



Industria y Comercio

S U P E R I N T E N D E N C I A

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

06-39643

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO

FORMULACIONES DE PRINCIPIO ACTIVO NANOPARTICULARES

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO

LUDWIGSHAFEN, REPUBLICA FEDERAL DE ALEMANIA

74. APODERADO

EMILIO FERRERO

C.C. 438,019 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D. C.,



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Tel: 05-039843-00000-0000 Fax: 2008-04-28 16:59:25
Dep. 2020 NÚCREACIONES
No. 11 PATENTEN No. 379 FASENACIONAL
del 411 PRESENTACION Folios 131

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE:

- 1 ☒ Patente de Invención. ☐ Patente de Modelo de Utilidad.
☐ Capítulo I. ☒ Capítulo II.

2 SOLICITANTE (71)	Nombre: BASF AKTIENGESELLSCHAFT sociedad constituida y existente bajo las leyes de: República Federal de Alemania	IDENTIFICACIÓN	
	Dirección: 67056 Ludwigshafen, República Federal de Alemania Domicilio: Ludwigshafen, República Federal de Alemania	C.C. ☐ C.E. ☐ Número _____	NIT ☐ Otro ☐ Cual _____

3 REPRESENTANTE APODERADO	Nombre: EMILIO FERRERO Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35 Teléfono: 347 38 11 Fax: 211 86 50 E-mail: clientes@camyp.com Domicilio: Bogotá, Colombia.	IDENTIFICACIÓN	
		C.C. ☒ C.E. ☐ Número 438.019	NIT ☐ Otro ☐ Cual _____ T.P 31.929

4 INVENTOR (ES) (72)	1. Sebastian KOLTZENBURG Pommenstrasse 7, 67125 Dannstadt-Schauerheim, República federal de Alemania	2. Stephan LEHMANN Sömmerrigstrasse 11, 55118 Mainz República Federal de Alemania
	3. Benhard STEINMETZ Klingenweg 5, 97535 Rötchenhausen, República Federal de Alemania	4. Wolfgang SCHROF In den Schelmenäckern 38, 67271 Neuleiningen, República Federal de Alemania
	5. Joachim HADELER Wormser Str. 51, 67227 Frankenthal, República Federal de Alemania	6. Winfried MAYER Weedestr. 26 a, 55270 Bubenheim, República Federal de Alemania
	7. Matthias BRATZ Kurpfalzstr. 41, 67133 Maxdorf República Federal de Alemania	8. Werner A. GOEDEL Waldstr. 37, 89081 Ulm República Federal de Alemania

5	PCT (86) Solicitud Internacional No. PCT/EP2004/011797 Fecha: 19 de octubre de 2004 Publicación Internacional No. WO 2005/046328 A1 Fecha: 26 de mayo de 2005
---	--

6	TÍTULO (54) FORMULACIONES DE PRINCIPIO ACTIVO NANOPARTICULARES
---	---

7	Clasificación Internacional (51) A01N 25/04
---	--

8	Prioridad SI ☒ NO ☐	(33) País de Origen <u>DE</u>	(32) Fecha 30/10/2003	(31) Número de Solicitud <u>10351004.4</u>
----------	--	---	---------------------------------	--

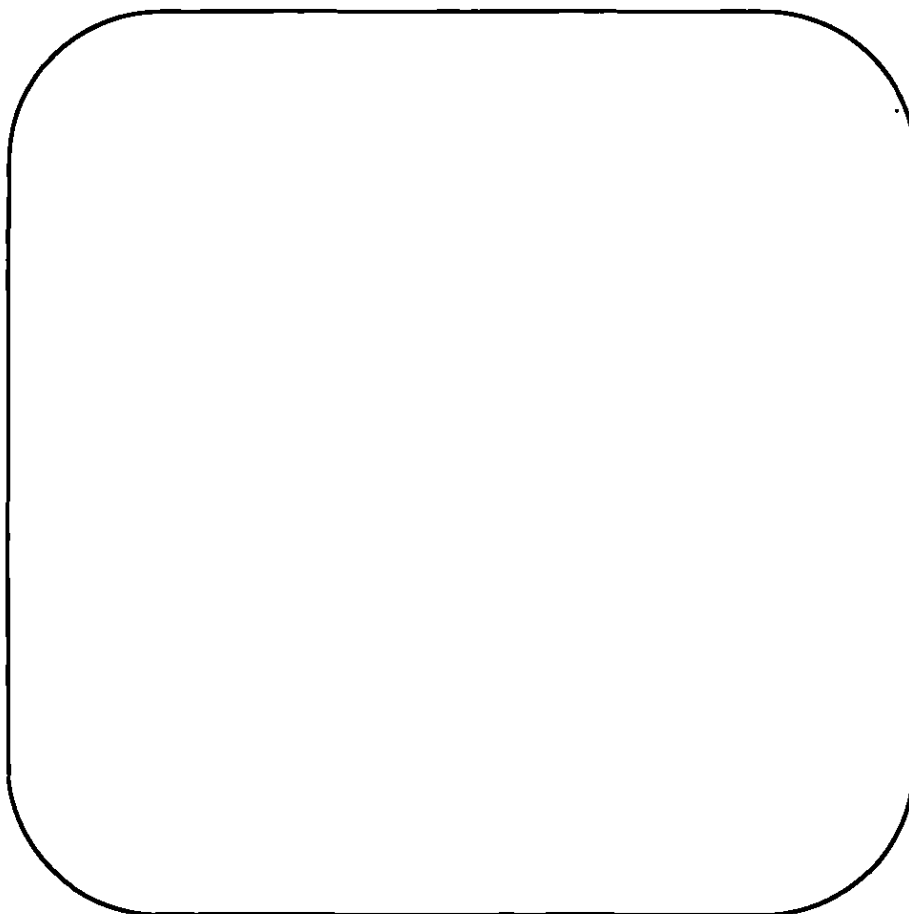
9 Comprobante de pago No.: 06- 28.887 Fecha: 17 de abril de 2006

10 **Anexos:**

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 483.000.oo.
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE:

EMILIO FERRERO

FIRMA :

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

ZCA

DOCUMENTOS ANEXOS1. ☒ **Publicación Internacional**

Descripción:

Páginas 27 en el idioma originalPáginas 44 en españolReivindicaciones: Número (s) 28

Figuras: Número (s)

2. ☒ **Traducción de los Anexos del IPEA.**3. ☒ **Forma PCT/IB/306 en la cual se registra el cambio de dirección del inventor Joachim
HADELER**4. ☒ **Extracto de publicación.**

Unterschiede

U.R.Nr. 1407/89

Ich beglaube hiermit die Echtheit der vorst. eigenhändig vor mir vollzogenen Unterschriften der für die Firma BASF Aktiengesellschaft Ludwigshafen am Rhein handelnden Herren:

1. Dr. Gunther W e i z e l , Chemiker in Ludwigshafen am Rhein,
2. Dr. Peter R i c h t e r s , Chemiker in Ludwigshafen am Rhein.

Die Herren Dr. Welzel und Dr. Richters sind mir persönlich bekannt.

Aufgrund heutiger Einsichtnahme in das Handelsregister beim Amtsgericht Ludwigshafen am Rhein HR B 3000 bescheinige ich, daß die Herren Dr. Welzel und Dr. Richters als Prokuristen gemeinschaftlich zur Vertretung und Zeichnung der Firma BASF Aktiengesellschaft mit dem Sitz in Ludwigshafen am Rhein berechtigt sind.

Ludwigshafen am Rhein, den 17. März 1989



Th. Walter
Notarassessor
als amtlich bestellter Vertreter
des Notars Dr. Siegfried Kohler

Die Echtheit vorstehender Unterschrift des Notarassessors
Thomas Walter

als amtlich bestellter Vertreter des Notars Justizrat Dr. Kohler in Ludwigshafen am Rhein und die Echtheit des beigedruckten Dienststempels werden hiermit bestätigt. Zugleich wird bescheinigt, daß der Vorgenannte zur Vornahme der Amtshandlung befugt war.

Frankenthal (Pfalz), den einundzwanzigsten März neunzehnhundert-neunundachtzig

Präsident des Landgerichts

(Franz Serfas)



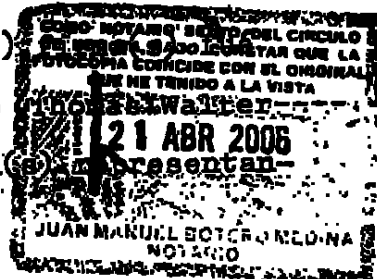
Kostenvermerk: Gebühr 20.-- DM

LUZ ARRIAGA DE HERBEN
INSTRUKTORIA E INSTRUCCION
1007 25-02-1989
Resolución No. 559 Ministerio

El suscrito Cónsul General de Colombia en Frankfurt
am Main, República Federal de Alemania, vistos los
documentos presentados por los interesados,

C E R T I F I C A:

Que el señor Thomas Walter-----
quien como Notario en Ludwigshafen am Rhein-----
autenticó la(s) firma(s) del(os) signatario(s) del
Poder precedente, ejercía las funciones indicadas y
su firma corresponde a la registrada ante el Tribunal Re-
gional de Frankenthal (Pfalz)-----
que la compañía BASF Aktiengesellschaft-----
es una sociedad constituida de acuerdo con las leyes
de la República Federal de Alemania y cumple su objeto
conforme a las mismas; que el(los) señor(es) Dr. Gunther
WELZEL y el Dr. Peter RICHTERS-----
quien(es) en sus carácter(es) de apoderados-----
----- y cuya(s)-----
(fueron) autenticada(s) ante el Notario Thomas Walter-----
----- es(son) su(s)-----
te(s) legal(es) en este país.



El Cónsul General no asume responsabilidad por el con-
tenido del documento.

Esta Certificación se expide en Frankfurt am Main,
el seis de Abril de mil novecientos ochenta y nueve.

Frankfurt a. M 06 APR 1989

N-0077

PAGADO IMPUESTO DE TIMBRE

Por Ptas. 60 de Ley E. G. N. N.



