

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 738 673**

51 Int. Cl.:

A01N 25/10 (2006.01)
A01N 25/24 (2006.01)
A01N 43/653 (2006.01)
A01N 43/10 (2006.01)
A01N 37/40 (2006.01)
A01N 57/20 (2006.01)
C08F 220/56 (2006.01)
C08F 283/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.07.2016 PCT/EP2016/066589**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.01.2017 WO17012930**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2016 E 16738423 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2019 EP 3324738**

54 Título: **Formulación de sustancias agroquímicas con copolímeros que contienen hidroxibutilviniléter como espesante asociativo**

30 Prioridad:

22.07.2015 EP 15177851

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

24.01.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BITTNER, CHRISTIAN;
ZIMMERMANN, TOBIAS;
EISSMANN, DIANA;
RANFT, MEIK;
MORAN PUENTE, DIANA WESTFALIA y
GUBBELS, ERIK**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 738 673 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

Formulación de sustancias agroquímicas con copolímeros que contienen hidroxibutylviniléter como espesante asociativo.

5 La presente invención se refiere a una composición agroquímica que contiene un pesticida y por lo menos un copolímero (P) soluble en agua, en la que el copolímero (P) comprende por lo menos

(A) 30 a 99,99 % en peso de por lo menos un monómero (A), elegido de entre el grupo de (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, N,N'-dimetil(met)acrilamida o N-metilol(met)acrilamida, así como

(B) 0,01 a 15 % en peso de por lo menos un macromonómero (B), que comprende por lo menos un macromonómero (B1)

10 (B1) $H_2C=C(R^1)-R^2-O-(R^3O)_a-(R^4O)_b-[(R^4O)_c(R^5O)_d]-H$

(C) 0,1 a 69,99 % en peso de por lo menos un monómero (C) aniónico, con una insaturación etilénica, que comprende por lo menos un grupo ácido elegido de entre -COOH, -SO₃H, PO₃H₂ y sus sales

en el que los radicales e índices tienen el siguiente significado:

R¹: H o metilo,

15 R²: un enlace simple o un grupo -OR³⁵- divalente de unión, en el que R³⁵ representa un grupo alquileo con 1 a 6 átomos de carbono,

R³: independientemente uno de otro, grupos etileno -CH₂CH₂-, grupos 1,2-propileno -CH₂-CH(CH₃)-, o grupos alquileo R⁴, teniendo como condición que en por lo menos 90 % molar de los radicales R³ se trata de grupos etileno,

20 R⁴: independientemente uno de otro, grupos alquileo -CR⁶(R⁷)-CR⁸(R⁹)-, en los que los radicales R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ independientemente uno de otro representan H o un radical alquilo lineal o ramificado con 1 a 8 átomos de carbono, teniendo como condición que no todos los radicales representan H y la suma de los átomos de carbono de los radicales R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ es 2 a 8,

R⁵ es un grupo etileno -CH₂CH₂-,

25 a es un número de 10 a 150,

b es un número de 5 a 30,

c es un número de 0 a 2,

d es un número de 0 a 20, y

30 en el que los datos de cantidades de los monómeros están referidos en cada caso a la cantidad total de todos los monómeros en el copolímero (P).

Otro aspecto forma un procedimiento para la fabricación de un caldo de atomización, que contiene la puesta en contacto de un pesticida, el copolímero (P) soluble en agua y agua; así como un procedimiento para el control de hongos fitopatógenos y/o crecimiento de plantas indeseadas y/o infestación con insectos o ácaros indeseados y/o para la regulación del crecimiento de plantas, en el que la composición agroquímica influye sobre la plaga, su ambiente, la planta útil que va a ser protegida ante la plaga, sobre el suelo y/o las plantas indeseadas y/o las plantas útiles y/o su ambiente.

35 En el documento WO 01/60877 A1 se divulgan copolímeros solubles en agua para reducir la deriva por el viento en la atomización de formulaciones agroquímicas. Existe además la necesidad de poner a disposición de la industria agroquímica, formulaciones de pesticidas con propiedades mejoradas. En particular, la deriva por el viento representa un gran problema respecto al consumo de pesticida, manipulación más segura, toxicidad y formación de resistencia. Se influye en la deriva por el viento a través de la formación de gotas en el proceso de atomización mediante boquillas. La formación de gotas es un proceso complejo, que depende de numerosos factores como por ejemplo la densidad y la tensión superficial de la composición agroquímica.

40 Por ello, fue objetivo de la presente invención presentar formulaciones agroquímicas con propiedades mejoradas de atomización, sobre todo con reducción en la deriva por el viento.

45

Se ha mostrado ahora de manera sorprendente que la adición de copolímeros (P) solubles en agua, como se definió anteriormente, en formulaciones agroquímicas, reduce la deriva por el viento y con ello resuelve los problemas mencionados. Los copolímeros (P) pueden ser producidos a escala industrial, no son venenosos, y muestran una baja sensibilidad frente a los electrolitos, por ejemplo pesticidas iónicos.

5 Comúnmente el copolímero (P) es un copolímero hidrófobo que se asocia. El concepto de "copolímeros hidrófobos que se asocian" es conocido en principio por el experto. Para ello se trata de copolímeros solubles en agua que, aparte de partes hidrofílicas en la molécula, exhiben grupos hidrófobos. En solución acuosa los grupos hidrófobos pueden asociarse consigo mismos o con otras sustancias que exhiben grupos hidrófobos, debido a fuerzas intermoleculares. Mediante ello surge una red polimérica enlazada por fuerzas intermoleculares, la cual fortalece el efecto elevador de viscosidad de los copolímeros.

10 La solubilidad del agua del copolímero (P) a 25 °C y pH 7 puede ascender a 100 g/l, preferiblemente a 100 g/l, y de modo particular preferiblemente a 25 g/l.

15 De acuerdo con la invención el copolímero soluble en agua que se asocia de modo hidrófobo comprende 30 a 99,99 % en peso de por lo menos un monómero (A), preferiblemente acrilamida así como 0,01 a 15 % en peso de por lo menos un macromonómero (B) anfífilico que comprende - aparte de los grupos con una insaturación etilénica -un grupo hidrofílico y uno hidrófobo. Además, evidentemente pueden estar presentes aun otros monómeros con insaturación etilénica, en particular monómeros con una insaturación etilénica.

20 Por medio de otros monómeros se modifican las propiedades de los copolímeros (P) y se ajustan al propósito de uso deseado. Respecto a otros monómeros con insaturación etilénica, dependiendo de las propiedades deseadas del polímero, el experto encuentra una elección adecuada.

Para otros monómeros con insaturación etilénica, se trata de monómeros (C) hidrofílicos, aniónicos, con una insaturación etilénica, que comprenden por lo menos un grupo ácido o sus sales.

Monómeros (A)

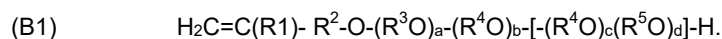
25 De acuerdo con la invención, el copolímero (P) comprende por lo menos un monómero (A), elegido de entre el grupo de (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, N,N'-dimetil(met)acrilamida o N-metilol(met)acrilamida. Preferiblemente el monómero (A) es (met)acrilamida, en particular es acrilamida. En tanto se usen mezclas de diferentes monómeros (A), al menos 50 % molar de los monómeros (A) debería ser (met)acrilamida, preferiblemente acrilamida.

30 De acuerdo con la invención, la cantidad de los monómeros (A) es de 30 a 99,99 % en peso, respecto a la suma de todos los monómeros en el copolímero (P), preferiblemente 30 a 99,9 % en peso, en particular 35 % en peso a 99,5 % en peso y por ejemplo 45 a 99,5 % en peso.

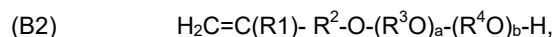
Macromonómeros (B)

El copolímero (P) comprende por lo menos un macromonómero (B) anfífilico, con una insaturación etilénica.

35 De acuerdo con la invención, el macromonómero (B) es por lo menos un macromonómero (B1) de la fórmula general



40 Preferiblemente el macromonómero (B) contiene adicionalmente por lo menos un macromonómero (B2) de la fórmula general



45 Los radicales e índices en las fórmulas (B1) y (B2) tienen con ello independientemente uno de otro el siguiente significado ilustrado.

R¹ representa H o un grupo metilo, preferiblemente representa H.

R² representa un enlace sencillo o preferiblemente un grupo -OR³⁵- divalente que une, en el que R³⁵ representa un grupo alquileo lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono. Preferiblemente R² es un grupo 1,ω-alquileo - (CH₂)_k- lineal, donde k representa 1 a 6, preferiblemente 3 a 6 y de modo particular preferiblemente representa 4.

50 Los radicales R³ son, independientemente uno de otro, grupos etileno -CH₂CH₂-, grupos 1,2-propileno -CH₂CH(CH₃)- o grupos R⁴ 1,2-alquileo, teniendo como condición que por lo menos 90 % molar de los radicales R³

son grupos etileno. Preferiblemente por lo menos 95 % molar de los radicales R^3 son grupos etileno y de modo muy particular preferiblemente los radicales R^3 son exclusivamente grupos etileno. Con $-(R^3O)_a-$ se trata por consiguiente de un bloque, el cual consiste esencialmente en grupos etilenoxi y aparte de ello de modo opcional pueden comprender pequeñas cantidades de grupos alquilenoxi superiores.

- 5 El índice a representa un número de 10 a 150, preferiblemente 10 a 35, de modo particular preferiblemente 15 a 30, en especial preferiblemente 20 a 28 y por ejemplo 23 a 26.

Los radicales R^4 representan independientemente uno de otro, grupos alquilenos $-CR^6R^7-CR^8R^9-$, en los que los radicales R^6 , R^7 , R^8 y R^9 independientemente uno de otro representan H o un radical alquilo lineal o ramificado con 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 3 átomos de carbono, teniendo como condición que no todos los radicales representan H y la suma de los átomos de carbono de los radicales R^6 , R^7 , R^8 y R^9 es de 2 a 8, preferiblemente 2 o 3. Los radicales pueden ser por ejemplo radicales metilo, etilo o propilo. Con $-(R^4O)_b-$ se trata por consiguiente de un bloque de grupos alquilenoxi, que comprenden por lo menos 4 átomos de carbono.

El índice b representa un número de 5 a 30, en particular 5 a 25, preferiblemente 7 a 25, de modo particular preferiblemente 8 a 20 y por ejemplo 8 a 18 o por ejemplo 12 a 20.

- 15 R^5 representa un grupo alquilenos $-CH_2CH_2-$.

La fórmula (B1) anterior, $-[(R^4O)_c(R^5O)_d]-$ representa un bloque de óxido de alquilenos, el cual comprende unidades de etilenoxi $-R^5O-$ así como de modo opcional unidades alquilenoxi $-R^4O-$ como se definió anteriormente, en las que las unidades $-R^5O-$ y $-R^4O-$ están dispuestas en todos los casos de manera aleatoria, pero también pueden estar dispuestas en forma de bloque o alternante.

- 20 El índice c representa un número de 0 a 2, en particular 0 a 1,5 y por ejemplo 0,1 a 1. El índice d representa un número de 0 a 20, preferiblemente 1 a 20, de modo particular preferiblemente 1 a 15, en especial de 1,5 a 10 y en un ejemplo 2 a 5.

En la fórmula (B1) los grupos $-(R^3O)_a-$, $-(R^4O)_b-$ así como $-[(R^4O)_c(R^5O)_d]-$ están dispuestos en el orden mostrado en la fórmula (B1) y en la fórmula (B2) los grupos $-(R^3O)_a-$ y $-(R^4O)_b-$ están dispuestos en el orden mostrado en la fórmula (B2).

Para el experto en el campo de los polialcoxilatos es claro que en una alcoxilación, se obtiene una distribución de longitudes de cadena, y que los índices a, b, c y d son valores medios sobre toda la molécula. De acuerdo con ello, los índices a, b, c y d no son números naturales, sino números racionales.

- 30 En una forma de realización de la invención, en los radicales R^4 en cada caso 2 o 3, preferiblemente 3 de los radicales R^6 , R^7 , R^8 y R^9 representan H. En una forma de realización, en los radicales R^4 en cada caso 2 o 3, preferiblemente 3 de los radicales R^6 , R^7 , R^8 y R^9 representan H, en los que la suma de los átomos de carbono de los radicales R^6 , R^7 , R^8 y R^9 es en cada caso 2 o 3.

