 X es H o SO<sub>3</sub><sup>-</sup>;  
 el índice x varía de 0 a 12;  
 el índice y es 0 o bien 1; el índice z varía de 1 a 10;  
 el índice m varía de 1 a 1000; y  
 el índice n varía de 0 a 1000.

3. La dispersión acuosa de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en la que el tensioactivo copolimerizable alcoxlado es un compuesto de acuerdo con la fórmula (Ia)



en la que

R<sup>4</sup> es alquilo C<sub>9</sub>-C<sub>15</sub> o alquil C<sub>7</sub>-C<sub>11</sub>-fenilo,  
 X es H o SO<sub>3</sub><sup>-</sup> y  
 el índice o es de 3 a 50.

4. La dispersión acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que las partículas de polímero comprenden además (met)acrilamida y ácido (met)acrílico en una relación en peso de 5:1 a 1:5 en forma polimerizada.
5. La dispersión acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el polímero tiene una temperatura de transición vítrea de 0 °C a 20 °C.
6. La dispersión acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el tamaño de partícula de las partículas de polímero es de hasta 250 μm.
7. La dispersión acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el (met)acrilato de alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> es acrilato de butilo.
8. La dispersión acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende del 0,1 al 20 % en peso de las partículas de polímero.

9. La dispersión acuosa de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8, que comprende además un disolvente inmiscible en agua que contiene el plaguicida en forma disuelta.
10. La dispersión acuosa de acuerdo con la reivindicación 3, en la que R<sup>4</sup> es alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>, X es SO<sub>3</sub><sup>-</sup> y el índice o es de 5 a 15.
- 5 11. La dispersión acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende al menos el 5 % en peso del plaguicida insoluble en agua.
12. La dispersión acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que la concentración de plaguicida en las partículas de polímero es inferior al 5 % en peso con respecto a la masa total de las partículas de polímero.
- 10 13. Un método para preparar la dispersión acuosa como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, poniendo en contacto agua, el plaguicida insoluble en agua y las partículas de polímero.
14. Un método no terapéutico para controlar los hongos fitopatógenos y/o el crecimiento de plantas no deseado y/o el ataque de insectos o ácaros no deseado y/o para regular el crecimiento de plantas, en el que la dispersión acuosa como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 se deja actuar sobre las plagas respectivas, su entorno o las plantas de cultivo a proteger de la plaga respectiva, en el suelo y/o en plantas no deseadas y/o en las plantas de cultivo y/o en su entorno.
- 15 15. Semilla que comprende la dispersión acuosa como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.