Martha Niño de Stand
Cónsul General de Colombia

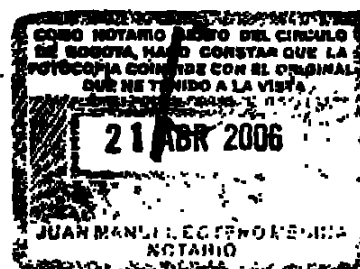
SECRETARIA GENERAL

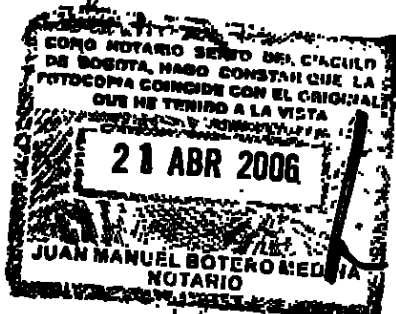
MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES
LEGALIZACIONES
Bogotá 27 ABR 1998 No. 8506-1
HACE CONSTAR
Martha Nino
cuyo firma aparece al pie del presente
documento, dictado en esta fecha
en las funciones de notario.

COMO NOTARIO SEÑERO DEL CIRCULO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA
21 ABR 2006
JUAN MANUEL BOTERO LEBLANC
NOTARIO

Amador
MICHAEL E. ESCOBAR ACUNA
Secretario General







Die konsularische Legalisierung ist notwendig.

NOTA PARA EL SEÑOR CONSUL COLOMBIANO: Según los artículos 65 del C. de P. C. y 480 del C. de Co., si el poderdante es una sociedad, el señor Cónsul debe certificar que tuvo a la vista las pruebas de su existencia, que ejerce su objeto social, que quien confiere el poder es su representante y puede otorgar poder, seguidamente autenticar la firma de éste.

TRADUCCION OFICIAL NO. 2036

de un documento escrito en Alemán, el cual para su identificación se sella con el sello de la traductora, lo mismo que la presente.-

(A continuación del poder conferido a GERMAN CAVELIER, GONZALO PERDOMO, ERNESTO CAVELIER y EMILIO FERRERO, domiciliados en la Cra. 4 No. 72-35, Bogotá, el 17 de marzo de 1989, por la sociedad BASF Aktiengesellschaft, domiciliada en Ludwigshafen, RFA:)

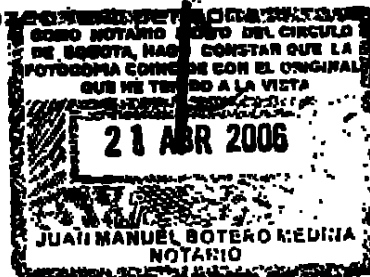
Protocolo notarial No. 1407/89

Certifico la autenticidad de las firmas anteriores puestas ante mí, por los señores:

1. Dr. Gunther W e l z e l , químico, domiciliado en Ludwigshafen am Rhein,
2. Dr. Peter R i c h t e r s , químico, domiciliado en Ludwigshafen am Rhein.

A los doctores Welzel y Richters los conozco

1



Certifico, por haber tenido a la vista el registro de comercio HR B 3000, del juzgado de Ludwigshafen, que los doctores Wizel y Richters, en su calidad de apoderados, están facultados para representar conjuntamente y firmar por la sociedad BASF Aktiengesellschaft, con sede en Ludwigshafen.

Ludwigshafen am Rhein, 17 de marzo de 1989
(sello redondo)

Dr. Siegfried Kohler

Fdo.: firma ilegible

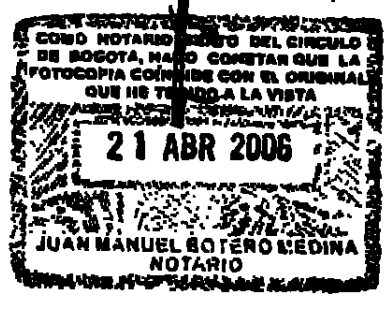
Notario de Ludwigshafen

Th. Walter

Asesor del notario como representante oficialmente designado del notario Dr. Siegfried Kohler

Se certifica la autenticidad de la firma anterior del asesor del notario, consejero de justicia Dr. Kohler, domiciliado en Ludwigshafen am Rhein, y la del sello oficial que la acompaña. Al mismo tiempo se certifica que el mencionado notario estaba facultado para realizar ese acto oficial.

Frankenthal (Pfalz), veintiuno de marzo de mil novecientos ochenta y nueve



LUZ ARRIAGA DE HERBEN
TRADUCCION INTERPRETE OFICIAL
Resolución No. 599 Ministerial

El Presidente del Tribunal Regional

Fdp.: firma ilegible (sello redondo:)

(Franz Serfas)

El Presidente del Tribunal Regional
de Frankenthal (Pfalz)

Nota: Derrechos 20,-- DM

EN ESPAÑOL: La legalización de las firmas anteriores por el
Consulado de General de Colombia en Frankfurt, bajo el No.
0077 (Certificación consular) del 6 de abril de 1989 y del
Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia bajo el No.
85061 del 24 de abril de 1989.

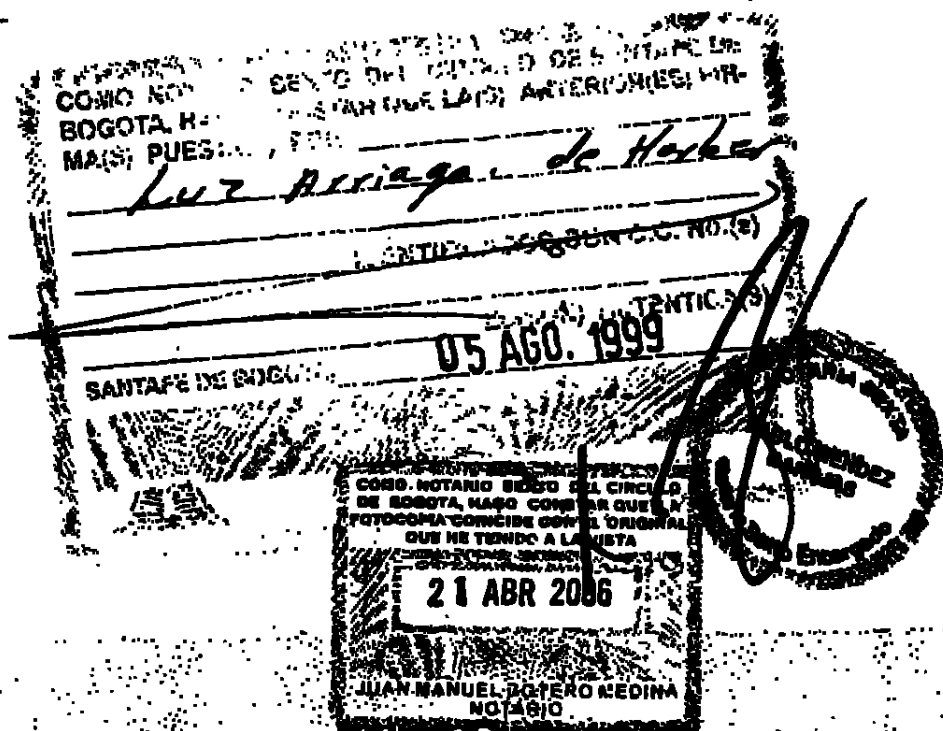
Pagado impuesto de timbre US\$ 6,00

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA, de la cual se deja copia en
los archivos de estas oficinas para su confrontación.

Bogotá, 26 de abril de 1989

LUZ ARRIAGA DE HERBEN
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL

Registación No. 599 Ministerio



MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

LEGALIZACIONES

Bogotá 28 ABR 1965 No. 89045

HACE CONSTAR

Que el señor LUZ DE HARO

cuya firma aparece al pie del presente documento, desempeña en esa fecha las funciones allí indicadas.

Divisiones Generales

Division Consular

Encargado

COMO NOTARIO

FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA

21 ABR 2006

JUAN MANUEL BOTERO MEDINA

NOTARIO

LEA LAS INSTRUCCIONES ANTES DE
RELLENAR ESTE FORMULARIO

REEMPLAZO DEL BOMBAQUE EN ESTE FORMULARIO.
DEBEN ESTAR DELEGACIONES CON ALGUN VALOR; EN CASO CONTRARIO, ESCRIBA CERO (0)

881051599954



DECLARACION Y PAGO DEL

IMPUESTO D

16 013 01 000045 1

TIMBR NACIONAL

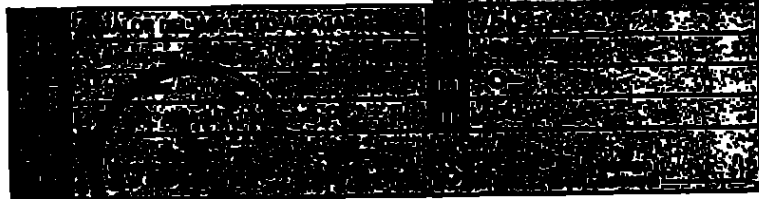
16 013 01 000045 1

① Administración de Impuestos de:		Código	② Teléfono
BOGOTA		D, 3	2120100
③ Documento de identificación (marque X)		④ Apellidos y Nombres o Razón Social de los partes (máximo 60 caracteres).	
C.C. 4 T.I. ☐ C ☒ MT. ☐ A ☒ No. 860041267	D.V. ☐ 9	CAVELIER ABOGADOS	
⑤		⑥ Apellidos y Nombres o Razón Social de los partes (máximo 60 caracteres).	
C.C. 6 T.I. ☐ C ☒ MT. ☐ A ☐ No. 19' 301.629	D.V. ☐	FORERO ROCHA JAIME	
⑦ Dirección (de la persona o entidad identificada en la celda 4)		Municipio	Departamento
Cra. 4a. No. 72-35		BOGOTA	CUNDINAMARCA
⑧ Relación oficial (tipo) de documento(s), indicando número, fecha, valor y naturaleza de la transacción.			
TIMBRE TRADUCCION OFICIAL No. 2056 DE ABRIL 26 DE 1989			
PAGO DERECHOS TRADUCCION DE UN PODER			
COLO 0361-52-218-8			

REVISADO
SECCION DE PODERES
AGENCIA DE PODERES
SECRETARIA DE PODERES

NOTARIO DEL CIRCULO
DE BOGOTA, PAGO CONSTAN QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA
21 ABR 2006
JUAN MANUEL BOTERO MEDINA
NOTARIO

Responsable del pago
Nombre
C.C. No. 19301629



Señor Jefe de la
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

Poderdante: BASF AKTIENGESELLSCHAFT

Poder conferido el: 17-03-89

Yo, GERMAN CAVELIER, obrando en mi calidad de apoderado principal del poderdante arriba mencionado, manifiesto a Usted que sustituyo el poder conferido en el doctor EMILIO FERRERO, Abogado con Tarjeta Profesional No. 31.929, con todas las facultades que me fueron conferidas.