En una forma de realización de la invención, la suma de átomos de carbono de los radicales R^6 , R^7 , R^8 y R^9 es en cada caso 2, en la que por lo menos 70 % molar, preferiblemente por lo menos 80 % molar y de modo particular preferiblemente por lo menos 95 % molar de las unidades $-CR^6R^7CR^8R^9-$ R^6 , R^7 y R^8 representa H y R^9 representa etilo. En esta forma de realización $-R^4O-$ son por siguiente grupos butilenoxi, preferiblemente grupos butilenoxi, que se derivan esencialmente de óxido de 1,2-buteno.

En una forma de realización de la invención, la suma de los átomos de carbono de los radicales R^6 , R^7 , R^8 y R^9 es en cada caso 3, en los que por lo menos 70 % molar, preferiblemente por lo menos 80 % molar y de modo particular preferiblemente por lo menos 95 % molar de las unidades $-CR^6R^7CR^8R^9-$ R^6 , R^7 y R^8 representan H y R^9 representan n-propilo. En esta forma de realización $-R^4O-$ son por consiguiente grupos pentilenoxi, de modo particular preferiblemente grupos pentilenoxi que se derivan esencialmente de óxido de 1,2-penteno.

Si debiera estar presente una mezcla de (B1) y (B2), entonces la cantidad molar x de los macromonómeros (B1), respecto a la suma de (B1) y (B2), es de 0,1 a 0,99, en particular 0,3 a 0,99, preferiblemente 0,3 a 0,95, de modo particular preferiblemente 0,45 a 0,9, de modo muy particular preferiblemente 0,5 a 0,9 y por ejemplo 0,5 a 0,8.

Preferiblemente son macromonómeros (B), en los que el radical R^1 representa H, el radical R^2 representa OR^{35} , y el radical R^3 representa CH_2CH_2 , de modo particular preferiblemente en los que el radical R^1 representa H, el radical R^2 representa OR^{35} , y el radical R^3 representa CH_2CH_2 , y el radical R^{35} representa un grupo $-CH_2CH_2-$.

Preferiblemente son además macromonómeros (B), en los que el índice a es un número de 10 a 35, el índice b es un número de 5 a 30, y el índice d es un número de 2 a 5.

De modo particular preferiblemente son además macromonómeros (B), en los que el índice a es un número de 10 a 35, el índice b es un número de 7 a 25, y el índice d es un número de 2 a 5. Preferiblemente son además macromonómeros (B), en los que es a un número de 20 a 28, el índice b es un número de 8 a 20, y el índice es d un número de 2 a 5.

- 5 De modo particular preferiblemente son además macromonómeros (B), en los que el índice a un número de 23 a 26, el índice b un número de 12 a 20, y el índice d un número de 2 a 5.

En una forma preferida de realización de la invención, se elige la suma b+c de los radicales R^4O presentes, teniendo como condición que la suma de todos los átomos de carbono en todos los radicales R^6 , R^7 , R^8 y R^9 presentes sea conjuntamente de 25 a 50, preferiblemente 28 a 46, dicho en otras palabras, para esta forma de realización la suma de los radicales R^4O es tanto menor, cuanto más átomos de carbono comprendan las unidades alquilenoxi R^4O .

En otra forma de realización de la invención, en R^4 2 o 3, preferiblemente 3 de los radicales R^6 , R^7 , R^8 y R^9 representan H, en los que la suma de los átomos de carbono de los radicales R^6 , R^7 , R^8 y R^9 es 2 o 3, en los que la suma b+c de los radicales R^4O presentes es elegida teniendo como condición que la suma de todos los átomos de carbono en todos los radicales R^6 , R^7 , R^8 y R^9 presentes sea conjuntamente de 25 a 50, preferiblemente 28 a 46.

En una forma preferida de realización de la invención, los macromonómeros (B) son macromonómeros (B1) o una mezcla de (B1) y (B2), en los cuales R^3 representa grupos etileno, y la suma de los átomos de carbono de los radicales R^6 , R^7 , R^8 y R^9 es 2, en los que en por lo menos 70 % molar, preferiblemente por lo menos 80 % molar y de modo particular preferiblemente por lo menos 95 % molar de las unidades $-CR^6R^7CR^8R^9-$ R^6 , R^7 y R^8 representan H y R^9 representa etilo. Dicho en otras palabras, los radicales R^4 son grupos butileno. Además, a representa un número de 20 a 28, preferiblemente 23 a 26, b representa un número de 10 a 25, preferiblemente 14 a 23, de modo particular preferiblemente 14 a 20, de modo muy particular preferiblemente 14 a 18, c representa 0 a 1,5 preferiblemente 0,5 a 1,5, d representa un número de 1,5 a 10, preferiblemente 1,5 a 5. La proporción molar x de los macromonómeros (B1) es conjuntamente para esta forma de realización en particular 0,3 a 0,95, preferiblemente 0,45 a 0,9, respecto a la suma de los monómeros (B1) y (B2).

En otra forma de realización de la invención los macromonómeros (B) son macromonómeros (B1) o una mezcla de (B1) y (B2), en los cuales R^3 representa grupos etileno, la suma de los átomos de carbono de los radicales R^6 , R^7 , R^8 y R^9 es 3, en los que en por lo menos 70 % molar, preferiblemente por lo menos 80 % molar y de modo particular preferiblemente por lo menos 95 % molar de las unidades $-CR^6R^7CR^8R^9-$ R^6 , R^7 y R^8 representan H y R^9 representa n-propilo. Dicho en otras palabras, los radicales R^4 son grupos pentileno. Además a representa un número de 20 a 28, preferiblemente 23 a 26, b representa un número de 5 a 16, preferiblemente 8 a 12, c representa 0 a 1,5 preferiblemente 0,5 a 1,5, d representa un número de 1,5 a 10, preferiblemente 1,5 a 5. Las proporciones molares x de los macromonómeros (B1) son conjuntamente para esta forma de realización en particular 0,3 a 0,95, preferiblemente 0,45 a 0,9 respecto a la suma de los monómeros (B1) y (B2).

35 Aparte de los macromonómeros (B1) o una mezcla de (B1) y (B2), evidentemente pueden estar presentes aún otros grupos, anfífilicos, hidrofílicos e hidrófobos diferentes de ellos, que comprenden macromonómeros. Tales macromonómeros son en principio conocidos por los expertos. Al respecto, pueden ser en particular derivados de acrilamida, ácido acrílico, ácido maleico, unidades vinilo o alilo. Los ejemplos comprenden en particular macromonómeros a base de ácido (met)acrílico de la fórmula general $H_2C=C(R^{18})-C_{18}-(CH_2CH_2O)-R^{19}$, en los que R^{18} representa H o metilo, l representa un número de 5 a 50 y R^{19} representa un grupo hidrocarburo con 8 a 36 átomos de carbono. Otros ejemplos comprenden monómeros catiónicos de la fórmula general $H_2C=C(R^{18})-CO-NH-R^{36}-N^+(CH_3)_2R^{37} X^-$, en la que R^{36} representa un grupo alquilenilo con 2 a 6 átomos de carbono, preferiblemente un grupo 1,ω-alquilenilo con 2 a 6 átomos de carbono, R^{37} representa un grupo hidrocarburo con 8 a 30 átomos de carbono y X- representa un anión.

45 En caso que, aparte de los macromonómeros (B1) y (B2) estén presentes aún otros macromonómeros (B), la fracción de (B1) y (B2) debería ser por lo menos 50 % en peso respecto a la suma de todos los macromonómeros usados, preferiblemente por lo menos 80 % en peso. De modo particular preferiblemente están presentes exclusivamente macromonómeros (B1) y (B2).

En un ejemplo, el copolímero (P) contiene un macromonómero (B1) y/o (B2), en los que R^1 representa H, R^2 representa $-(CH_2)_4-$, R^3 representa etileno, y el índice a representa números de 10 a 150, b de 5 a 30, d de 1 a 20, y c es igual a 0.

En otro ejemplo, el copolímero (P) contiene un macromonómero (B1) o una mezcla de (B1) y (B2), en los que R^1 representa H, R^2 representa $-(CH_2)_4-$, R^3 representa etileno, y el índice a representa números de 10 a 35, b de 8 a 20, d de 1 a 15, y c es igual a 0.

55 En otro ejemplo, el copolímero (P) contiene un macromonómero (B1) o una mezcla de (B1) y (B2), en los que R^1

representa H, R^2 representa $-(CH_2)_4-$, R^3 representa etileno, la suma de los carbonos de los radicales R^6 , R^7 , R^8 , y R^9 es 2 o 3, el índice a representa números de 10 a 35, b de 8 a 20, d de 1 a 15, y c es igual a 0.

5 En otro ejemplo el copolímero (P) contiene un macromonomero (B1) o una mezcla de (B1) y (B2), en los que R^1 representa H, R^2 representa $-(CH_2)_4-$, R^3 representa etileno, la suma de los carbonos de los radicales R^6 , R^7 , R^8 , y R^9 es 2 o 3, el índice a representa números de 10 a 35, b de 8 a 20, d de 1 a 15, y c es igual a 0.

En otro ejemplo el copolímero (P) contiene un macromonomero (B1) o una mezcla de (B1) y (B2), en los que R^1 representa H, R^2 representa $-(CH_2)_4-$, R^3 representa etileno, la suma de los carbonos de los radicales R^6 , R^7 , R^8 , y R^9 es 2 o 3, el índice a representa números de 23 a 26, b de 12 a 20, d de 2 a 5, y c es igual a 0.

10 En otro ejemplo el copolímero (P) contiene un macromonomero (B1) o una mezcla de (B1) y (B2), en los que R^1 representa H, R^2 representa $-(CH_2)_4-$, R^3 representa etileno, la suma de los carbonos de los radicales R^6 , R^7 , R^8 , y R^9 es 2 o 3, el índice a representa números de 10 a 150, b de 5 a 25, d de 0 a 20, y c es igual a 0.

De acuerdo con la invención, la cantidad de los macromonomeros (B), preferiblemente la cantidad total de (B1) y (B2) es de 0,01 a 15 % en peso respecto a la suma de todos los monómeros en el copolímero (P), preferiblemente 0,1 a 10 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,5 a 8 % en peso, de modo muy particular preferiblemente 0,8 a 5 % en peso y por ejemplo 1 a 2,5 % en peso.

La preparación de los macromonomeros (B1) y (B2) puede ocurrir de acuerdo con los procedimientos del documento PCT/EP2014/076772.

Monómeros (C)

20 Aparte de los monómeros (A) y (B) el copolímero (P) contiene por lo menos un monómero (C) aniónico con una insaturación etilénica, que comprende por lo menos un grupo ha sido elegido de entre $-COOH$, $-SO_3H$, PO_3H_2 y sus sales.

Los ejemplos de monómeros que comprenden grupos $COOH$ incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico. Se preferiblemente ácido acrílico.

25 Ejemplos de monómeros que comprenden grupos ácido sulfónico incluyen ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamidobutanosulfónico, ácido 3-acrilamido-3-metil-butanosulfónico o ácido 2-acrilamido-2,4,4-trimetilpentansulfónico. Se prefieren ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico o ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y de modo particular se prefiere ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

30 Ejemplos de monómeros que comprenden grupos ácido fosfónico incluyen ácido vinilfosfónico, ácido alilfosfónico, ácidos N-(met)acrilamidoalquilfosfónicos o ácidos (met)acriloilalquilfosfónicos, se prefiere ácido vinilfosfónico.

Los grupos ácidos son preferiblemente por lo menos un grupo que ha sido elegido de entre grupos $COOH$ y/o grupos $-SO_3H$.

35 Evidentemente, los grupos ácidos pueden estar neutralizados total o parcialmente, es decir pueden estar presentes como sales. Los iones contrarios adecuados para los grupos ácidos comprenden en particular iones de metales alcalinos como Li^+ , Na^+ o K^+ así como iones amonio NH_4^+ e iones amonio con radicales orgánicos.

40 Ejemplos de iones amonio con radicales orgánicos comprenden iones amonio de la fórmula general $[NH R^{20} R^{21} R^{22}]^+$ (VI), en los que los radicales R^{20} , R^{21} y R^{22} independientemente uno de otro representan H o radicales hidrocarburo alifáticos y/o aromáticos con 1 a 12, preferiblemente 1 a 6 átomos de carbono, en los que los radicales hidrocarburo pueden estar sustituidos con grupos OH y/o en los que los átomos de carbono no adyacentes pueden estar sustituidos por O o N, teniendo como condición que al menos uno de los radicales R^{20} , R^{21} y R^{22} no representa H. Además, pueden ser iones amonio de la fórmula general $[R^{20} R^{21} HN-R^{23}-NHR^{20} R^{21}]_2^+$ (VII), en los que R^{20} y R^{21} tienen el significado ilustrado anteriormente y R^{23} representa un radical alquileo con 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente un radical 1,ω-alquileo con 2 a 6 átomos de carbono. Ejemplos de iones amonio con radicales orgánicos comprenden $[NH(CH_3)_3]^+$, $[NH_2(CH_3)_2]^+$, $[NH_3(CH_3)]^+$, $[NH(C_2H_5)_3]^+$, $[NH_2(C_2H_5)_2]^+$, $[NH_3(C_2H_5)]^+$, $[NH_3(CH_2CH_2OH)]^+$, $[H_3N-CH_2CH_2-NH_3]^{2+}$ o $[H(H_3C)_2N-CH_2CH_2CH_2-NH_3]^{2+}$.

45 Son iones contrarios preferidos Li^+ , Na^+ o K^+ , o NH_4^+ , de modo particular Na^+ o NH_4^+ , en especial NH_4^+ . Así mismo, las mezclas de iones contrarios están incluidas en el listado precedente.

50 Pueden obtenerse sales en las cuales, con las correspondientes bases antes de la polimerización se neutralizan parcial o completamente monómeros (C) en la forma ácida. Evidentemente, para la polimerización pueden usarse también monómeros (C) en la forma ácida y neutralizar parcial o completamente los grupos ácidos en el copolímero (P) obtenido, después de la polimerización.

La cantidad de los monómeros (C) es de 0,1 a 69,99 % en peso, en particular 5 a 64,9 % en peso, respecto a la suma de todos los monómeros del copolímero (P).

Un monómero (C) preferido corresponde a la fórmula (I)



5 en la que

X es N o O; y

R⁵ es CH₂, CH₂CH₂, C(CH₃)₂, CH(CH₃), CH(CH₃)CH₂, CH₂CH(CH₃), C(CH₃)₂CH₂, CH₂C(CH₃)₂.

Son radicales R⁵ preferidos CH₂CH₂, CH(CH₃)CH₂, CH₂CH(CH₃), C(CH₃)₂CH₂, o CH₂C(CH₃)₂, de modo particular preferiblemente C(CH₃)₂CH₂, o CH₂C(CH₃)₂, en especial C(CH₃)₂CH₂.

10 En una forma de realización de la fórmula (I), el radical X es igual a N, y R¹⁰ es CH₂CH₂, CH(CH₃)CH₂, CH₂CH(CH₃), C(CH₃)₂CH₂, o CH₂C(CH₃)₂, de modo particular preferiblemente C(CH₃)₂CH₂, o CH₂C(CH₃)₂, en especial C(CH₃)₂CH₂.

15 En otra forma de realización de la fórmula (I), el radical X es igual a O, y R¹⁰ es CH₂CH₂, CH(CH₃)CH₂, CH₂CH(CH₃), C(CH₃)₂CH₂, o CH₂C(CH₃)₂, de modo particular preferiblemente C(CH₃)₂CH₂, o CH₂C(CH₃)₂, en especial C(CH₃)₂CH₂.

En una forma preferida de realización, el copolímero (P) contiene por lo menos dos monómeros (C) diferentes, preferiblemente por lo menos un monómero (C) que contiene un grupo -COOH y por lo menos un monómero que contiene un grupo -SO₃H, de modo particular preferiblemente ácido (met)acrílico y un monómero de la fórmula (I).

20 En otra forma de realización, el copolímero (P) contiene por lo menos un monómero (C) con un grupo -COOH, preferiblemente ácido acrílico y ácido metacrílico, de modo particular preferiblemente ácido acrílico.

Monómeros (D)

Los copolímeros (P) pueden contener además aún otros monómeros (D) con una insaturación etilénica, diferentes de los monómeros (A), (B), y (C).

25 De modo particularmente preferido, los monómeros (D) usados de manera opcional son miscibles en cualquier relación con agua. Como una regla, la solubilidad de los monómeros (D) en agua a temperatura ambiente debería ser por lo menos 25 g/l, preferiblemente por lo menos 50 g/l y de modo particular preferiblemente por lo menos 100 g/l.

30 Los ejemplos de los monómeros (D) comprenden monómeros que incluyen grupos hidroxilo y/o éter, como por ejemplo hidroxietil(met)acrilato, hidroxipropil(met)acrilato, alilalcohol, hidroxiviniléter, hidroxivinilpropiléter, hidroxivinilbutiléter o compuestos de la fórmula H₂C=C(R¹⁵)-COO-(-CH₂-CH(R¹⁶)-O-)_b-R¹⁷ (X) o H₂C=C(R¹⁵)-O-(-CH₂-CH(R¹⁶)-O-)_b-R¹⁷ (XI) en las que R¹⁵ representa H o metilo y b representa un número de 2 a 200, preferiblemente 2 a 100. Los radicales R¹⁶ son independientemente uno de otro H, metilo o etilo, preferiblemente H o metilo, teniendo como condición que por lo menos 50 % molar de los radicales R¹³ es H. Preferiblemente por lo menos 75 % molar de los radicales R¹⁶ es H, de modo particular preferiblemente por lo menos 90 % molar y de modo muy particular preferiblemente es exclusivamente H. El radical R¹⁷ es H, metilo o etilo, preferiblemente H o metilo. Otros ejemplos de monómeros (D) comprenden derivados de N-vinilo como por ejemplo N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilpirrolidona o N-vinilcaprolactama así como vinilésteres, como por ejemplo vinilformiato o vinilacetato. Los derivados de N-vinilo pueden ser hidrolizados después de la polimerización hasta unidades de vinilamina, los vinilésteres hasta unidades de vinilalcohol. Son monómeros (D) preferidos N-vinilpirrolidona o N-vinilcaprolactama así como vinilésteres, como por ejemplo vinilformiato o vinilacetato, de modo particular N-vinilpirrolidona o N-vinilcaprolactama, en especial N-vinilpirrolidona. En una forma de realización, el copolímero (P) contiene un monómero (D), preferiblemente N-vinilpirrolidona. En otra forma de realización, el copolímero (P) no contiene monómeros (D).

45 En tanto de cualquier modo estén presentes, las cantidades de los monómeros (D) no debería superar 15 % en peso, preferiblemente 10 % en peso, de modo particular preferiblemente 5 % en peso, respecto a la suma de todos los monómeros, y de modo muy particular preferiblemente no están presentes monómeros (D).

En otra forma de realización, los copolímeros (P) contienen 0,1 a 30 % en peso de monómeros (D), preferiblemente 1 a 20 % en peso, de modo particular preferiblemente 1 a 10 % en peso.

Monómeros (E)

Los copolímeros (P) pueden contener además aún otros monómeros (E) con varias insaturaciones etilénicas, diferentes de los monómeros (A), (B), (C) y (D).

5 Son ejemplos de monómeros (E) N,N-metilenbisacrilamida, N,N-metilenbismetacrilamida, trialilamina, sales de trialilamonio, sales de tetraalilamonio, etilenglicoldimetacrilato, dietilen glicoldimetacrilato, polietilenglicoldiacrilato, trietilenglicoldimetilacrilato, polietilenglicol dimetacrilato, N-vinilacrilamida, N-metilalilacrilamidas, así como los poliésteres de polioles con ácido acrílico y/o ácido metacrílico, por ejemplo trimetilolpropanotriacrilato y -metacrilato, pentaeritritoltrialiléter, pentaeritritoltetraaliléter, pentaeritritoltriacrilato y pentaeritritoltetraacrilato así como sus mezclas técnicas.

10 Se prefieren trimetilolpropanotriacrilato y -metacrilato, pentaeritritoltrialiléter, pentaeritritoltetraaliléter, pentaeritritoltriacrilato y pentaeritritoltetraacrilato así como sus mezclas técnicas, y sales de tetraalilamonio, por ejemplo cloruro de tetraalilamonio. En una forma de realización, las sales de tetraalilamonio, preferiblemente cloruro de tetraalilamonio, son monómeros (E) preferidos.

15 La cantidad de los monómeros (E) en los copolímeros (P) está comúnmente en 0,001 a 20 % en peso, preferiblemente 0,001 a 5 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,001 a 1 % en peso, en especial 0,001 a 0,1 % en peso. En una forma de realización, los copolímeros (P) no contienen monómeros (E).

Preparación de los copolímeros (P)

20 Los copolímeros de acuerdo con la invención pueden ser preparados de acuerdo con métodos conocidos en principio por los expertos, mediante polimerización de los monómeros (A), (B), (C) por radicales, así como de manera opcional (D) y/o (E), en solución acuosa, por ejemplo mediante polimerización en solución, polimerización en gel o polimerización en emulsión inversa. Las técnicas mencionadas de polimerización son conocidas en principio por los expertos.

25 Para la polimerización pueden usarse soluciones acuosas o los monómeros junto con iniciadores adecuados para la polimerización por radicales, y realizarse la polimerización. La polimerización puede ocurrir por vía térmica y/o fotoquímica. Evidentemente, para la polimerización pueden usarse también aun otros aditivos y agentes auxiliares, por ejemplo antiespumantes o formadores de complejos.

30 En una forma preferida de realización de la invención, los copolímeros usados son preparados en presencia de por lo menos un compuesto (T) con actividad de superficie, que no puede ser polimerizado. El compuesto (T) con actividad de superficie, que no puede ser polimerizado es preferiblemente por lo menos un tensioactivo no iónico, Pero también son adecuados tensioactivos aniónicos y catiónicos, en tanto no tomen parte en la reacción de polimerización. En particular pueden ser tensioactivos, preferiblemente tensioactivos no iónicos de la fórmula general $R^{18}-Y$, en la que R^{18} que presenta un radical hidrocarburo con 8 a 32, preferiblemente 10 a 20 y de modo particular preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono y Y representa un grupo hidrofílico, preferiblemente un grupo hidrofílico no iónico, en particular un grupo polialcoxi.

35 Los tensioactivos no iónicos son preferiblemente un alcohol alifático etoxilado de cadena larga, que puede contener adicionalmente partes aromáticas.

40 A modo de ejemplo se mencionan: alcoholetoxilatos de alcohol graso $C_{12}C_{14}$, alcoholetoxilatos de alcohol graso $C_{16}C_{18}$, oxoalcoholetoxilatos C_{13} , oxoalcoholetoxilatos C_{10} , oxoalcoholetoxilatos $C_{13}C_{15}$, alcoholetoxilatos C_{10} Guerbet y alquifenoletoxilatos. Han probado ser exitosos en particular compuestos con 5 a 20 unidades etilenoxi, preferiblemente 8 a 18 unidades etilenoxi. De modo opcional pueden estar presentes también pequeñas cantidades de unidades alquilenoxi superiores, en particular unidades propilenoxi y/o butilenoxi, en las que las cantidades como unidades etilenoxi deberían sin embargo ser por regla general por lo menos 80 % molar, respecto a todas las unidades alquilenoxi.

45 Son adecuados en particular tensioactivos elegidos de entre el grupo de alquifenoles etoxilados, iso-alcoholes C_{13} saturados etoxilados y/o alcoholes C_{10} Guerbet etoxilados, en los que en los radicales alquilenoxi en cada caso están presentes 5 a 20 unidades etilenoxi, preferiblemente 8 a 18 unidades etilenoxi.