Hago la anterior sustitución conforme al artículo 66 del Código de Procedimiento Civil ya que los otros sustitutos faltan en este momento.

Señor Jefe,

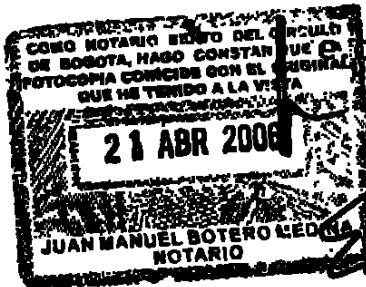
German Cavelier

GERMAN CAVELIER

T.P.A. No. 832

No. 2.877.924 de Bogotá

Acepto:



Emilio Ferrero

EMILIO FERRERO

T.P.A. No. 31.929

C.C. No. 438.019 de Usaquén

2e-780-2

DILIGENCIA DE AUTENTICACION DE FIRMA
CON PRESENTACION PERSONAL
Art. 1ro. del Decreto 282 de 1989
Ante el Notario Cincuenta (50) del Circuito de Santafé de
Bogotá.c.mparecia, el Doctor FRANCO FERNANDEZ

quien exhibió la cédula de ciudadanía número 678991
expedida en VALENCIA y la tarjeta profesional
número 71.924 del Ministerio de Justicia, con
el presente documento dirigido a: R.D. HERNANDEZ (C.O. 1993)
y declaró que la firma que aparece en el es: yo.

FIRMA AUTOGRAFA DEL DECLARANTE

Santafé de Bogotá, D. C.

AUTORIZO LA ANTERIOR

- 6 OCT. 1997



DILIGENCIA DE AUTENTICACION DE FIRMA
CON PRESENTACION PERSONAL
Art. 1ro. del Decreto 282 de 1989
Ante el Notario Cincuenta (50) del Circuito de Santafé de
Bogotá.c.mparecia, el Doctor FRANCO FERNANDEZ

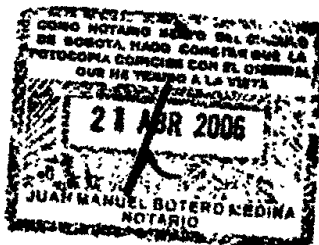
quien exhibió la cédula de ciudadanía número 202224
expedida en VALENCIA y la tarjeta profesional
número 877 del Ministerio de Justicia, con
el presente documento dirigido a: Dr. Juan Manuel Botero Medina
y declaró que la firma que aparece en el es: yo.

FIRMA AUTOGRAFA DEL DECLARANTE

Santafé de Bogotá, D. C.

AUTORIZO LA ANTERIOR

01 OCT. 1993



(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
26. Mai 2005 (26.05.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/046328 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A01N 25/04,
25/30, 47/24 // (A01N 47/24, 25/04, 25/30)

GOEDEL, Werner A. [DE/DE]; Waldstr. 37, 89081 Ulm
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/011797

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF Aktiengesellschaft;
67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. Oktober 2004 (19.10.2004)

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10351004.4 30. Oktober 2003 (30.10.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF Aktiengesellschaft [DE/DE]; 67056
Ludwigshafen (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), europäisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KOLTZEN-
BURG, Sebastian [DE/DE]; Pommernstraße 7, 67125
Dannstadt-Schauernheim (DE). LEHMANN, Stephan
[DE/DE]; Sömmerringstr. 11, 55118 Mainz (DE).
STEINMETZ, Bernhard [DE/DE]; Klingenweg 5,
97535 Rütchenhausen (DE). SCHROF, Wolfgang
[DE/DE]; In den Schelmenäckern 38, 67271 Neuleiningen
(DE). HADELER, Joachim [DE/DE]; Wormser Str.51,
67227 Frankenthal (DE). MAYER, Winfried [DE/DE];
Weedstr. 26 a, 55270 Bubenheim (DE). BRATZ,
Matthias [DE/DE]; Kurfürststr. 41, 67133 Maxdorf (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

WO 2005/046328 A1

(54) Title: NANOPARTICULATE ACTIVE SUBSTANCE FORMULATIONS

(54) Bezeichnung: NANOPARTIKULÄRE WIRKSTOFFFORMULIERUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to nanoparticulate formulations containing at least one active substance or substance with a specific action and at least one statistical radical copolymer. The copolymers are composed of monomers that carry sulphonic acid groups and additional olefinically unsaturated compounds. The formulations can be dispersed in nanoparticulate form in an aqueous medium. The invention also relates to methods for producing the solid and liquid formulations and to the use of the latter.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind nanopartikuläre Formulierungen, die mindestens einen Wirk- oder Effekstoff und mindestens ein statistisches radikalisches Copolymer enthalten. Die Copolymere sind aufgebaut aus sulfonsäuregrup-
pentragenden Monomeren und weiteren olefinisch ungesättigten Verbindungen. Die Formulierungen sind in wässrigem Medium nanopartikulär dispergierbar. Die Erfindung umfasst das weitere Verfahren zur Herstellung der festen und flüssigen Formulierungen sowie deren Verwendung.

Nanoparticulate active substance formulations**Description**

5 The present invention relates to active compound formulations which, in addition to at least one active compound, comprise at least one random radical copolymer, which comprises, as monomer units, at least one olefinically unsaturated sulfonic acid I) or a salt thereof or a mixture of acid and salt and at least one alkyl-, aryl-, alkylaryl-, aryl alkyl-, aryloxyalkyl-, alkoxyaryl- or hydroxyalkyl-substituted (meth)acrylate or
10 (meth)acrylamide II), and if appropriate additional additives.

The invention additionally relates to processes for the preparation of the active compound formulations, dispersions which are prepared by redispersing these active compound formulations in aqueous systems, and the use of these active compound formulations.

15 Many active compounds are ideally provided in the form of aqueous systems. This naturally makes more difficult an effective application of active compounds which are insoluble or only slightly soluble in water, since the bioavailability and accordingly the biological activity are low. Many active compounds, especially in the agricultural and
20 pharmaceutical fields, are hydrophobic by nature and therefore are subject to the abovementioned problem of application.

It is known that solubility, dispersibility and bioavailability of active compound particles can be increased by expanding the particle surface area, i.e. by reducing the particle
25 size at an identical total amount. For example, the penetration of biological membranes is simplified at a smaller particle size.

This simultaneously means that, in comparison with the application of the active compound in the form of larger particles, the amounts of active compound necessary to achieve the same effect are smaller when particles in the size range of 1 micrometer
30 and less are used.

Surface active substances, which inhibit crystal growth and agglomeration, are frequently used to stabilize nanoparticulate systems. Typical stabilizers are low-molecular-weight surfactants or oligomers which result in the formation of micelles. The
35 active compound content of such micelles is often low, which is disadvantageous. However, high-molecular-weight auxiliaries, such as, for example, colloids, amphiphilic polymers and thickeners, also raise the possibility of stabilizing small active compound particles.

While the abovementioned protective colloids stabilize the particles against agglomeration by covering the surface and leading to repulsive electrostatic and/or steric interactions between the particles, thickeners stabilize kinetically by slowing down the diffusion and accordingly the rate of collision between the particles.

WO 97/13503 reveals a method for of preparation of nanoparticles, in which an agent and a matrix in solution are brought together in order then to be produced in a spray drying step as a nanocomposite powder which can be redispersed in an aqueous medium. The nanoparticles produced in such a way are smaller than 5000 nm, particularly preferably smaller than 250 nm. In addition to therapeutic and diagnostic agents, inter alia, pesticides are also mentioned as possible applications.

Carbohydrates, proteins, inorganic salts, resins or lipids are mentioned as matrix materials, gelatin, starch, polyvinylpyrrolidone, arabinogalactan, polyvinyl alcohol, polyacrylic acid, polyethylene, polymethacrylates, polyamide, poly(ethylene-co-vinyl acetate) and shellac being mentioned as resins and celluloses being mentioned as carbohydrates.

Additional components, such as stabilizers and surfactants, have to be added for the redispersing.

EP-A 0 275 796 reveals a process for the preparation of colloiddally dispersible systems by the formation of spherical nanoparticles. The process comprises the dissolution of a first component A in a solvent or mixture of solvents, to which surface-active agents are optionally added, and the preparation of a second solvent or mixture of solvents, which second solvent or mixture of solvents does not dissolve the component A. In addition, surface-active agents are optionally added to the second solvent or mixture of solvents and the second solvent/mixture of solvents is miscible in any proportion with the solvent/mixture of solvents of the component A. On mixing the solution of the component with the second solvent/mixture of solvents in a mixing chamber with control of the mixing and residence time (micronizing), nanoparticles with a size of less than 500 nm are formed. Polymers, fats, fatty acid esters, biologically active substances, pigments, lubricants or dyes are mentioned as possible components A.

WO 98/16105 reveals solid plant protection preparations consisting essentially of one or more predominantly amorphous solid per se plant protection active compounds with a solubility in water of less than 500 mg/l at 25°C and a coating layer surrounding the active compounds. The preparation is produced by mixing a liquid formulation of the plant protection active compound with a liquid formulation of a coating material and drying the plant protection active compound coated in such a way. Preferred solvents are volatile water-miscible solvents. The dried nanoparticles can be redispersed in aqueous media, the particle sizes are 0.1 to 0.8 micrometer. Surface-active polymeric colloids or oligomeric amphiphilic compounds or mixtures thereof are suitable as coating layer materials. Biopolymers and modified biopolymers are preferably used. In addition, synthetic anionic and neutral polymers, for example such as polyvinyl alcohol, polyvinylpyrrolidone and polyacrylic acid, are suitable.