50 La adición de compuestos (T) con actividad de superficie, que no pueden ser polimerizados, durante la polimerización conduce a un claro mejoramiento de las propiedades técnicas de aplicación del copolímero (P) en el flujo de polímero. En particular, se eleva el efecto de espesamiento y además se reduce la cantidad de gel del copolímero. Este efecto se aclara presumiblemente de la siguiente manera, sin que con ello la invención debiera predeterminarse a esta aclaración. En la polimerización sin presencia de un tensioactivo, los macromonómeros (B) forman micelas en el medio acuoso de reacción. En la polimerización esto conduce a que el intervalo de asociación hidrófoba es incorporado en el polímero, en forma de bloque. Si ahora, para la preparación de los copolímeros está

- 5 presente adicionalmente un compuesto con actividad de superficie, se forman micelas mixtas. Estas micelas mixtas contienen fracciones que pueden formar polímeros y que no pueden formar polímeros. Mediante ello se incorporan entonces los macromonómeros (B) en bloques cortos. Simultáneamente, el número de estos bloques cortos por cadena de polímero, es mayor. Con ello, se diferencia la construcción de los copolímeros preparados en presencia de un tensioactivo, de los preparados sin presencia de un tensioactivo.
- 10 Como una regla, los compuestos (T) con actividad de superficie, no polimerizables pueden ser usados en una cantidad de 0,1 a 5 % en peso respecto a la cantidad de todos los monómeros usados. La relación en peso de los compuestos (T) con actividad de superficie no polimerizables usados, a los monómeros (B) es por regla general de 4:1 a 1:4, preferiblemente 2:1 a 1:2, de modo particular preferiblemente 1,5 : 1 a 1:1,5 y por ejemplo aproximadamente 1:1.
- En una forma de realización, los copolímeros (P) pueden ser obtenidos mediante polimerización en solución.
- 15 Para la polimerización en solución se prepara primero una solución que comprende los monómeros (A), (B), (C), así como opcionalmente (D) y/o (E), así como agua o una mezcla acuosa de solvente. Las mezclas acuosas de solventes adecuadas comprenden agua así como solvente orgánico miscible en agua, en las que como una regla la fracción de agua es por lo menos 50 % en peso, preferiblemente por lo menos 60 % en peso y de modo particular preferiblemente por lo menos 70 % en peso. En una forma de realización de la invención, se usa exclusivamente agua como solvente. Como solventes orgánicos miscibles en agua se mencionan en particular alcoholes como metanol, etanol o propanol. La concentración de todos los monómeros juntos es usualmente 1 a 40 % en peso, preferiblemente 5 a 30 % en peso, por ejemplo 10 a 20 % en peso, respecto a la solución acuosa de monómero.
- 20 Los monómeros ácidos pueden ser neutralizados parcial o totalmente, antes de la polimerización. Esto puede ocurrir por ejemplo con hidróxidos de metales alcalinos o también con amoníaco o aminas. La polimerización debería ser ejecutada en particular a un valor de pH en el intervalo de 5 a 7,5, preferiblemente 5 a 7 y por ejemplo a un valor de pH de 6. La solución acuosa de monómero puede comprender además diferentes aditivos, por ejemplo antiespumantes o formadores de complejos.
- 25 Para la ejecución de la polimerización en solución pueden estar presentes primero agua o una solución acuosa de aditivos adecuados, por ejemplo tensioactivos, antiespumantes, o formadores de complejos. A continuación se ajusta el pH a un intervalo de 4 a 7, preferiblemente 5 a 7, de modo particular preferiblemente 5,5 a 6,5 con ácidos y bases adecuados.
- 30 Los ácidos adecuados son por regla general ácidos orgánicos, por ejemplo ácidos carboxílicos C₁-C₆ como CH₃COOH, HCOOH, o CH₃CH₂COOH, o ácidos minerales, por ejemplo H₂SO₄, HCl, o HNO₃. Las bases adecuadas son por regla general compuestos inorgánicos, como hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos, como por ejemplo LiOH, NaOH, KOH, o Ca(OH)₂; óxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, como por ejemplo Li₂O, Na₂O, CaO, o MgO; carbonatos alcalinos o alcalinotérreos, como Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, o CaCO₃; bicarbonatos alcalinos o alcalinotérreos, como NaHCO₃; o bases orgánicas, por ejemplo aminas terciarias, como por ejemplo trimetilamina, trietilamina, triisopropiletilamina, y N-metilpiperidina, piridina, piridinas sustituidas, como por ejemplo Collidina, Lutidina, y 4-dimetilaminopiridina, así como aminas bicíclicas.
- 35 Después de la adición de los monómeros, se calienta la solución acuosa de monómero comúnmente a una temperatura de 50 a 85 °C, preferiblemente 55 a 80 °C. Para realizar la polimerización por regla general se transforma en inerte la solución de monómero, es decir se libera de oxígeno eventualmente presente. Esto puede ocurrir por ejemplo mediante enjuague de la solución de monómero con un gas inerte como nitrógeno, argón o dióxido de carbono. Este enjuague puede ocurrir ya durante la mezcla y enfriamiento de la solución acuosa de monómero, en un dispositivo separado para generar condiciones inertes, por ejemplo el dispositivo descrito en el documento WO 03/066190 A1 o también en el reactor en sí mismo. Preferiblemente la generación de condiciones inertes ocurre antes del reactor.
- 40 Después del enfriamiento se añade por lo menos un iniciador soluble en la solución de monómero, para la polimerización por radicales. Los iniciadores pueden ser preferiblemente solubles en agua, sin embargo en la solución de monómero son solubles también iniciadores que ya no son bien solubles en agua. Pueden ser tanto iniciadores térmicos como también fotoiniciadores. Preferiblemente se usan iniciadores térmicos.
- 45 Son ejemplos de iniciadores térmicos azoisobutironitrilo, dibenzoilperóxido, diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida), o peroxidosulfato de sodio, o mezclas de ellos. Para el uso de iniciadores térmicos frecuentemente se añaden catalizadores, por ejemplo aminas orgánicas, así como tetrametiletildiaminas, o tetraetilenpentamina, o mezclas de ellas. En una forma de realización, el iniciador es añadido sólo al comienzo de la polimerización. En otra forma de realización, el iniciador es añadido tanto al comienzo de la polimerización, como también por lo menos otra vez, preferiblemente una vez, durante la reacción de polimerización.
- 50 Los copolímeros (P) obtenidos durante la polimerización en solución exhiben por regla general un promedio
- 55

ponderado de peso molecular M_w de 50000 g/mol a 800000 g/mol, preferiblemente 100000 g/mol a 600000 g/mol y en particular 100000 g/mol a 500000 g/mol.

5 Mayormente el copolímero (P) obtenido mediante polimerización en solución exhibe un promedio ponderado de peso molecular M_w de por lo menos 150000 g/mol, preferiblemente por lo menos 200000 g/mol, de modo particular preferiblemente 300000 g/mol.

En una forma preferida de realización la polimerización por radicales es ejecutada por medio de polimerización en gel, preferiblemente polimerización adiabática en gel en fase acuosa.

10 Puesto que la polimerización en gel forma solamente un caso especial de la polimerización en solución, la polimerización en gel está incluida en la polimerización en solución. Los siguientes rasgos distinguen en particular la polimerización en gel.

La concentración de todos los monómeros juntos es usualmente de 10 a 60 % en peso, preferiblemente 20 a 50 % en peso, por ejemplo 25 a 45 % en peso, respecto a la solución acuosa de monómero. Como una regla, mediante la polimerización se obtiene un gel sólido de polímero.

15 Como una regla, la polimerización en gel ocurre sin agitación. Puede ocurrir preferiblemente en modo de lote, por ejemplo en un reactor de tubo como se describe en el documento GB 1,054,028. De modo particularmente ventajoso pueden usarse para ello reactores cónicos, como por ejemplo se describen en los documentos US 5,633,329 o US 7,619,046 B2.

20 Preferiblemente, el gel de polímero obtenido es desmenuzado y secado. El secado debería ocurrir preferiblemente a temperaturas por debajo de 100 °C. Para evitar la aglutinación, para esta etapa puede usarse un agente adecuado de separación. El copolímero hidrófobo que se asocia es obtenido como granulado o polvo.

25 Puesto que el polvo o granulado de polímero obtenido, por regla general es usado en el curso de la aplicación en el lugar de uso como solución acuosa, el polímero tiene que ser disuelto in situ en agua. Al respecto, con los polímeros de alto peso molecular descritos, pueden presentarse aglutinaciones indeseadas. Para evitar esto, ya en la síntesis puede añadirse al polímero de acuerdo con la invención un agente auxiliar, el cual acelera o mejora la disolución en agua del polímero seco. Este agente auxiliar puede ser por ejemplo urea.

Los copolímeros (P) obtenidos mediante polimerización en gel exhiben por regla general un promedio ponderado de peso molecular M_w de $1 \cdot 10^6$ g/mol a $30 \cdot 10^6$ g/mol, preferiblemente $6 \cdot 10^6$ g/mol a $25 \cdot 10^6$ g/mol y por ejemplo $8 \cdot 10^6$ g/mol a $20 \cdot 10^6$ g/mol.

30 Mayormente, el copolímero (P) obtenido mediante polimerización en gel exhibe un promedio ponderado de peso molecular M_w de por lo menos $8 \cdot 10^5$ g/mol, preferiblemente por lo menos $1 \cdot 10^6$ g/mol, de modo particular preferiblemente $2 \cdot 10^6$ g/mol.

Copolímeros (P) preferidos

En una forma preferida de realización de la invención, los copolímeros (P) son copolímeros (P1).

Los copolímeros (P1) contienen como monómero (A) (met)acrilamida, preferiblemente acrilamida.

35 Los copolímeros (P1) comprenden como macromonómeros (B) mezclas de los macromonómeros (B1) y (B2), en las que la proporción molar de los macromonómeros (B1) es en particular de 0,3 a 0,95, preferiblemente 0,45 a 0,9, de modo particular preferiblemente 0,5 a 0,9 y por ejemplo 0,5 a 0,8 referida a la suma de (B1) y (B2).

Además en el copolímero (P1) los radicales e índices de los macromonómeros (B1) y (B2) tienen el siguiente significado:

40 R^1 : H o metilo,

R^2 : un grupo $-OR^{35}$ - divalente que une, en el que R^{35} representa un grupo 1, ω -alquileo lineal con 1 a 6, preferiblemente 3 a 6 y de modo particular preferiblemente 4 átomos de carbono,

R^3 : grupos etileno $-CH_2CH_2-$,

45 R^4 : independientemente uno de otro grupos alquileo $-CR^6(R^7)-CR^8(R^9)-$, en los que la suma de los átomos de carbono R^6 , R^7 , R^8 y R^9 es en cada caso 2, y en los que en por lo menos 70 % molar, preferiblemente por lo menos 80 % molar y de modo particular preferiblemente por lo menos 95 % molar de las unidades $-CR^6(R^7)CR^8(R^9)-$ R^6 , R^7 y R^8 representan H y R^9 representa etilo,

R⁵ un grupo etileno -CH₂CH₂-,

a un número de 20 a 28, preferiblemente 23 a 26,

b un número de 10 a 25, preferiblemente 14 a 23, de modo particular preferiblemente 14 a 20, de modo muy particular preferiblemente 14 a 18,

5

c un número de 0 a 2, preferiblemente 0 a 1,5, y

d un número de 1,5 a 10, preferiblemente 1,5 a 5.

10 Los copolímeros (P1) comprenden, aparte de los monómeros (A) y (B), además por lo menos un monómero (C) que comprende grupos -SO₃H o sus sales. Los ejemplos de tales monómeros ya fueron mencionados. Preferiblemente son ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico o ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, y de modo particular preferiblemente el monómero (C) es ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

15 En los copolímeros (P1) por regla general la cantidad de los monómeros (A) es 40 a 60 % en peso, preferiblemente 45 a 55 % en peso, las cantidades de los monómeros (B) es 0,1 a 5 % en peso, preferiblemente 0,5 a 3 % en peso y por ejemplo 0,8 a 2,5 % en peso y las cantidades de los monómeros (C) es 40 a 60 % en peso, preferiblemente 45 a 55 % en peso, referida en cada caso a la suma de todos los monómeros del copolímero (P1). Preferiblemente la cantidad total de los monómeros (A), (B) y (C) en el copolímero (P1) es 100 % en peso. En una forma de realización, la cantidad de los monómeros (A) es 40 a 60 % en peso, preferiblemente 45 a 55 % en peso, la cantidad de los monómeros (B) es 0,1 a 5 % en peso, preferiblemente 0,5 a 3 % en peso y por ejemplo 0,8 a 2,5 % en peso, la cantidad de los monómeros (C) es 40 a 60 % en peso, preferiblemente 45 a 55 % en peso, y la cantidad de los monómeros (D) es 1 a 10 % en peso, referida en cada caso a la suma de todos los monómeros del copolímero (P1).

20 Copolímero (P2)

En otra forma preferida de realización de la invención, el copolímero (P) es un copolímero (P2).

Los copolímeros (P2) contienen como monómeros (A) (met)acrilamida, preferiblemente acrilamida.

25 Los copolímeros (P2) comprenden como macromonómeros (B) la mezcla ya descrita de los macromonómeros (B1) y (B2), en la que la fracción de los macromonómeros (B1) es en particular 0,3 a 0,95, preferiblemente 0,45 a 0,9, de modo particular preferiblemente 0,5 a 0,9 y por ejemplo 0,5 a 0,8, respecto a la suma de (B1) y (B2).

Además, en el copolímero (P2) los radicales e índices de los macromonómeros (B1) y (B2) tienen el significado ya ilustrado para el copolímero (P1), incluyendo el ámbito preferido ilustrado.

30 Los copolímeros (P2) comprenden, aparte de los monómeros (A) y (B) además por lo menos dos monómeros (C), es decir monómero (C1) que comprende por lo menos un grupo COOH o sus sales, así como por lo menos un monómero (C2) que comprende grupos SO₃H o sus sales.

35 Los ejemplos de los monómeros (C1) ya fueron mencionados y comprenden ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico. Se prefiere ácido (met)acrílico, de modo particular se prefiere ácido acrílico.

Los ejemplos de los monómeros (C2) fueron ya mencionados. Se prefieren ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico o ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, y de modo particular preferiblemente el monómero (C2) es ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

40 En los copolímeros (P2) la cantidad de los monómeros (A) es por regla general de 30 a 85 % en peso, preferiblemente 40 a 80 % en peso, la cantidad de los monómeros (B) es de 0,5 a 10 % en peso, preferiblemente 0,8 a 5 % en peso, la cantidad de los monómeros (C1) es de 5 a 40 % en peso, preferiblemente 5 a 30 % en peso y la cantidad de los monómeros (C2) es de 5 a 40 % en peso, preferiblemente 5 a 30 % en peso, referida en cada caso a la suma de todos los monómeros del copolímero (P). Preferiblemente la cantidad total de los monómeros (A), (B) y (C) en el copolímero (P2) es de 100 % en peso.

45 Por ejemplo el copolímero (P2) preferido contiene de 30 a 99,99 % en peso de (met)acrilamida, de 0,01 a 15 % en peso de macromonómero (B1), y 5 a 64,9 % en peso de monómero (C), que comprende por lo menos un monómero de acuerdo con la fórmula (I) y por lo menos un monómero con un grupo -COOH, en los que los radicales del macromonómero (B1) y la fórmula (I) tienen uno de los significados anteriores.

En otro ejemplo, el copolímero (P2) preferido contiene de 45 a 99.5 % en peso de (met)acrilamida, 0.8 a 5 % en peso de macromonomero (B1), y 5 a 64,9 % en peso de monómero (C) que comprende por lo menos un monómero de acuerdo con la fórmula (I) y por lo menos un monómero con un grupo -COOH, en los que los radicales del macromonomero (B1) y la fórmula (I) tienen uno de los significados anteriores.

- 5 En otro ejemplo el copolímero (P2) preferido contiene de 45 a 99.5 % en peso de (met)acrilamida, 0.8 a 5 % en peso de macromonomero (B1), 5 a 64,9 % en peso de monómero (C) que comprende por lo menos un monómero de acuerdo con la fórmula (I) y por lo menos un monómero con un grupo -COOH, así como hasta 10 % en peso de monómero (D), en los que los radicales del macromonomero (B1) y la fórmula (I) tienen uno de los significados anteriores.
- 10 En otro ejemplo el copolímero (P2) preferido contiene de 45 a 99.5 % en peso de (met)acrilamida, 0.8 a 5 % en peso de macromonomero (B1), 5 a 64,9 % en peso de monómero (C) que comprende por lo menos un monómero de acuerdo con la fórmula (I) y por lo menos un monómero con un grupo -COOH, así como hasta 10 % en peso de N-vinilpirrolidona, en los que los radicales R¹ representan H, R² representan -(CH₂)₄-, R³ y R⁵ representan -CH₂CH₂-, R⁴ representan -CR⁶R⁷-CR⁸R⁹-, en los que los radicales R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ independientemente uno de otro
- 15 representan H o un radical alquilo lineal o ramificado con 1 a 3 átomos de carbono, teniendo como condición que no todos los radicales representan H y la suma de los átomos de carbono de los radicales R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ es 3, y en los que el índice a representa 20 a 28, b representa 8 a 18, c representa 0, y d representa 2 a 5.

Tensioactivos:

Usualmente la composición agroquímica contiene un tensioactivo, preferiblemente un tensioactivo no iónico.

- 20 Son tensioactivos adecuados los compuestos con actividad de superficie, como tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros, polímeros de bloque, polielectrolitos y sus mezclas. Tales tensioactivo pueden ser usados como emulsificantes, agentes dispersantes, promotores de disolución, humectantes, promotores de penetración, coloides protectores o sustancias auxiliares. En McCutcheon's, volumen 1: Emulsifiers & Detergents, McCutcheon's Directories, Glen Rock, EEUU, 2008(entrega internacional o entrega norteamericana) se encuentran ejemplos de
- 25 tensioactivos.

Los tensioactivos aniónicos adecuados son sales alcalinas, alcalinotérreas o de amonio de sulfonatos, sulfatos, fosfatos, carboxilatos y sus mezclas. Son ejemplos de sulfonatos los alquilarilsulfonatos, difenilsulfonatos, alpha-olefinsulfonatos, ligninsulfonatos, sulfonatos de ácidos grasos y aceites, sulfonatos de alquilfenoles etoxilados, sulfonatos de arilfenoles alcoxilados, sulfonatos de naftalenos condensados, sulfonatos de dodecil- y

30 tridecibencenos, sulfonatos de naftalenos y alquilnaftalenos, sulfosuccinatos o sulfosuccinamatos. Son ejemplos de sulfatos los sulfatos de ácidos grasos y aceites, de alquilfenoles etoxilados, de alcoholes, de alcoholes etoxilados o de ésteres de ácidos grasos. Son ejemplos de fosfatos los ésteres de fosfatos. Son ejemplos de carboxilatos los alquilcarboxilatos así como alcohol- o alquilfenoletoxilatatos carboxilados.

Son tensioactivos no iónicos adecuados los alcoxilatos, amidas de ácidos grasos sustituidas en N, óxidos de amina, ésteres, tensioactivos a base de azúcar, tensioactivos poliméricos y sus mezclas. Son ejemplos de alcoxilatos los

35 compuestos como alcoholes, alquilfenoles, aminas, amidas, arilfenoles, ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos, que habían sido alcoxilados con 1 a 50 equivalentes. Para la alcoxilación pueden usarse óxido de etileno y/u óxido de propileno, preferiblemente óxido de etileno. Son ejemplos de amidas grasas sustituidas en N las glucamidas de ácidos grasos o alcanolamidas de ácidos grasos. Son ejemplos de ésteres los ésteres de ácidos grasos, ésteres de glicerina o monoglicéridos. Son ejemplos de tensioactivos a base de azúcar los sorbitanos, sorbitanos etoxilados, ésteres de sacarosa y de glucosa o alquilpoliglucósidos. Son ejemplos de tensioactivos poliméricos los homo- o

40 copolímeros de vinilpirrolidona, vinilalcoholes o vinilacetato.

Los tensioactivos catiónicos adecuados son tensioactivos cuaternarios, por ejemplo compuestos de amonio cuaternarios con uno o dos grupos hidrófobos, o sales de aminas primarias de cadena larga. Son tensioactivos

45 anfóteros adecuados las alquilbetainas e imidazolininas. Los polímeros de bloque adecuados son polímeros de bloque del tipo A-B o del tipo A-B-A que comprenden bloques de óxido de polietileno y de óxido de polipropileno, o del tipo A-B-C que comprende alcohol, óxido de polietileno y óxido de polipropileno. Los polielectrolitos adecuados son poliácidos o polibases. Son ejemplos de poliácidos las sales alcalinas del ácido poliácrico o polímeros de peine de poliácidos. Son ejemplos de polibases las polivinilaminas o polietilenaminas.

Los tensioactivos aniónicos son compuestos que en sí mismos exhiben una eficacia pesticida pequeña

50 despreciable o incluso ninguna, y que mejoran el efecto biológico del compuesto I sobre el objetivo. Son ejemplos los tensioactivos, aceites minerales o vegetales y otras sustancias auxiliares. En Knowles, Adjuvants and additives, Agrow Reports DS256, T&F Informa Reino Unido, 2006, capítulo 5 se encuentran otros ejemplos.

Son tensioactivos no iónicos preferidos los poliéteres, por ejemplo alcoxilatos, de modo particular preferiblemente

55 alcoxilatos de aminas grasas, arilalcoholes, alquilarilalcoholes, alcoholes grasos, u óxido de alquilo polimerizado,

por ejemplo óxido de etileno. En particular son tensioactivos no iónicos los alcoxilatos de alcoholes grasos C₅-C₂₀ o alcoxilatos que contienen óxido de polietileno y óxido de polipropileno.

5 Son alcoxilatos adecuados de alcoholes grasos C₅-C₂₀ los etoxilatos, propoxilatos, butoxilatos, así como alcoxilatos mixtos de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno, de hexanol, heptanol, octanol, nonanol, decanol, undecanol, dodecanol, tridecanol, tetradecanol, pentadecanol, hexadecanol, heptadecanol, octadecanol, nonadecanol, eicosanol, así como sus isómeros ramificados y derivados insaturados, por ejemplo, 2-etilhexanol, isotridecanol, linoeialcohol, palmitoleilalcohol, oleilalcohol, o elaidilalcohol. Son alcoxilatos preferidos de alcoholes grasos C₆-C₂₀ decanoletoxilato, dodecanoletoxilato, isotrideciloalcoholetoxilato, estearilalcoholetoxilato, linoleiletoxilato. En una forma de realización, el alcoxilato de un alcohol graso C₅-C₂₀ es un etoxilato de un
10 estearilalcohol. En otra forma de realización, el alcoxilato de un alcohol graso C₅-C₂₀ es un decanoletoxilato. En otra forma de realización el alcoxilato de un alcohol graso C₅-C₂₀ es un trideciloalcoholalcoxilato.

Son alcoxilatos preferidos de alcoholes grasos C₅-C₂₀ los alcoxilatos de alcoholes grasos C₁₀-C₁₈, de modo particular preferiblemente de alcoholes grasos C₁₂-C₁₈, y en especial de alcoholes grasos C₁₂-C₁₅. Los alcoholes grasos pueden ser ramificados o no ramificados, saturados o insaturados.

15 En una primera forma de realización, la composición agroquímica contiene un copolímero (P) con un promedio ponderado de peso molecular de 50000 a 500000 g/mol (preferiblemente de 100000 a 500000 g/mol) y un tensioactivo (preferiblemente un tensioactivo no iónico), en particular un alcoxilato de alcoholes grasos, por ejemplo un alcohol graso C₅-C₂₀ etoxilado, en particular

20 En una segunda forma de realización, la composición agroquímica contiene un copolímero (P) con un promedio ponderado de peso molecular de por lo menos 1000000 g/mol y no tiene tensioactivo, preferiblemente no tiene tensioactivo no iónico.

25 En una tercera forma de realización, la composición agroquímica contiene un copolímero (P) con un promedio ponderado de peso molecular de por lo menos 1000000 g/mol y un tensioactivo no iónico, preferiblemente óxido de alquileno polimerizado, por ejemplo óxido de polietileno, óxido de polipropileno, óxido de polibutileno, polímeros mixtos de óxido de etileno y óxido de propileno o polímeros mixtos de óxido de etileno y óxido de butileno, preferiblemente óxido de polietileno o un polímero mixto de óxido de etileno y óxido de propileno, de modo particular preferiblemente un polímero mixto de óxido de etileno y óxido de propileno, y en particular un copolímero de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno.

30 En una forma de realización, las composiciones agroquímicas se refieren a concentrados, que pueden ser procesados mediante dilución con agua hasta caldos para atomización. En una segunda forma de realización, la composición agroquímica se refiere a tales caldos para atomización.