WO 03/039249 refers to a solid plant protection formulation formed from a plant protection agent and a random radical copolymer which comprises at least one hydrophilic and one hydrophobic monomer as polymerized units and optionally additional additives. In the aqueous dispersion described, at least 50% of the dispersed particles are found in a state which is amorphous by X-rays. Procationic nitrogen-comprising compounds, such as vinyl-substituted pyridines or aminoalkyl-substituted (meth)acrylamides, are used as hydrophilic monomers.

EP-A 0 875 143 reveals pesticidal compositions with a polymer content of 0.01 to 40% by weight in which at least one of the components is a polymer which reduces the crystallization of the pesticidal active compound of the composition.

The polymers can have a lipophilic or both a lipo- and hydrophilic character. The hydrophilic character is fixed by monomer units chosen from substituted alkyl esters, alkyl thioesters and mono- or dialkylamides of monoethylenically unsaturated monomers, such as acrylic acid, methacrylic acid, fumaric acid, maleic acid and itaconic acid, substituted or unsubstituted vinyl esters of C₁-C₄-carboxylates, cyclic esters, amides and heterocycles and vinyl-substituted amines.

The lipophilic character is conferred on the polymers by ethylenically unsaturated monomers, such as long-chain alkyl esters and mono- or disubstituted alkylamides of acrylic acid, methacrylic acid, fumaric acid, maleic acid or itaconic acid, by α -olefins or vinyl alcohol esters, vinyl halides, vinyl nitriles and vinyl carboxylates.

WO 02/082900 describes aqueous suspensions of nanoparticles. The nanoparticles are formed from an amphiphilic compound with at least one hydrophobic and at least one hydrophilic unit and at least 50 percent by weight of an organic water-insoluble agrochemical substance based on 100 parts of the amphiphilic compound. Amphiphilic diblock copolymers are revealed as compatibilizers.

DE-A 10151392 describes powdered active compound formulations consisting of a biological active compound, a dispersant, polyvinyl alcohol and if appropriate additives. In this connection, the active compound and the dispersant are suspended in an aqueous phase and heated until molten; an emulsion is formed. This emulsion is homogenized with a jet disperser and is then rapidly cooled until the dispersed melt solidifies. The finely divided dispersion is then treated with an aqueous polyvinyl alcohol solution, whereby a film of polyvinyl alcohol is formed which encloses the particles of the dispersion.

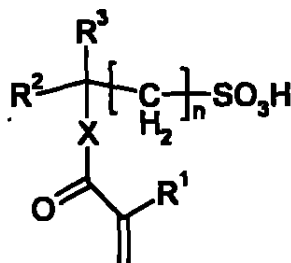
EP-A 0 875 142 reveals dispersions of plant protection active compounds in agricultural oils and a method for the preparation of these dispersions. The size of the dispersed particles is between 0.5 and 10 micrometers. The polymers used to disperse the active compounds consist of from 2.5 to 35% by weight of polar monomers. Monomers carrying hydroxyl, carboxylic acid and nitrogen groups are used as polar mono-

mers. Preferred monomers are long-chain (meth)acrylates and, as polar monomer, dimethylaminopropylmethacrylamide (DMAPMA).

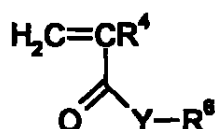
- 5 It was an object of the present invention to provide new possibilities for the formulation of active compounds, in particular for the nanodispersing in an aqueous medium of active compounds which per se have low solubility in water.

The present invention relates to active compound formulations comprising

- 10 a. at least one active compound,
b. at least one random radical copolymer comprising, as monomers, at least one olefinically unsaturated sulfonic acid of the formula I



- 15 in which X is oxygen or NR⁵, R¹ is hydrogen or methyl, n can take a value from 0 to 10, R² and R³ are, independently of one another, C₁-C₈-alkyl, and R⁵ is hydrogen, alkyl, aryl, alkylaryl, arylalkyl, alkoxyalkyl, aryloxyalkyl, alkoxyaryl, hydroxyalkyl, (di)alkylaminoalkyl, (di)alkylaminoaryl, (di)arylaminoalkyl, alkylarylaminoalkyl or alkylarylaminoaryl, it being possible for the aryl radicals to be substituted, and where the olefinically unsaturated sulfonic acid can be present in the acid or salt form or as a mixture of the acid and salt forms, at least one olefinically unsaturated monomer of the formula II



- 25 in which Y is oxygen or NR⁵, R⁴ is hydrogen or methyl, and R⁶ and R⁶ are, independently of one another, hydrogen, alkyl, aryl, alkylaryl, arylalkyl, alkoxyalkyl, aryloxyalkyl, alkoxyaryl, hydroxyalkyl, (di)alkylaminoalkyl, (di)alkylaminoaryl, (di)arylaminoalkyl, alkylarylaminoalkyl or alkylarylaminoaryl, optionally additional monomers, and
- c. if appropriate additional additives.

30

Salts of the sulfonic acid of the formula I are preferably alkali metal or ammonium salts.

C₁-C₂₀-alkyl are suitable as alkyl radicals, alone or in the abovementioned combinations. Mention may in particular be made of C₁-C₈-alkyl, such as methyl, ethyl, propyl, 1-methylethyl, butyl, 1-methylpropyl, 2-methylpropyl, 1,1-dimethylethyl, pentyl, 1-methylbutyl, 2-methylbutyl, 3-methylbutyl, 1,1-dimethylpropyl, 1,2-dimethylpropyl, 2,2-dimethylpropyl, 1-ethylpropyl, hexyl, 1-methylpentyl, 2-methylpentyl, 3-methylpentyl, 4-methylpentyl, 1,1-dimethylbutyl, 1,2-dimethylbutyl, 1,3-dimethylbutyl, 2,2-dimethylbutyl, 2,3-dimethylbutyl, 3,3-dimethylbutyl, 1-ethylbutyl, 1,1,2-trimethylpropyl, 1,2,2-trimethylpropyl, 1-ethyl-1-methylpropyl and 1-ethyl-2-methylpropyl, cyclohexyl, n-heptyl, n-octyl, 2-ethylhexyl, decyl, isodecyl, undecyl, lauryl, tridecyl, myristyl, pentadecyl, cetyl, heptadecyl or stearyl.

Aryl radicals is to be understood as meaning mono- or polycyclic, if appropriate substituted, aromatic hydrocarbon radicals. Mention may be made, by way of examples, of phenyl, naphthyl or phenyl substituted by halogen, such as fluorine or chlorine.

Alkoxy is an alkyl radical bonded via an oxygen atom (-O-) to the backbone.
Aryloxy is an aryl radical bonded via an oxygen atom (-O-) to the backbone.

Additional monomers can comprise, for example, vinylaromatic monomers, such as styrene and styrene derivatives, such as α -methylstyrene, vinyltoluene, ortho-, meta- and para-methylstyrene, ethylvinylbenzene, vinylnaphthalene, vinylxylene and the corresponding halogenated vinylaromatic monomers, or vinylaromatic monomers carrying nitro, alkoxy, haloalkyl, alkoxycarbonyl, carboxyl, amino and alkylamino groups, α -olefins, such as ethene, propene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, isobutene, or α -olefins comprising long-chain (C₁₀-C₂₀)alkyls, dienes, such as butadiene and isoprene, vinyl alcohol esters, such as vinyl acetate, vinyl halides, such as vinyl chloride, vinyl bromide or vinyl fluoride, vinylidene chloride, vinylidene fluoride, vinylidene bromide, vinyl nitrile, vinyl carboxylates, 1-vinylamides, such as 1-vinylpyrrolidone, 1-vinylpiperidone, 1-vinylcaprolactam, 1-vinylformamide, 1-vinylacetamide or 1-methyl-1-vinylacetamide, N-vinylimidazole, C₁-C₂₄-alkyl esters and mono- and disubstituted and unsubstituted C₁-C₂₄-alkylamides of monoethylenically unsaturated monomers, such as acrylic acid, methacrylic acid, fumaric acid, maleic acid and itaconic acid, vinylsulfonic acid, anhydrides, such as maleic anhydride, unsaturated aldehydes, such as acrolein, or unsaturated ethers, such as 1,4-cyclohexanedimethanol divinyl ether, 1,4-cyclohexanedimethanol monovinyl ether, butanediol divinyl ether, butanediol monovinyl ether, cyclohexyl vinyl ether, diethylene glycol divinyl ether, ethylene glycol monovinyl ether, ethyl vinyl ether, methyl vinyl ether, n-butyl vinyl ether, octadecyl vinyl ether, triethylene glycol vinyl methyl ether, vinyl isobutyl ether, vinyl (2-ethylhexyl) ether, vinyl propyl ether, vinyl isopropyl ether, vinyl dodecyl ether, vinyl tert-butyl ether, hexanediol divinyl ether, hexanediol monovinyl ether, diethylene glycol monovinyl ether, diethylaminoethyl vinyl ether, polytetrahydrofuran-290 divinyl ether, tetraethylene glycol divi-

nyl ether, ethylene glycol butyl vinyl ether, ethylene glycol divinyl ether, triethylene glycol divinyl ether, trimethylolpropane trivinyl ether or aminopropyl vinyl ether.

5 A polymer described with "radical" is to be understood as meaning a polymer prepared by a radical polymerization.

A copolymer described with "random" is to be understood as meaning a copolymer in which the monomer sequence is determined by the copolymerization parameters of the monomers. This is correspondingly valid also for copolymers consisting of more than two types of monomer.

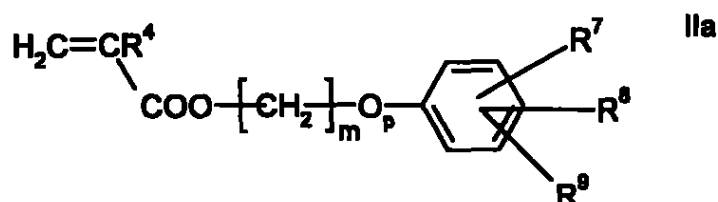
10 Polymers of this type are also described as statistical copolymers.

The sulfonic acids of the formula I can be present in the acid or salt form or as a mixture of the acid and salt forms. The term "sulfonic acid" is used for all these forms.

15 Salts of the sulfonic acid are metal salts, in particular alkali metal salts, such as lithium, sodium or potassium salts, or ammonium salts.