35 La concentración del copolímero (P) en caldos para atomización está comúnmente en 10 a 1000 ppm, preferiblemente 20 a 500 ppm, de modo particular preferiblemente 30 a 100 ppm. La concentración del copolímero (P) va comúnmente hasta 300 ppm, preferiblemente hasta 200 ppm, y en especial hasta 100 ppm. La concentración del copolímero (P) está comúnmente por encima de 40 ppm, preferiblemente por encima de 45 ppm. En una forma de realización, la concentración del copolímero (P) está en por lo menos 0,1 ppm, preferiblemente por lo menos 0,5 ppm, en especial por lo menos 1 ppm, por ejemplo por lo menos 5 ppm. En otra forma de realización, la concentración del copolímero (P) está en 0,5 a 300 ppm, preferiblemente 1 a 300 ppm, de modo particular preferiblemente 1 a 250 ppm.

40 La unidad adimensional ppm, como se usa en este documento, se refiere a la relación de la masa de una sustancia, dividida por la masa de una segunda sustancia.

45 La concentración del copolímero (P) en concentrados puede alcanzar 3 % en peso, preferiblemente 2,5 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,8 % en peso, y en especial 0,5 % en peso. La concentración del copolímero (P) en concentrados está comúnmente hasta 3 % en peso, preferiblemente hasta 2 % en peso, de modo particular preferiblemente hasta 1 % en peso.

La concentración del tensioactivo en la composición agroquímica, preferiblemente del tensioactivo no iónico, está mayormente en el intervalo de 0.1 a 50 % en peso, preferiblemente de 0.5 a 40 % en peso y de modo particular preferiblemente de 1 a 30 % en peso. La concentración de la composición agroquímica es de hasta 50 % en peso, preferiblemente hasta 40 % en peso y de modo particular preferiblemente hasta 30 % en peso.

50 La composición agroquímica contiene un pesticida. El concepto de pesticida denomina por lo menos un principio activo elegido de entre el grupo de los fungicidas, insecticidas, nematocidas, herbicidas, protectores, biopesticidas y/o reguladores de crecimiento. Los pesticidas preferidos son fungicidas, insecticidas, herbicidas, y reguladores de crecimiento. Son pesticidas preferidos de modo particular los reguladores de crecimiento. También pueden usarse mezclas de pesticidas de dos o más de las clases mencionadas anteriormente. El experto está familiarizado con

tales pesticidas, que pueden ser encontrados por ejemplo en Pesticide Manual, 16a edición (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, milbemicinas, análogos de la hormona juvenil, alquilhaluros, compuestos de organo estaño, análogos de nereistoxina, benzoilureas, diacilhidracinas, METI acaricidas, así como insecticidas como Cloropicrin, Pymetrozin, Flonicamid, Clofentezin, Hexythiazox, Etoxazol, Diafenthiuron, Propargit, Tetradifon, Chlorfenapir, DNOC, Buprofezin, Cyromazin, Amitraz, Hydrametilnon, Acequinocil, Fluacrypirim, Rotenon, o sus derivados. Son fungicidas adecuados los fungicidas de las clases dinitroanilinas, alilaminas, anilinoimidazoles, antibióticos, hidrocarburos aromáticos, bencenosulfonamidas, bencimidazoles, bencisotiazoles, benzofenonas, benzotiadiazoles, benzotriazinas, bencilcarbamatos, carbamatos, carboxamidas, carboxamidas, cloronitrilos, cianoacetamidoximas, cianoimidazoles, ciclopropanocarboxamidas, dicarboximidas, dihidrodioxazinas, dinitrofenilcrotonatos, ditiocarbamatos, ditiolane, etilfosfonatos, etilaminotiazolcarboxamidas, guanidinas, hidroxil-(2-amino-)pirimidinas, hidroxianilidas, imidazoles, imidazolinonas, compuestos inorgánicos, isobenzofuranonas, metoxiacrilatos, metoxicarbamatos, morfolininas, n-fenilcarbamatos, oxazolidinonas, oximinoacetatos, oximinoacetamidas, peptidilpirimidinnucleósidos, fenilacetamidas, fenilamidas, fenilpirroles, fenilureas, fosfonatos, fosforotiolatos, ácidos ftalámicos, ftalimidinas, piperazinas, piperidinas, propionamidas, piridazinonas, piridinas, piridinilmetilbenzamidas, pirimidinaminas, pirimidinas, pirimidinonahidrazonas, pirroloquinolinonas, quinazolinonas, quinolinas, quinonas, sulfamidas, sulfamoiltriazaoles, tiazolescarboxamidas, tiocarbamatos, tiofanatos, tiofencarboxamidas, toluamidas, compuestos de trifenil estaño, triazinas, triazoles. son herbicidas adecuados los herbicidas de las clases de las acetamidas, amidas, ariloxifenoxipropionatos, benzamidas, benzofurano, ácidos benzoicos, benzotiadiazinonas, bipiridilio, carbamatos, cloroacetamidas, ácidos clorocarboxílicos, ciclohexanodionas, dinitroanilinas, dinitrofenol, difeniléter, glicinas, imidazolinonas, isoxazoles, isoxazolidinonas, nitrilos, n-fenilftalimidinas, oxadiazoles, oxazolidinonas, 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, sulfonilaminocarboniltriazaolinonas, sulfonilureas, tetrazolinonas, tiadiazoles, tiocarbamatos, triazinas, triazinonas, triazoles, triazolinonas, triazolocarboxamidas, triazolopirimidinas, tricetonas, uracilos, ureas.

Son pesticidas preferidos los pesticidas iónicos, mayormente elegidos de la clase de los herbicidas, por ejemplo glifosato, glufosinato, Paraquat, Bipiridilo, Dicamba, ácido 2,4-ácido ético, Aminopiridid, Clopiralid, Fluroxipir, Imazapir, Imazapic, ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético, Pendimetalin, o Triclopir. Son pesticidas iónicos preferidos los pesticidas aniónicos, por ejemplo glifosato, glufosinato, Dicamba, ácido 2,4-diclorofenoxiacético, Aminopiridid, Clopiralid, Fluroxipir, Imazapic, ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético, o Triclopir, de modo particular preferiblemente glifosato y Dicamba. Otro herbicida preferido es Dimetenamid-p.

Otros pesticidas preferidos son los insecticidas o fungicidas. Son ejemplos Piraclostrobin, Metaflumizon, Chlorthalonil, Chlorfenapir, Broflanilid, 2-[4-(4-clorofenoxi)-2-(trifluorometil)fenil]-1-(1,2,4-triazol-1-il)propano-2-ol, 1-[4-(4-clorofenoxi)-2-(trifluorometil)fenil]-1-ciclopropil-2-(1,2,4-triazol-1-il)etanol, 2-[4-(4-clorofenoxi)-2-(trifluorometil)fenil]-3-metil-1-(1,2,4-triazol-1-il)butano-2-ol, Thiometoxam, Fipronil, Epoxiconazol, Trifloxistrobin, Boscalid, Azoxistrobin, alpha-Cypermethrin, Abamectin, Cyflumetofen, Cyclanilprol, Tetranilprol, Ciantranilprol, Chlorantranilprol, Imidacloprid, Dinotefuran, Chlothianidin, Acetamiprid, Thiocloprid, y Spinosad.

En una forma de realización, el pesticida es elegido de entre Dimetenamid-p, 2-[4-(4-clorofenoxi)-2-(trifluorometil)fenil]-1-(1,2,4-triazol-1-il)propano-2-ol, glifosato, Dicamba. Así mismo, son posibles mezclas de las clases anteriormente mencionadas de pesticidas y/o de los pesticidas especiales.

La concentración del pesticida en la composición agroquímica es usualmente de 5 a 99 % en peso, preferiblemente 10 a 99 % en peso, de modo particular preferiblemente 30-95 % en peso.

La concentración del pesticida en la composición agroquímica es de por lo menos 5 % en peso, preferiblemente por lo menos 10 % en peso, de modo particular preferiblemente por lo menos 20 % en peso.

La composición agroquímica puede estar presente o ser transformada en los tipos corrientes de composiciones, por ejemplo soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos finos, polvos, pastas, granulados, productos compactados, cápsulas y mezclas de ellos. Son tipos de composiciones por ejemplo suspensiones (por ejemplo SC, OD, FS), concentrados en emulsión (por ejemplo EC), emulsiones (por ejemplo EW, EO, ES, ME), cápsulas (por ejemplo CS, ZC), pastas, grageas, polvos para atomización o polvos finos (por ejemplo WP, SP, WS, DP, DS), productos compactados (por ejemplo BR, TB, DT), granulados (por ejemplo WG, SG, GR, FG, GG, MG), productos insecticidas (por ejemplo LN), así como formulaciones en gel para el tratamiento de material para la propagación vegetal como semillas (por ejemplo GF). Estos y otros tipos de composiciones están definidos en el "Catalogue of pesticide formulation types and international coding system", Technische Monographie Nr. 2, 6ª entrega, mayo de 2008, CropLife International. Preferiblemente son suspensiones, concentrados en emulsión, emulsiones y soluciones.

ES 2 738 673 T3

Las composiciones son fabricadas de manera conocida, como por ejemplo de acuerdo con 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.

5 Son sustancias auxiliares adecuadas los solventes, soportes líquidos, soportes sólidos o materiales de relleno, coloides protectores, agentes adherentes, agentes espesantes, agentes humectantes, agentes de resistencia, agentes de atracción, estimulantes para la comida, agentes de compatibilidad, bactericidas, anticongelantes, inhibidores de espuma, colorantes, adhesivos y aglutinantes.

10 Son solventes y soportes líquidos adecuados agua y solventes como fracciones de aceite mineral con punto de ebullición medio a alto, por ejemplo queroseno, aceite diesel; aceites de origen vegetal o animal; hidrocarburos alifáticos, cíclicos y aromáticos, por ejemplo tolueno, parafina, tetrahidronaftaleno, naftaleno alquilado; alcoholes, por ejemplo etanol, propanol, butanol, bencilalcohol, ciclohexanol; glicoles; DMSO; cetonas, por ejemplo ciclohexanona; ésteres, por ejemplo lactatos, carbonatos, ésteres de ácidos grasos, gamma-butirolactona; ácidos grasos; fosfonatos; aminas; amidas, por ejemplo N-metilpirrolidona, dimetilamidas de ácidos grasos; y sus mezclas.

15 Son soportes sólidos o materiales de relleno adecuados las tierras minerales, por ejemplo silicatos, geles de sílice, talco, caolines, piedra caliza, lima, tiza, arcillas, dolomita, tierras diatomáceas, bentonita, sulfato de calcio, sulfato de magnesio, óxido de magnesio; polisacáridos, por ejemplo celulosa, almidones; abonos, 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 árboles, harina de madera, harina de concha de nuez, y sus mezclas.

20 Son agentes espesantes adecuados los polisacáridos (por ejemplo goma xantano, carboximetilcelulosa), arcillas inorgánicas (modificadas de modo orgánico o no modificadas), policarboxilatos y silicatos.

Son bactericidas adecuados Bronopol y derivados de isotiazolina como alquilisotiazolinona y bencisotiazolinona.

Son anticongelantes adecuados etilenglicol, propilenglicol, urea y glicerina. Los inhibidores de espuma adecuados son siliconas, alcoholes de cadena larga y sales de ácidos grasos.

25 Los colorantes adecuados (por ejemplo en rojo, azul o verde) son pigmentos que se disuelven mal en agua, y colorantes solubles en agua. Son ejemplos los colorantes inorgánicos (por ejemplo óxido de hierro, óxido de titanio, hexacianoferrato de hierro) y colorantes orgánicos (por ejemplo colorantes de alizarina, azo y de ftalocianina).

Son agentes de adherencia o aglutinantes adecuados polivinilpirrolidona, polivinilacetatos, polivinilalcoholes, poliacrílatos, ceras biológicas o sintéticas y éteres de celulosa.

30 Para el tratamiento de material de propagación vegetal, en particular semillas se usa comúnmente decapado en húmedo (LS), suspensoemulsiones (SE), concentrados de suspensión (FS), polvo para semillas (DS), polvo para pasta líquida (WS), decapado con humedad (SS), emulsiones (ES), concentrados de emulsión (EC) y geles (GF). Las composiciones en cuestión conducen, después de dilución de dos a diez veces, a concentraciones de principio activo de 0,01 a 60 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 40 % en peso, en los preparados listos para el uso. La aplicación puede ocurrir antes de sembrar o durante la siembra. Entre los procedimientos para la aplicación del compuesto I y sus composiciones sobre el material de propagación vegetal, en particular semillas, o su tratamiento con el compuesto I y sus composiciones, se cuentan decapado, recubrimiento, formación de pellas, espolvoreado, empapamiento del material de propagación y la aplicación en el surco de semillas. Preferiblemente se aplican los compuestos I, o bien sus composiciones, sobre el material vegetal de propagación con un procedimiento en el cual no se induce germinación, por ejemplo mediante el decapado de la semilla, formación de pellas, recubrimiento y espolvoreado.

En el uso para la protección de plantas, las cantidades de aplicación del principio activo son, dependiendo del tipo de efecto deseado, 0,001 a 2 kg por ha, preferiblemente 0,005 a 2 kg por ha, de modo particular preferiblemente 0,05 a 0,9 kg por ha, y en particular 0,1 a 0,75 kg por ha.

45 En el tratamiento del material vegetal de propagación como semillas, por ejemplo mediante espolvoreado, recubrimiento o empapamiento de la semilla, se requieren en general cantidades de principio activo de 0,1 a 1000 g, preferiblemente 1 a 1000 g, de modo particular preferiblemente 1 a 100 g y en particular 5 a 100 g por 100 kg de material vegetal de propagación (preferiblemente semillas).

50 Para la aplicación en la protección del material o en la protección de bienes que están en almacenamiento, la cantidad usada de principio activo depende del tipo de ámbito de uso o del efecto deseado. Las cantidades que son usadas comúnmente en la protección del material son 0,001 g a 2 kg, preferiblemente 0,005 g a 1 kg, de principio activo por metro cúbico de material tratado.

5 A los principios activos o las composiciones que los comprenden, pueden añadirse como mezcla previa o dado el caso justo antes de la aplicación (mezcla en tanque) diferentes tipos de aceites, agentes humectantes, adyuvantes, fertilizantes o micronutrientes así como otros pesticidas (por ejemplo herbicidas, insecticidas, fungicidas, reguladores de crecimiento, protectores). Estos agentes pueden ser mezclados con las composiciones de acuerdo con la invención en la relación de peso 1:100 a 100:1, preferiblemente 1:10 a 10:1.

10 El usuario aplica la composición de acuerdo con la invención, comúnmente a partir de un aparato de dosificación previa, un atomizador de espalda, un tanque de atomización, un avión de fumigación o un sistema de irrigación. Comúnmente, la composición agroquímica es diluida con agua, amortiguador y/u otras sustancias auxiliares, a la concentración deseada de aplicación, con lo cual se obtiene el líquido para atomización o composición agroquímica de la invención, listos para uso. Usualmente se aplican por hectárea de superficie agrícola útil, 20 a 2000 litros, preferiblemente 50 a 400 litros, del caldo de atomización listo para uso.

De acuerdo con una forma de realización, pueden mezclarse componentes individuales de la composición de acuerdo con la invención, como partes de un conjunto o partes de una mezcla de dos o tres componentes, por parte del usuario mismo en un tanque de atomización, y dado el caso pueden añadirse otras sustancias auxiliares.

15 En otra forma de realización, el usuario puede mezclar en un tanque para atomización, componentes individuales de la composición de acuerdo con la invención o pueden mezclarse componentes previamente mezclados en forma parcial y dado el caso pueden agregarse otras sustancias auxiliares y aditivos.

20 En otra forma de realización, pueden aplicarse los componentes individuales de la composición de acuerdo con la invención o componentes mezclados previamente en forma parcial conjuntamente (por ejemplo después de la mezcla en el tanque) o aplicarse secuencialmente.

Como se usa en esta descripción, la unidad "ppm" es adimensional y se refiere a la concentración en peso de una sustancia, por ejemplo del copolímero (P) en una segunda sustancia, por ejemplo un solvente.

Ventajas de la invención:

25 La composición agroquímica exhibe, entre otras, una formación reducida de pequeñas gotas durante la atomización de la composición. Mediante ello se alcanza una reducida deriva por el viento, lo cual influye positivamente en la manipulación segura, el consumo de pesticidas, la toxicidad y la formación de resistencia. El copolímero (P) no es venenoso y puede ser producido a escala industrial. Las propiedades ventajosas del copolímero (P) son además independientes del contenido de electrolitos de la composición, de modo que existe una amplia aplicabilidad. Además, el copolímero (P) puede ser añadido a todo sistema de formulación y la cantidad de aplicación del copolímero (P), en comparación con otras adiciones para disminuir la deriva por atomización, es menor.

30 Se incluyen los siguientes ejemplos para la ilustración de la invención.

Ejemplos:

35 Polímero A: 48 % en peso de 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato; 50 % en peso de acrilamida; 2 % en peso de hidroxibutil-vinil-éter, alcoxlado con 20-30 unidades de óxido de etileno, 10-20 unidades de óxido de butileno, y 1-10 unidades de óxido de etileno; Mw > 1000000 g/mol.

Polímero B: 45 % en peso de 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato; 50 % en peso de acrilamida; 5 % en peso de hidroxibutil-vinil-éter, alcoxlado con 20-30 unidades de óxido de etileno, 10-20 unidades de óxido de butileno, y 1-10 unidades de óxido de etileno; Mw > 1000000 g/mol.

40 Polímero C: 40 % en peso de 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato; 50 % en peso de acrilamida; 10 % en peso de hidroxibutil-vinil-éter, alcoxlado con 20-30 unidades de óxido de etileno, 10-20 unidades de óxido de butileno, y 1-10 unidades de óxido de etileno; Mw > 1000000 g/mol.

Polímero de comparación D: 50 % en peso de 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato, 50 % en peso de acrilamida; Mw > 1000000 g/mol.

45 Polímero E: 40 % en peso de 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato, 50 % en peso de acrilamida, 10 % en peso de hidroxibutil-vinil-éter, alcoxlado con 20-30 unidades de óxido de etileno, 10-20 unidades de óxido de butileno, y 1-10 unidades de óxido de etileno; Mw 100000-500000 g/mol.

Polímero de comparación F: 50 % en peso de 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato, 50 % en peso de acrilamida; Mw 100000-500000 g/mol.

50 Polímero H: 48 % en peso de 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato, 45 % en peso de acrilamida, 5 % en peso de N-vinilpirrolidona, 2 % en peso de hidroxibutil-vinil-éter, alcoxlado con 20-30 unidades de óxido de etileno, 10-20

unidades de óxido de butileno, y 1-10 unidades de óxido de etileno; Mw > 1000000 g/mol.

Tensioactivo A: Alcoholetoxilato C₁₀-C₁₅ no iónico, viscosidad dinámica 75 mPas, miscible con agua en toda relación.

5 Tensioactivo B: Alcoxilato no iónico, que contiene óxido de polietileno, y óxido de polipropileno como copolímero de bloque, MW 800 a 1100 g/mol.

Tensioactivo C: amina de sebo etoxilada; grado de etoxilación 15-25 unidades de EO por molécula.

Tensioactivo D: producto no iónico de condensación que contiene óxido de polietileno y óxido de polipropileno, como copolímero de bloque; peso molar aproximadamente 6500 g/mol; 50 % en peso de proporción en óxido de etileno polimerizado.

10 Tensioactivo E: mezcla de poliamina fosfato, nafta, y polioxiethylengrasa amonio metosulfato, líquido a 25 °C

Solvente A: mezcla de hidrocarburos que contiene por lo menos 99 % en peso de hidrocarburos aromáticos; concentración de naftaleno menor a 0,9 % en peso.

15 Agente humectante A: condensado de ácido bencenosulfónico-formaldehído-fenol-urea; sal de sodio de polímero hiperramificado: polímero de politetrahidrofurano y monohidrato de ácido cítrico, modificado con isoforondiisocianato, metilpolietilenglicol, y polietilenglicol alcohol graso C₁₆-C₁₈, como se divulgó en el ejemplo 8 de síntesis en el documento PCT/EP2015/079344

Material A de relleno: silicato de magnesio-aluminio; esmectita

Espesante A: Xantano

Biocida: mezcla de 2,5 % en peso de 1,2-benzisotiazolin-3-ona y 2,5 % en peso de 2-metil-4-isotiazolin-3-ona

20 Antiespumante: aceite no iónico de silicona, pH 5-8

Fungicida A: 2-[4-(4-clorofenoxi)-2-(trifluorometil)fenil]-1-(1,2,4-triazol-1-il)propano-2-ol

Herbicida A: Dimetenamid-p

25 Preparación de los polímeros: los polímeros y polímeros A a D comparativos, y H en los ensayos fueron preparados mediante polimerización en gel, como se describió anteriormente, de manera análoga al proceso de preparación divulgado en los ejemplos 2 a 8 en el documento WO 2010/133527.

Los polímeros y polímeros E y F comparativos fueron preparados mediante polimerización en solución, como se describió anteriormente.

30 Preparación de los monómeros: los hidroxibutilviniléteres alcoxilados, que fueron usados en los polímeros y polímeros comparativos en los ensayos, fueron presentados de acuerdo con el procedimiento de preparación en la parte de ensayos para la preparación de los macromonómeros (B) en el documento PCT/EP2014/076772.

Ejemplo-1: reducción de la formación de gotas finas mediante polímeros de alto peso molecular.

35 Se prepararon cuatro diferentes soluciones S1, S2, S3 y S4 acuosas, que contenían en cada caso sólo uno de los polímeros A, B, C o polímero D comparativo, en ese orden, con una concentración de 50 ppm. Las soluciones fueron atomizadas a una presión de 2.78 bar mediante una boquilla XR (XR-11004, Teejet). Se midió la fracción de gotas finas con un diámetro inferior a 100 µm mediante dispersión de láser, en lo cual se ejecutó la detección por medio de un detector CCD. En la tabla 1 se presentan los resultados.

Tabla 1:

	Agua	S1	S2	S3	S4*
Fracción de gotas finas en %	16.5	12.5	11.8	11	14.5
*Ensayo comparativo					

Ejemplo-2: reducción de la fracción de gotas finas, mediante polímeros de bajo peso molecular. Se prepararon dos soluciones S5 y S6 acuosas diferentes que contenían en cada caso sólo uno de los polímeros E o polímero F, en este orden, con una concentración de 50 ppm. La reducción de la fracción de gotas finas en el procedimiento de atomización fue ejecutada como en el ejemplo 1. Los resultados son presentados en la Tabla 2.

5

Tabla 2:

	Agua	S5	S6*
Fracción de gotas finas en %.	16.5	14	16
*Ensayo comparativo			

Ejemplo-3: variación del patrón de alcoxilación del copolímero (P)

10

Se prepararon polímeros G1 a G9 mediante polimerización en gel. Todos contenían 48 % en peso de 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato, 50 % en peso de acrilamida, 2 % en peso de hidroxibutil-vinil-éter y exhibían un promedio ponderado de peso molecular de 100000 a 500000 g/mol. La alcoxilación del hidroxibutilviniléter fue modificada de acuerdo con la Tabla 3, en la que los índices a, b, y d corresponden a los de la fórmula I y el número de las unidades de óxido de etileno, óxido de butileno, y óxido de etileno es indicado en este orden.

15

Se disolvieron en agua los polímeros con una concentración de 50 ppm y se midió el tamaño de las gotas en el procedimiento de atomización como en el ejemplo-1. En la Tabla 4 se presentan los resultados, en los que todas las mediciones fueron normalizadas respecto al agua.

Tabla 3:

Polímero	Índice a	Índice b	Índice d
G1	24.5	16	0
G2	24.5	5	3.5
G3	24.5	16	10
G4	24.5	10	3.5
G5	24.5	16	3.5
G6	24.5	16	16
G7	12	16	16
G8	125	16	3.5
G9	24.5	22	3.5

Tabla 4: investigación de soluciones de los polímeros G1 a G9

	Agua	G1	G2	G3	G4	G5
Fracción estandarizada de gotas finas en %	100	68	70	71	65	72

	G6	G7	G8	G9
Fracción estandarizada de gotas finas en %	69	70	58	62

Ejemplo-4: dependencia frente a la concentración, de la reducción de la fracción de gotas finas. Se prepararon soluciones S7 a S9 acuosas de polímero A con concentraciones correspondientes a la Tabla 5.