In a preferred embodiment, the random radical copolymer according to the invention comprises, as monomers, at least one olefinically unsaturated sulfonic acid of the formula I, at least one (meth)acrylate of the formula IIa

20



in which m takes the integral values from 0 to 4 and p takes the integral values 0 or 1, R⁴ is hydrogen or methyl, and R⁷, R⁸ and R⁹ are, independently of one another, hydrogen, C₁-C₈-alkyl, halogen, hydroxyl or C₁-C₈-alkoxy, it being possible for alkyl and alkoxy to be halosubstituted, and optionally additional olefinic monomers of the formula IIb

25



30 in which Y is O or NR⁵, R¹⁰ is hydrogen or methyl, and R⁵ and R⁶ are hydrogen, alkyl, aryl, alkylaryl, arylalkyl, alkoxyalkyl, aryloxyalkyl, alkoxyaryl, hydroxyalkyl, (di)alkylaminoalkyl, (di)alkylaminoaryl, (di)arylaminoalkyl, alkylarylaminoalkyl or alkylarylaminoaryl, it being possible for the aryl radicals to be substituted.

In this connection, alkoxy is an alkyl radical as mentioned above which is bonded via an oxygen atom to the backbone. Aryloxy is an aryl radical which is bonded via an oxygen atom (-O-) to the backbone.

5 Aryl radicals is to be understood as meaning mono- or polycyclic, if appropriate substituted, aromatic hydrocarbon radicals. Mention may be made, by way of examples, of phenyl, naphthyl or phenyl substituted by halogen, such as fluorine or chlorine. Aryloxy is an aryl radical as mentioned above which is bonded via an oxygen atom to the backbone.

10 By way of example, alkylaryl is tolyl, arylalkyl is benzyl, alkoxyalkyl is ethoxyethyl, aryl-oxyalkyl is phenoxyethyl, alkoxyaryl is methoxyphenyl, hydroxyalkyl is hydroxyethyl and (di)alkylaminoalkyl is dimethylaminopropyl.

In a particularly preferred embodiment, the random radical copolymer according to the invention is formed from at least one olefinically unsaturated sulfonic acid of the formula I and phenoxy-C₁-C₆-alkyl acrylate, such as, for example, phenoxyethyl acrylate.

20 In an additional preferred embodiment, the random radical copolymer is formed from monomers of the above formula I, in particular 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid, and at least one olefinically unsaturated monomer of the formula II



25 in which Y is oxygen or NR⁵, R⁴ is hydrogen or methyl, and R⁵ and R⁶ are hydrogen, alkyl, aryl, alkylaryl, arylalkyl, alkoxyalkyl, aryloxyalkyl, alkoxyaryl, hydroxyalkyl, (di)alkylaminoalkyl, (di)alkylaminoaryl, (di)arylaminoalkyl, alkylarylaminoalkyl or alkylarylaminoaryl, in which alkyl and aryl have the abovementioned meanings, and optionally additional monomers.

30 In an additional particularly preferred embodiment, the random radical copolymer comprises, as monomers, 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid and at least one olefinically unsaturated monomer of the formula II, in which Y is oxygen, R⁴ is hydrogen and R⁶ is hydrogen or alkyl.

35 Accordingly, the random radical copolymer comprises, in this particularly preferred embodiment, as monomers, 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid and at least one ester of acrylic acid.

Such esters of acrylic acid are, for example, methyl acrylate, ethyl acrylate, propyl acrylate, isopropyl acrylate, butyl acrylate, 2-methylpropyl acrylate, tert-butyl acrylate, hexyl acrylate, cyclohexyl acrylate, n-octyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, decyl acrylate, iso-

decyl acrylate, undecyl acrylate, lauryl acrylate, tridecyl acrylate, myristyl acrylate, pentadecyl acrylate, cetyl acrylate, heptadecyl acrylate or stearyl acrylate.

5 In a very particularly preferred embodiment, the random radical copolymer comprises, as monomers, 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid, phenoxyethyl acrylate and at least one ester of acrylic acid.

10 In an additional very particularly preferred embodiment, the random radical copolymer is formed from the monomers 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid and phenoxyethyl acrylate.

The molar weights M_w and M_n , and the polydispersity of the polymers, are determined by size exclusion chromatography. Commercial PMMA standard units can be used as calibration material.

15 According to the invention, the proportion in percent of the at least one olefinically unsaturated sulfonic acid in the total weight of the at least one random radical copolymer is 10 to 90, preferably 20 to 80 and particularly preferably 30 to 70 percent by weight.

20 The random radical copolymers according to the invention are preferably synthesized in a conventional way by free radical polymerization. However, other, e.g. controlled radical, processes can also be used for the polymerization. The polymerization is carried out in the presence of the monomers and one or more initiators and can be carried out with or without solvent, in emulsion or in suspension.

25 The polymerization can be carried out as a batch reaction, in a semicontinuous operation or in a continuous operation.

The reaction times generally range between 1 and 12 hours.

30 The temperature region in which reactions can be carried out generally extends from 20 to 200°C, preferably from 40 to 120°C.

Conventional radical-forming substances are used as initiator for the radical polymerization. The initiator is preferably chosen from the group of the azo compounds, the peroxide compounds or the hydroperoxide compounds. Mention may be made, by way of examples, of acetyl peroxide, benzoyl peroxide, lauroyl peroxide, tert-butyl peroxyisobutyrate, caproyl peroxide, cumene hydroperoxide, azobisisobutyronitrile or 2,2'-azobis(2-methylbutanenitrile). Azobisisobutyronitrile (AIBN) is particularly preferred. The radical polymerization is preferably carried out in solution. Solvents are water, alcohols, such as, e.g., methanol, ethanol or isopropanol, dipolar aprotic solvents, such as, e.g., DMF, DMSO or NMP, or halogenated or nonhalogenated aromatic or aliphatic hydrocarbons, such as, e.g., hexane, chlorobenzene, toluene or benzene. Preferred solvents are isopropanol, methanol, toluene, DMF, NMP, DMSO and hexane; DMF is particularly preferred.

40

According to the invention, the ratio of the proportion by weight of active compound(s) to the proportion by weight of random radical copolymer(s) ranges from 1:10 to 10:1, preferably from 1:4 to 4:1, particularly preferably from 1:2 to 2:1.

5

Suitable active compounds within the meaning of the present invention are preferably active compounds which are sparingly soluble in water, such as biologically or pharmaceutically active compounds, but also substances with a special effect which are sparingly soluble in water, such as colorants, fragrances, flavorings, and active substances and substances with a special effect used in cosmetics. Sparingly soluble in water means a solubility in water of less than 1000 mg/l, preferably less than 100 mg/l, in each case at a temperature of 20°C.

10

In the formulations according to the invention, several such active compounds can be present simultaneously.

15

The invention preferably relates to the formulation of plant protection active compounds, the preparation of these plant protection formulations in dispersed form, and preparations and processes for combating pests and undesirable vegetation by use of the plant protection formulation according to the invention.

20

Mention may be made, as plant protection active compounds, of fungicides, bactericides, insecticides, acaricides, nematocides, molluscicides, herbicides and plant growth regulators.

25

Preferred plant protection active compounds are herbicides, acaricides, insecticides, nematocides and fungicides listed under

http://www.hclrss.demon.co.uk/index_cn_frame.html (Index of common names). Men-

tion may be made, as examples, of the following herbicides, acaricides, insecticides, nematocides and fungicides:

30

Abamectin, acephate, acequinocyl, acetamiprid, acethion, acetochlor, acetoprole, acifluorfen, acionifen, ACN, acrinathrin, acrolein, acrylonitrile, acypetacs, alachlor, alanap, alanycarb, aldicarb, aldimorph, aldoxycarb, aldrin, allethrin, d-trans-allethrin, allidochlor, allosamidin, alloxymid, allyl alcohol, allyxycarb, alorac, alpha-cypermethrin, ametrudione, ametryn, ametryne, amibuzin, amicarbazone, amidithion, amidoflumet, amidosulfuron, aminocarb, aminotriazole, amiprofos-methyl, amiton, amitraz, amitrole, ammonium sulfamate, ampropyfos, AMS, anabasine, anilazine, anilofos, anisuron, arprocarb, arsenous oxide, asulam, athidathion, atraton, atrazine, aureofungin, avermectin B1, azaconazole, azadirachtin, azafenidin, azamethiphos, azidithion, azimsulfuron, azinphosethyl, azinphosmethyl, aziprotryn, azithiram, azobenzene, azocyclotin, azothoate, azoxystrobin, barban (= barbanate), barium hexafluorosilicate, barium poly-

35

40

- sulfide, barium silicofluoride, barthrin, BCPC, beflubutamid, benalaxyl, benazolin, ben-
 diocarb, bendioxide, benefin (= benfluralin), benfuracarb, benfuresate, benodanil, be-
 nomyl, benoxafos, benquinox, bensulfuron, bensulide, bensultap, bentaluron, benta-
 zon, benthocarb, benzadox, benzalkonium chloride, benzamacril, benzamizole, ben-
 zamorf, benzene hexachloride, benzfendizone, benzipram, benzobicyclon, benzoepin,
 5 benzofenap, benzofluor, benzohydroxamic acid, benzomate benzoximate (= benzoyl-
 prop), benzthiazuron, benzyl benzoate, beta-cyfluthrin, beta-cypermethrin, bethoxazin,
 BHC, gamma-BHC, bialaphos, bifenazate, bifenox, bifenthrin, bilanafos, binapacryl,
 bioallethrin, bioethanomethrin, biopermethrin, bioresmethrin, biphenyl, bispyribac, bis-
 10 trifluron, bitertanol, bithionol, blasticidin-S, borax, Bordeaux mixture, BPPS, bromacil,
 bromchlophos, bromfenvinfos, bromobonil, bromobutide, bromocyclen, bromo-DDT,
 bromofenoxim, bromomethane, bromophos, bromophos-ethyl, bromopropylate, bro-
 moxynil, brompyrazon, bromuconazole, BRP, bufencarb, bupirimate, buprofezin, Bur-
 gundy mixture, butacarb, butachlor, butafenacil, butam, butamifos, butathiofos, bu-
 15 tenachlor, buthidazole, buthiobate, buthiuron, butocarboxim, butonate, butoxycarboxim,
 butralin, butroxydim, buturon, butylamine, butylate, butylchlorophos, cacodylic acid,
 cadusafos, cafenstrole, caffeine, calcium arsenate, calcium chlorate, calcium cyana-
 mide, calcium polysulfide, cambendichlor, camphechlor, captafol, captan, carbam, car-
 bamorph, carbanolate, carbaryl, carbasulam, carbathion, carbendazim, carbetamide,
 20 carbofuran, carbon disulfide, carbon tetrachloride, carbophenothion, carbophos, carbo-
 sulfan, carboxazole, carboxin, carfentrazone, carpropamid, cartap, carvone, CDAA,
 CDEA, CDEC, CEPC, cerenox, cevadilla, Cheshunt mixture, chinalphos, chinalphos-
 methyl, chinomethionat, chlobenthiazone, chlomethoxyfen, chlor-IPC, chloramben,
 chloraniformethan, chloranil, chloranocryl, chlorazifop, chlorazine, chlorbenside, chlor-
 25 bicyclen, chlorbromuron, chlorbufam, chlordan, chlordecone, chlordinform, chlo-
 rethoxyfos, chloreturon, chlorfenac, chlorfenapyr, chlorfenazole, chlorfenethol, chlor-
 fenidim, chlorfenizon, chlorfenprop, chlorfenson, chlorfensulphide, chlorfenvinfos,
 chlorfenvinfos-methyl, chlorfluazuron, chlorflurazole, chlorfluorecol, chlorfluoreol,
 chloridazon, chlorimuron, chlorinate, chlormephos, chlormethoxynil, chlornitrofen,
 30 chloroacetic acid, chlorobenzilate, chloroform, chloromebuform, chloromethiuron,
 chloroneb, chlorophos, chloropicrin, chloropon, chloropropylate, chlorothalonil, chloro-
 toluron, chloroxifenidim (= chloroxuron), chloroxynil, chlorphoxim, chlorprazophos,
 chlorprocarb, chlorpropham, chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, chlorquinox, chloresulfu-
 ron, chlorthal, chlorthiamid, chlorthiophos, chlortoluron, chlozolate, chromafenozide,
 35 cinerin I, cinerin II, cinmethylin, cinosulfuron, cisanilide, cismethrin, clethodim, cimba-
 zole, clodinate, clodinafop, cloethocarb, clofentazine, clofop, clomazone, clomeprop,
 cloprop, cloproxydim, clopyralid, cloransulam, closantel, clothianidin, clotrimazole,
 CMA, CMMP, CMP, CMU, copper acetate, copper acetoarsenite, copper arsenate,
 copper carbonate, basic, copper hydroxide, copper naphthenate, copper oleate, copper
 40 oxychloride, copper 8-quinolinolate, copper silicate, copper sulfate, copper sulfate, ba-
 sic, copper zinc chromate, coumaphos, coumithoate, 4-CPA, 4-CPB, CPMF, 4-CPP,
 CPFC, cresol (= cresylic acid), crotamiton, crotoxyfos, crufomate, cryolite, cufraneb,

- cumyluron, cuprobam, cuprous oxide, CVMP, cyanatryn, cyanazine, cyanofenphos, cyanophos, cyanthoate, cyazofamid, cyclafuramid, cyclethrin, cycloate, cycloheximide, cycloprothrin, cyclosulfamuron, cycloxydim, cyflufenamid, cycluron, cyfluthrin, beta-cyfluthrin, cyhalofop, cyhalothrin, gamma-cyhalothrin, lambda-cyhalothrin, cyhexatin,
- 5 cymoxanil, cypendazole, cypermethrin, alpha-cypermethrin, beta-cypermethrin, theta-cypermethrin, zeta-cypermethrin, cyperquat, cyphenothrin, cyprazine, cyprazole, cy-prex, cyproconazole, cyprodinil, cyprofuram, cypromid, cyromazine, cythioate, 2,4-D, 3,4-DA, daimuron, dalapon, dazomet, 2,4-DB, 3,4-DB, DBCP, DCB, DCIP, DCPA (USA), DCPA (Japan), DCU, DDD, DDPP, DDT, pp (pure)-DDT, DDVP, 2,4-DEB, de-
- 10 bacarb, decafentin, decarbofuran, dehydroacetic acid, deiquat, delachlor, delnav, del-tamethrin, demephion, demephion-O, demephion-S, demeton, demeton-methyl, deme-ton-O, demeton-O-methyl, demeton-S, demeton-S-methyl, demeton-S-methylsulphon (= demeton-S-methyl sulphone), DEP, 2,4-DEP, depalléthrine, derris, 2,4-DES, des-medipham, desmetryn (= desmetryne), diafenthion, dialifos, diallate, diamidafos,
- 15 dianat, diazinon, dibrom, 1,2-dibromoethane, dicamba, dicapthon, dichlobenil, di-chlofenthion, dichlofluanid, dichlone, dichloralurea, dichlorfenidim, dichlormate, o-dichlorobenzene, p-dichlorobenzene, 1,2-dichloroethane, dichloromethane, dichloro-phen, 1,2-dichloropropane, 1,3-dichloropropene, dichlorprop, dichlorprop-P, dichlorvos, dichlozoline, diclobutrazol, diclocymet, diclofop, diclomezine, dicloran, diclosulam, dico-
- 20 fol, dicresyl, dicrotophos, dicryl, dicyclanil, dieldrin, dienochlor, diethamquat, diethatyl, diethion, diethofencarb, diethyl pyrocarbonate, difenoconazole, difenopentén, difenoxuron, difenzoquat, diflubenzuron, diflufenican (= diflufenicanil), diflufenzopyr, diflumetorim, dilor, dimefox, dimefuron, dimehypo, dimepiperate, dimetan, dimeth-achlor, dimethametryn, dimethenamid, dimethenamid-P, dimethirimol, dimethoate, di-
- 25 methomorph, dimethrin, dimethylvinphos, dimetilan, dimexano, dimidazon, dimox-ystrobin, dimpylate, dinex, diniconazole, diniconazole-M, dinitramine, dinobuton, dino-cap, dinocap-4, dinocap-6, dinocton, dinofenate, dinopenton, dinoprop, dinosam, di-noseb, dinosulfon, dinotefuran, dinoterb, dinoterbon, diofenolan, dioxabenzofos, diox-acarb, dioxathion, diphenamid, diphenyl sulfone, diphenylamine, diphenylsulphide,
- 30 dipropetryn, dipterex, dipyrithione, diquat, disugran, disul, disulfiram, disulfoton, ditalim-fos, dithianon, dithicrofos, dithiométon, dithiopyr, diuron, dixanthogen, DMPA, DNOC, dodemorph, dodicin, dodine, dofenapyn, doguadine, doramectin (= 2,4-DP), 3,4-DP, DPC, drazoxolon, DSMA, d-trans-allothrin, dymron, EBEP, ecdysone (= ecdysterone), echlomezol, EDB, EDC, EDDP (= edifenphos), eglinazine, emamectin, EMPC, empen-thrin, endosulfan, endothal (= endothall), endothion, endrin, ephirsulfonate, EPN,
- 35 epofenonane, epoxiconazole, eprinomectin, epronaz, EPTC, erbon, esfenvalerate, ESP, esprocarb, etaconazole, etaphos, etam, ethaboxam, ethalfluralin, ethametsulfu-ron, ethidimuron, ethiofencarb, ethiolate, ethion, ethiprole, ethirimol, ethoate-methyl, ethofumesate, ethoprop (= ethoprophos), ethoxyfen, ethoxyquin, ethoxysulfuron, ethyl
- 40 pyrophosphate, ethylan (= ethyl-DDD), ethylene dibromide, ethylene dichloride, ethyl-ene oxide, ethyl formate, ethylmercury acetate, ethylmercury bromide, ethylmercury chloride, ethylmercury phosphate, etinofen, ETM, etnipromid, etobenzanid, etofenprox,