Tabla 5:

	S7	S8	S9
Concentración de polímero A en ppm	50	70	90

5

La reducción de la fracción de gotas finas en el procedimiento de atomización fue ejecutada como en el ejemplo 1. Los resultados son presentados en la Tabla 6.

Tabla 6:

	Agua	S7	S8	S9
Fracción de gotas finas en %	15.3	14	12	10

10 **Ejemplo-5: efecto cooperativo de copolímero (P) y tensioactivos no iónicos**

A una solución S10 acuosa de polímero E con una concentración de 50 ppm se añadieron diferentes concentraciones de tensioactivo A y se ejecutó la reducción de la fracción de gotas finas en el procedimiento de atomización como en el ejemplo 1. Los resultados son presentados en la Tabla 7.

Tabla 7:

Concentración de tensioactivo A en % en peso	0	1	2.5	5	10
Fracción de gotas finas en %	14.8	9.5	9	10	11.5

15

Ejemplo-6: efecto cooperativo de copolímero (P) y tensioactivos no iónicos

Se preparó una solución S11 acuosa de polímero A con una concentración de 50 ppm que contenía 2000 ppm de tensioactivo B y se ejecutó la reducción de la fracción de gotas finas en el procedimiento de atomización como en el ejemplo 1. Los resultados son presentados en la Tabla 8.

20

Tabla 8:

	Agua	S11
Fracción de gotas finas en %	17	14

Ejemplo-7: Reducción de la fracción de gotas finas en formulaciones SL

25 Se prepararon las formulaciones de solución SL-1 y SL-2 acuosas que contenían glifosato, Dicamba-BAPMA, tensioactivo C, y polímero B o polímero C, así como la formulación SL-1* comparativa sin polímero,

correspondientes a las concentraciones de la Tabla 9.

Tabla 9:

Ingrediente	SL-1	SL-2	SL-1*
Glifosato en g/l	11,2	11,2	11,2
Dicamba-BAPMA en g/l	5,6	5,6	5,6
Polímero A en ppm	50	-	-
Polímero B en ppm	-	50	-
Tensioactivo C en g/l	3	3	3

- 5 La reducción de la fracción de gotas finas en el procedimiento de atomización fue ejecutada como en el ejemplo 1. Los resultados son presentados en la Tabla 10.

Tabla 10:

	SL-1	SL-2	SL-1*
Fracción de gotas finas en %	3	4	9

Ejemplo-8: dependencia frente a la concentración de la reducción de la fracción de gotas finas en formulaciones SL

- 10 Las formulaciones de solución SL-3, SL-4 y SL-5 acuosas que contenían glifosato, Dicamba-BAPMA, y polímero A, así como la formulación SL-2* comparativa sin polímero, fueron preparadas de manera correspondiente a las concentraciones de la Tabla 11.

Tabla 11:

Ingrediente	SL-3	SL-4	SL-5	SL-2*
Glifosato en g/l	11,2	11,2	11,2	11,2
Dicamba-BAPMA en g/l	5,6	5,6	5,6	5,6
Polímero A en ppm	50	70	90	-

- 15 La reducción de la fracción de gotas finas en el procedimiento de atomización fue ejecutada como en el ejemplo 1. Los resultados son presentados en la Tabla 10.

Tabla 12:

	SL-3	SL-4	SL-5	SL-2*
Fracción de gotas finas en %	6	3,8	2,1	8,3

- 20 **Ejemplo-9: dependencia frente a la concentración de la reducción de la fracción de gotas finas en suspensiones de pesticida**

ES 2 738 673 T3

- Se prepararon las suspensiones SP-1 a SP-7 acuosas, así como el concentrado en suspensión SP-1* comparativo sin el polímero de acuerdo con la invención, con los ingredientes correspondientes a la Tabla 13. Para ello se mezclaron agua, fungicida A, tensioactivo D, polímero hiperramificado y antiespumante. Se molió la mezcla con un molino de esferas hasta un tamaño de partícula de 2 μm . Se añadieron propilenglicol, biocida y espesante A. Mediante mezcla se obtuvieron suspensiones homogéneas. Se añadieron agua y polímero A a las suspensiones SP-1 a SP-7, y SP-1*. La Tabla 13 mostró las concentraciones finales de los ingredientes.

Tabla 13:

Ingrediente	SP-1	SP-2	SP-3	SP-4	SP-5	SP-6	SP-7	SP-1*
Fungicida A en g/l	0,375	0,375	0,375	0,375	0,375	0,375	0,375	0,375
Polímero A en in ppm	35	17,5	8,75	4,5	2,2	1,1	0,5	-
Propilenglicol en g/l	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Tensioactivo D en ppm	45	45	45	45	45	45	45	45
Polímero hiperramificado en g/l	1	1	1	1	1	1	1	1
Material A de relleno en ppm	75	75	75	75	75	75	75	75
Espesante A en ppm	10	10	10	10	10	10	10	10
Biocida en g/l	2	2	2	2	2	2	2	2
Antiespumantes en ppm	25	25	25	25	25	25	25	25
Agua	hasta 1 litro	hasta 1 litro	hasta 1 litro	hasta 1 litro	hasta 1 litro	hasta 1 litro	hasta 1 litro	hasta 1 litro
*Ensayo comparativo								

- La reducción de la fracción de gotas finas en el procedimiento de atomización fue ejecutada como en el ejemplo 1, sin embargo para la atomización se aplicó una presión de 4 bar. Los resultados son presentados en la Tabla 14.

Tabla 15:

	SP-1	SP-2	SP-3	SP-4	SP-5	SP-6
Fracción de gotas finas en %	1,32	1,32	1,67	2,60	2,68	3,02

	SP-7	SP-1*
Fracción de gotas finas en %	3,13	3,33

* Ensayo comparativo

Ejemplo-10: dependencia frente a la concentración de la reducción de la fracción de gotas finas en emulsiones

Se preparó el concentrado de emulsión EC-1 acuosa con los ingredientes correspondientes a la Tabla 16.

5

Tabla 16:

Ingrediente	Herbicida A	Tensioactivo E	Solvente A
Concentración en g/l	720	113	hasta 1 litro

Después de ello se diluyó EC-1 con 30 litros de agua y se añadió polímero A hasta una concentración de 233 ppm. El caldo SB-8 de atomización resultante fue atomizado con una presión de 4 bar mediante una boquilla ID (boquilla ID de inyección con aire). Se determinó la fracción de gotas finas por demás como se describe en el ejemplo 1. Los resultados son presentados en la Tabla 17 en comparación con agua.

10

Tabla 17

	SB-8	Agua
Fracción de gotas finas en %	1,48	4,3

Ejemplo-11: Reducción de la fracción de gotas finas por presencia de otros monómeros. Se fabricó una solución S12 acuosa de polímero H con una concentración de 50 ppm y se ejecutó la reducción de la fracción de gotas finas en el procedimiento de atomización, como en el ejemplo 1, en comparación con agua, o en comparación con la solución S1 acuosa del ejemplo 1. Los resultados son presentados en la Tabla 18.

15

Tabla 18

	S1	S12	Agua
Fracción normalizada de gotas finas en %	77	69	100

REIVINDICACIONES

1. Una composición agroquímica que contiene un pesticida y por lo menos un copolímero (P) soluble en agua, en la que el copolímero (P) comprende por lo menos

5 (A) 30 a 99,99 % en peso de por lo menos un monómero (A), elegido de entre el grupo de (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, N,N'-dimetil(met)acrilamida o N-metilol(met)acrilamida;

(B) 0,01 a 15 % en peso de por lo menos un macromonómero (B), que comprende por lo menos un macromonómero (B1)

10 (B1) $H_2C=C(R^1)-R^2-O-(R^3O)_a-(R^4O)_b-[(R^4O)_c(R^5O)_d]-H$;

y

(C) 0,1 a 69,99 % en peso de por lo menos un monómero (C) aniónico, con una insaturación etilénica, que comprende por lo menos un grupo ha sido elegido de entre -COOH, -SO₃H, PO₃H₂ y sus sales;

en los que los radicales e índices tienen el siguiente significado:

15 R¹: H o metilo,

R²: un enlace simple o un grupo -OR³⁵- divalente que une, en el que R³⁵ representa un grupo alquileo con 1 a 6 átomos de carbono,

R³: independientemente uno de otro, grupos etileno -CH₂CH₂-, grupos 1,2-propileno -CH₂-CH(CH₃)-, o grupos alquileo R⁴, teniendo como condición que es por lo menos 90 % molar de los radicales R³ son grupos etileno,

20 R⁴: independientemente uno de otro, grupos alquileo -CR⁶(R⁷)-CR⁸(R⁹)-, en los que los radicales R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ independientemente uno de otro representan H o radical alquilo lineal o ramificado con 1 a 8 átomos de carbono, teniendo como condición que no todos los radicales representan H y la suma de los átomos de carbono de los radicales R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ es de 2 a 8,

R⁵ un grupo etileno -CH₂CH₂-,

25 a un número de 10 a 150,

b un número de 5 a 30,

c un número de 0 a 2,

d un número de 0 a 20, y

30 en los que los datos de cantidades de los monómeros en cada caso se refieren a la cantidad total de todos los monómeros en el copolímero (P).

2. La composición agroquímica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el índice d es un número de 1 a 15.

3. La composición agroquímica de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el copolímero (P) contiene por lo menos un macromonómero (B2) adicional

35 (B2) $H_2C=C(R^1)-R^2-O-(R^3O)_a-(R^4O)_b-H$,

en la que la fracción molar x de los macromonómero (B1), respecto a la suma de (B1) y (B2) es de 0,1 a 0,99 y los radicales e índices tienen el mismo significado que en la fórmula (B1).

40 4. La composición agroquímica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el radical R¹ representa H, el radical R² representa OR³⁵, y el radical R³ representa H₂CH₂-.

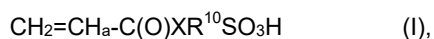
5. La composición agroquímica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el índice a un número de 20 a 28, el índice b es un número de 8 a 20, y el índice d es un número de 2 a 5.

45 6. La composición agroquímica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque 2 o 3 de los radicales R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ representan H y la suma de los átomos de carbono de los radicales R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ es 2 o 3.

7. La composición agroquímica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque la suma b+c de los radicales R⁴O es elegida teniendo como condición que la suma de todos los átomos de carbono de todos los radicales R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ presentes es de 25 a 50.

5 8. La composición agroquímica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el copolímero (P) contiene por lo menos dos monómeros (C) diferentes.

9. La composición agroquímica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el copolímero (P) contiene por lo menos un monómero (C) de la fórmula (I)



en la que los radicales tienen el siguiente significado

10 X N o O; y

R¹⁰ -CH₂-, -CH₂CH₂-, -C(CH₃)₂-, -CHCH₃-, -CH(CH₃)CH₂-, -CH₂CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂CH₂-, -CH₂C(CH₃)₂-.

10. La composición agroquímica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el copolímero (P) contiene por lo menos un monómero (C) con grupo -COOH, preferiblemente ácido (met)acrílico.

15 11. La composición agroquímica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, en la que el copolímero (P) exhibe un promedio ponderado de peso molecular de por lo menos 1000000 g/mol.

12. La composición agroquímica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, en la que el copolímero (P) exhibe un promedio ponderado de peso molecular de 100000 a 600000 g/mol.

13. La composición agroquímica de acuerdo con las reivindicaciones 11 o 12, que contiene por lo menos un tensioactivo no iónico.

20 14. La composición agroquímica de acuerdo con la reivindicación 13, en la que el tensioactivo no iónico es un alcoholalcoxilato o un óxido de polialquileno.

15. Un procedimiento para la fabricación de un caldo para atomización, que incluye la puesta en contacto de un pesticida, un copolímero (P) soluble en agua, como se definió en una de las reivindicaciones 1 a 12, y agua.

25 16. Procedimiento para el control de hongos fitopatógenos y/o crecimiento de plantas indeseadas y/o ataque de insectos o ácaros indeseados y/o para la regulación del crecimiento de plantas, en el que la composición agroquímica definida en una de las reivindicaciones 1 a 12 influye sobre la plaga, su ambiente, la planta útil que va a ser protegida ante la plaga, sobre el suelo y/o las plantas indeseadas y/o las plantas útiles y/o su ambiente.