- etoxazole, etridiazole, etrimfos, EXD, famoxadone, famphur, fenac, fenamidone, fen-aminosulf, fenamiphos, fenapanil, fenarimol, fenasulam, fenazaflor, fenazaquin, fenbu-
conazole, fenbutatin oxide, fenchlorphos, fenethacarb, fenfluthrin, fenfuram, fen-
hexamid, fenidin, fenitropan, fenitrothion, fénizon, fenobucarb, fenolovo, fenoprop,
5 fenothiocab, fenoxacrim, fenoxanil, fenoxaprop, fenoxaprop-P, fenoxycarb, fempiclonil,
fempirithrin, fenpropathrin, fenpropidin, fenpropimorph, fenpyroximate, fenridazon, fen-
son, fensulfothion, fenteracol, fenthiaaprop, fenthion, fenthion-ethyl, fentiaprop, fentin,
fentrazamide, fentrifanil, fenuron, fenvalerate, ferbam, ferimzone, ferrous sulfate,
fipronil, flamprop, flamprop-M, flazasulfuron, fionicamid, florasulam, fluacrypyrim, fluazi-
10 fop, fluazifop-P, fluazinam, fluazolate, fluazuron, flubenzimine, flucarbazone, flu-
chloralin, flucofuron, flucycloxuron, flucythrinate, fludioxonil, fluenetil, flufenacet, flufen-
erim, flufenican, flufenoxuron, flufenprox, flufenpyr, flumethrin, flumetover, flumetsulam,
flumezin, flumiclorac, flumioxazin, flumipropyn, fluometuron, fluorbenside, fluoridamid,
fluorochloridone, fluorodifen, fluoroglycofen, fluoroimide, fluoromidine, fluoronitrofen,
15 fluothiuron, fluotrimazole, flupoxam, flupropacil, flupropanate, flupyrasulfuron, fluquin-
conazole, fluridone, fluorchloridone, fluromidine, fluoxypyr, flurtamone, flusilazole,
flusulfamide, fluthiacet, flutolanil, flutriafol, fluvalinate, tau-fluvalinate, folpel (= folpet),
fomesafen, fonofos, foramsulfuron, formaldehyde, formetanate, formothion, formparan-
ate, fosamine, fosetyl, fosmethilan, fospirate, fosthiazate, fosthietan, fthalide, fuberida-
20 zole, furalaxyl, furametpyr, furathiocab, furcarbanil, furconazole, furconazole-cis, fure-
thrin, furnecyclox, furopfanate, furyloxyfen, gamma-BHC, gamma-cyhalothrin,
gamma-HCH, glufosinate, glyodin, glyphosate, griseofulvin, guanocline (= guazatine),
halacrinat, halfenprox, halofenozide, halosafen, halosulfuron, haloxydine, haloxyfop,
HCA, HCH, gamma-HCH, HEOD, heptachlor, heptenophos, heterophos, hexachlor (=
25 hexachloran), hexachloroacetone, hexachlorobenzene, hexachlorobutadiene, hex-
aconazole, hexaflumuron, hexafluoramin, hexaflurate, hexazinone, hexylthiofos,
hexythiazox, HHDN, hydramethylinon, hydrogen cyanide, hydroprene, hydroxyisoxa-
zole, 8-hydroxyquinoline sulfate, hymexazol, hyquincarb, IBP, imazalil, imazametha-
benz, imazamox, imazapic, imazapyr, imazaquin, imazethapyr, imazosulfuron, imiben-
30 conazole, imidacloprid, iminoctadine, imiprothrin, indanofan, indoxacarb, iodobonil,
iodofenphos, iodosulfuron, ioxynil, ipazine, IPC, ipconazole, iprobenfos, iprodione,
iprovalicarb, iprymidam, IPSP, IPX, isamidofos, isazofos, isobenzan, isocarbamid, iso-
cil, isodrin, isofenphos, isomethiozin, isonoruron, isopolinate, isoprocarb, isoprocil, iso-
propalin, isoprothiolane, isoproturon, isothioate, isouron, isovaledione, isoxaben, isoxa-
35 chlortole, isoxaflutole, isoxapyrifop, isoxathion, isuron, ivermectin, jasmolin I, jasmolin
II, jodfenphos, juvenile, hormone I, juvenile, hormone II, juvenile, hormone III, karbuti-
late, kasugamycin, kelevan, kinoprene, kresoxim-methyl, lactofen, lambda-cyhalothrin,
lead arsenate, lenacil, leptophos, lime sulfur, d-limonene, lindane, linuron, lirimfos, lu-
fenuron, lythidathion, M-74, M-81, MAA, malathion, maldison, malonoben, MAMA,
40 mancopper, mancozeb, maneb, mazidox, MCC, MCPA, MCPA-thioethyl, MCPB, 2,4-
MCPB, mebenil, mecarbarn, mecarbinzid, mecarphon, mecoprop, mecoprop-P,
medinoterb, mefenacet, mefluidide, menazon, MEP, mepanipyrim, mephosfolan, me-

pronil, mercaptodimethur, mercaptophos, mercaptophos-teolovy, mercaptothion, mer-
 curic chloride, mercuric oxide, mercurous chloride, mesoprazine, mesosulfuron, meso-
 trione, mesulfen, mesulfenfos, mesulphen, metalaxyl, metalaxyl-M, metam, metami-
 tron, metaphos, metaxon, metazachlor, metazoxolon, metconazole, metflurazon, meth-
 5 abenzthiazuron, methacrifos, methalpropalin, metham, methamidophos, methasulfo-
 carb, methazole, methfuroxam, methibenzuron, methidathion, methiobencarb, methio-
 carb, methiuron, methocrotophos, métholcarb, methometon, methomyl, methoprene,
 methoprotryn, methoprotryne, methoxychlor, 2-methoxyethylmercury chloride, meth-
 oxyfenozide, methyl bromide, methylchloroform, methylldithiocarbamic acid, me-
 10 thyldymron, methylene chloride, methyl isothiocyanate, methyl-mercaptopphos, methyl-
 mercaptopphos oxide, methyl-mercaptopphos-teolovy, methylmercury benzoate, methyl-
 mercury dicyandiamide, methyl parathion, methyltriazothion, metiram, metobenzuron,
 metobromuron, metolachlor, S-metolachlor, metolcarb, metominostrobin, metosulam,
 metoxadiazone, metoxuron, metrafenone, metribuzin, metriphonate, metsulfovax,
 15 metsulfuron, mevinphos, mexacarbate, milbemectin, milneb, mipafox, MIPC, mirex,
 MNAF, molinate, monalide, monisouron, monochloroacetic acid, monocrotophos,
 monolinuron, monosulfiram, monuron, morfamquat, morphothion, MPMC, MSMA,
 MTMC, myclobutanil, myclozolin, nabam, naftalofos, naled, naphthalene, naphthalic
 anhydride, naphthalophos, naproanilide, napropamide, naptalam, natamycin, neburea,
 20 neburon, nendrin, nichlorfos, niclofen, niclosamide, nicobifen, nicosulfuron, nicotine,
 nifluridide, nikkomycins, NIP, nipyraclufen, nitanpyram, nithiazine, nitralin, nitrpyrin,
 nitrilcarb, nitrofen, nitrofluorfen, nitrostyrene, nitrothal-isopropyl, nobormide, norbor-
 mide, norea, norflurazon, noruron, novaluron, noviflumuron, NPA, nuarimol, OCH, oc-
 thillinone, o-dichlorobenzene, ofurace, omethoate, orbencarb, orthobencarb, ortho-
 25 dichlorobenzene, oryzalin, ovatron, ovex, oxadiargyl, oxadiazon, oxadixyl, oxamyl,
 oxapyrazon, oxasulfuron, oxaziclomefone, oxine-copper, oxine-Cu, oxpoconazole, oxy-
 carboxin, oxydemeton-methyl, oxydeprofos, oxydisulfoton, oxyfluorfen, oxythioquinox,
 PAC, pallétrine, PAP, para-dichlorobenzene, parafluron, paraquat, parathion, para-
 thion-methyl, Paris green, PCNB, PCP, p-dichlorobenzene, pebulate, pédinex, pefura-
 30 zoate, penconazole, pencycuron, pendimethalin, penfluron, peroxsulam, pentachloro-
 phenol, pentanochlor, pentoxazone, perfluidone, permethrin, pethoxamid, PHC, phé-
 nétacarbe, phenisopham, phenkapton, phenmedipham, phenmedipham-ethyl, pheno-
 benzuron, phenothiol, phenothrin, phenthoate, phenylmercuriurea, phenylmercury ace-
 35 tate, phenylmercury chloride, phenylmercury nitrate, phenylmercury salicylate, 2-
 phenylphenol, phorate, phosalone, phosdiphen, phosfolan, phosmet, phosnichlor,
 phosphamide, phosphamidon, phosphine, phosphocarb, phoxim, phoxim-methyl,
 phthalide, phthalophos, phthalthrin, picloram, picolinsfen, picoxystrobin, piperophos,
 pirimetaphos, pirimicarb, pirimiphos-ethyl, pirimiphos-methyl, PMA, PMP, polycar-
 40 bamate, polychlorcamphene, polyethoxyquinoline, polyoxins, polyoxorim, potassium
 arsenite, potassium cyanate, potassium polysulfide, potassium thiocyanate, prallethrin,
 precocene I, precocene II, precocene III, pretilachlor, primidophos, primisulfuron, pro-
 benazole, prochloraz, proclonol, procyzazine, procymidone, prodiamine, profenofos,

- profluazol, profluralin, profoxydim, proglinazine, promacyl, promecarb, prometon, prometryn, prometryne, pronamide, propachlor, propafos, propamocarb, propanil, propaphos, propaquizafop, propargite, propazine, propetamphos, propham, propiconazole, propineb, propisochlor, propoxur, propoxycarbazone, propyzamide, prosulfalin, prosulfocarb, prosulfuron, prothidathion, prothiocarb, prothiofos, prothoate, protrifentbuta, proxan, prymidophos, prynachlor, pydanon, pyracarbolid, pyraclofos, pyracilonil, pyraclostrobin, pyraflufen, pyrazolate, pyrazolynate, pyrazon, pyrazophos, pyrazosulfuron, pyrazoxyfen, pyresmethrin, pyrethrin I, pyrethrin II, pyrethrins, pyribenzoxim, pyributicarb, pyriclor, pyridaben, pyridafol, pyridaphenthion, pyridate, pyridinitril, pyrifenox, pyrifthalid, pyrimetaphos, pyrimethanil, pyrimicarbe, pyrimidifen, pyrimitate, pyriminobac, pyrimiphos-éthyl, pyrimiphos-méthyl, pyriproxyfen, pyrithiobac, pyroquilon, pyroxychlor, pyroxyfur, quassia, quinacetol, quinalphos, quinalphos-méthyl, quinazamid, quinclorac, quinconazole, quinmerac, quinodamine, quinomethionate, quinonamid, quinothion, quinoxyfen, quintiofos, quintozone, quizalofop, quizalofop-P, rabenzazole, rafoxanide, reglone, rasmethrin, rhodethanil, rimsulfuron, rodéthanil, ronnel, rotenone, ryania, sabadilla, salicylanilide, schradan, sebuthylazine, secbumeton, selamectin, sesone, sethoxym, sevin, siduron, silafluofen, silthiofam, silvex, simazine, simeconazole, simeton, simetryn, simetryne, SMA, sodium arsenite, sodium chlorate, sodium fluoride, sodium hexafluorosilicate, sodium orthophenylphenoxide, sodium pentachlorophenate, sodium pentachlorophenoxide, sodium o-phenylphenoxide, sodium polysulfide, sodium silicofluoride, disodium tetraborate, sodium thiocyanate, solan, sophamide, spinosad, spirodiclofen, spiroxamine, stirofos, streptomycin, sulcofuron, sulcotrione, sulfallate, sulfentrazone, sulfram, sulfluramid, sulfometuron, sulfosulfuron, sulfotep, sulfotepp, sulfur, sulfuric acid, sulfuryl fluoride, sulglycapin, sulprofos, sultropen, swep, 2,4,5-T, taufluvalinate, tazimcarb, 2,4,5-TB, 2,3,6-TBA, TBTO, TBZ, TCA, TCBA, TCMTB, TCNB, TDE, tebuconazole, tebufenozide, tebufenpyrad, tebupirimfos, tebutam, tebuthiuron, tecloftalam, tecnazene, tecoram, tedion, teflubenzuron, tefluthrin, temephos, TEPP, tepraloxydim, terallethrin, terbacil, terbucarb, terbuchlor, terbufos, terbumeton, terbuthylazine, terbutol, terbutryn, terbutryne, terraclor, tetrachloroethane, tetrachlorvinphos, tetraconazole, tetradifon, tetradisul, tetrafluron, tetramethrin, tetranactin, tetrasul, thenylchlor, theta-cypermethrin, thiabendazole, thiacloprid, thiadiazine, thiadifluor, thiamethoxam, thiameturon, thiazafuron, thiazone, thiazopyr, thicofos, thicyofen, thidiazimin, thidiazuron, thifensulfuron, thifluzamide, thiobencarb, thiocarboxime, thiochlorfenphim, thiochlorphenphime, thiocyclam, thiodan, thiodicarb, thiofanocarb, thiofanox, thiomersal, thiometon, thionazin, thiophanate, thiophanate-éthyl, thiophanate-méthyl, thiophos, thioquinox, thiosultap, thiram, thiuram, thuringiensin, tiabendazole, tiocarbazil, tioclorim, tioxyimid, TMTD, tolclofos-méthyl, tolylfuanid, tolfenpyrad, tolylmercury acetate, toxaphene, 2,4,5-TP, 2,3,3-TPA, TPN, tralkoxydim, tralomethrin, d-transallethrin, transfluthrin, transpermethrin, tri-allate, triadimefon, triadimenol, triallate, triamiphos, triarathene, triarimol, triasulfuron, triazamate, triazbutil, triaziflam, triazophos, triazothion, triazoxide, tribenuron, tributyltin oxide, tricamba, trichlamide, trichlorfon, trichlormetaphos-3, trichloronat, trichloronate, trichlorphon, triclopyr, tricyclazole,

tricyclohexyltin hydroxide, tridemorph, tridiphane, trietazine, trifenofos, trifloxystrobin, trifloxysulfuron, triflumizole, triflumuron, trifluralin, triflusulfuron, trifop, trifopsime, triforine, trimeturon, triphenyltin, triprene, tripropindan, tritac, triticonazole, tritosulfuron, uniconazole, uniconazole-P, validamycin, vamidothion, vanilprole, vernolate, vinctozolin, XMC, xylachlor, xyleneols, xylycarb, zarilamid, zeta-cypermethrin, zinc naphthenate, zineb, zolaprofos, zoxamide trichlorophenate, 1,2-dichloropropane, 1,3-dichloropropene, 2-methoxyethylmercury chloride, 2-phenylphenol, 2,3,3-TPA, 2,3,6-TBA, 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DEB, 2,4-DEP, 2,4-DP, 2,4-MCPB, 2,4,5-T, 2,4,5-TB, 2,4,5-TP, 3,4-DA, 3,4-DB, 3,4-DP, 4-CPA, 4-CPB, 4-CPP, 8-hydroxyquinoline sulfate.

10

Particularly preferred plant protection active compounds are fungicides, such as, for example:

- acylalanines, such as benalaxyl, metalaxyl, ofurace or oxadixyl,
- amine derivatives, such as aldimorph, dodine, dodemorph, fenpropimorph, fenpropidin, guazatine, lminoctadine, spiroxamine or tridemorph,
- anilinopyrimidines, such as pyrimethanil, mepanipyrim or cyprodinil,
- antibiotics, such as cycloheximide, griseofulvin, kasugamycin, natamycin, polyoxin or streptomycin,
- azoles, such as bitertanol, bromoconazole, cyproconazole, difenoconazole, diniconazole, epoxiconazole, fenbuconazole, fluquinconazole, flusilazole, hexaconazole, imazalil, metconazole, myclobutanil, penconazole, propiconazole, prochloraz, prothioconazole, tebuconazole, triadimefon, triadimenol, triflumizole or triticonazole,
- dicarboximides, such as iprodione, myclozolin, procymidone or vinclozolin,
- dithiocarbamates, such as ferbam, nabam, maneb, mancozeb, metam, metiram, propineb, polycarbamate, thiram, ziram or zineb,
- heterocyclic compounds, such as anilazine, benomyl, boscalid, carbendazim, carboxin, oxycarboxin, cyazofamid, dazomet, dithianon, famoxadone, fenamidone, fenarimol, fuberidazole, flutolanil, furametpyr, isoprothiolane, mepronil, nuarimol, probenazole, proquinazid, pyrifenoxy, pyroquilon, quinoxifen, silthiofam, thiabendazole, thifluzamide, thiophanate-methyl, tiadinil, tricyclazole or triforine,
- copper fungicides, such as Bordeaux mixture, copper acetate, copper oxychloride or basic copper sulfate,
- nitrophenyl derivatives, such as binapacryl, dinocap, dinobuton or nitrothalisopropyl,
- phenylpyrroles, such as fenpiclonil or fludioxonil,
- sulfur,
- other fungicides, such as acibenzolar-S-methyl, benthiavalicarb, carpropamid, chlorothalonil, cyflufenamid, cymoxanil, dazomet, diclomezine, diclocymet, diethofencarb, edifenphos, ethaboxam, fenhexamid, fentin acetate, fenoxanil, ferimzone, fluazinam, fosetyl, fosetyl-aluminum, iprovalicarb, hexachlorobenzene,

metrafenone, pencycuron, propamocarb, phthalide, tolclofos-methyl, quintozone or zoxamide,

- sulfenic acid derivatives, such as captafol, captan, dichlofluanid, folpet or tolyfluanid,
- 5 • cinnamamides and analogous compounds, such as dimethomorph, flumetover or flumorph.

Very particularly preferred are the strobilurins, such as azoxystrobin, dimoxystrobin, fluoxastrobin, kresoxim-methyl, metominostrobin, orysastrobin, picoxystrobin, pyraclostrobin or trifloxystrobin, in particular pyraclostrobin.

10

In the formulations according to the invention, several plant protection active compounds – also of a different indication – can be present simultaneously.

- 15 A preferred plant protection formulation comprises, as component a), at least one plant protection active compound selected from the class of the fungicides.

Particularly preferred are active compound formulations in which the at least one active compound is selected from the group of the strobilurins; pyraclostrobin is particularly preferred.

20

Furthermore, particular preference is given to active compound formulations comprising, as active compound, mixtures of pyraclostrobin with additional plant protection active compounds.

25 Such mixing partners are

- acylalanines, such as benalaxyl, metalaxyl, ofurace or oxadixyl,
- amine derivatives, such as aldimorph, dodine, dodemorph, fenpropimorph, fenpropidin, guazatine, iminoctadine, spiroxamine or tridemorph,
- anilinopyrimidines, such as pyrimethanil, mepanipyrim or cyprodinil,
- 30 • antibiotics, such as cycloheximide, griseofulvin, kasugamycin, natamycin, polyoxin or streptomycin,
- azoles, such as bitertanol, bromoconazole, cyproconazole, difenoconazole, diniconazole, epoxiconazole, fenbuconazole, fluquinconazole, flusilazole, hexaconazole, imazalil, metconazole, myclobutanil, penconazole, propiconazole, prochloraz,
- 35 • prothioconazole, tebuconazole, triadimefon, triadimenol, triflumizole or triticonazole,
- dicarboximides, such as iprodione, myclozolin, procymidone or vinclozolin,
- dithiocarbamates, such as ferbam, nabam, maneb, mancozeb, metam, metiram, propineb, polycarbamate, thiram, ziram or zineb,
- heterocyclic compounds, such as anilazine, benomyl, boscalid, carbendazim, carboxin, oxycarboxin, cyazofamid, dazomet, dithianon, famoxadone, fenamidone,
- 40 • fenarimol, fuberidazole, flutolanil, furametpyr, isoprothiolane, mepronil, nuarimol,

- probenazole, proquinazid, pyrifenox, pyroquilon, quinoxyfen, silthiofam, thiabendazole, thifluzamide, thiophanate-methyl, tiadinil, tricyclazole or triforine,
- copper fungicides, such as Bordeaux mixture, copper acetate, copper oxychloride or basic copper sulfate,
- 5 • nitrophenyl derivatives, such as binapacryl, dinocap, dinobuton or nitrothal-isopropyl,
- phenylpyrroles, such as fenpiclonil or fludioxonil,
 - sulfur,
 - other fungicides, such as acibenzolar-S-methyl, benthiavalicarb, carpropamid,
- 10 chlorothalonil, cyflufenamid, cymoxanil, dazomet, diclomezine, diclocymet, diethofencarb, edifenphos, ethaboxam, fenhexamid, fentin acetate, fenoxanil, ferimzone, fluazinam, fosetyl, fosetyl-aluminum, iprovalicarb, hexachlorobenzene, metrafenone, pencycuron, propamocarb, phthalide, tolclofos-methyl, quintozone or zoxamide,
- 15 • sulfenic acid derivatives, such as captan, captan, dichlofluanid, folpet or tolylfluanid,
- cinnamamides and analogous compounds, such as dimethomorph, flumetover or flumorph.
- 20 Preferred mixing partners are metalaxyl, dodemorph, fenpropimorph, fenpropidin, guazatine, spiroxamine, tridemorph, pyrimethanil, cyprodinil, bitertanol, bromoconazole, cyproconazole, difenoconazole, diniconazole, epoxiconazole, fenbuconazole, fluquinconazole, flusilazole, hexaconazole, imazalil, metconazole, myclobutanil, penconazole, propiconazole, prochloraz, prothioconazole, tebuconazole, triadimefon, triadimenol, triflumizole, triticonazole, iprodione, vinclozolin, maneb, mancozeb, metiram,
- 25 thiram, boscalid, carbendazim, carboxin, oxycarboxin, cyazofamid, dithianon, famoxadone, fenamidone, fenarimol, flutolanil, quinoxyfen, thiophanate-methyl, triforine, dinocap, nitrothal-isopropyl, phenylpyrroles, such as fenpiclonil or fludioxonil, acibenzolar-S-methyl, benthiavalicarb, carpropamid, chlorothalonil, cyflufenamid, cymoxanil,
- 30 fenhexamid, fentin acetate, fenoxanil, fluazinam, fosetyl, fosetyl-aluminum, iprovalicarb, metrafenone, zoxamide, captan, folpet, dimethomorph, azoxystrobin, dimoxystrobin, fluoxastrobin, kresoxim-methyl, metominostrobin, orysastrobin, picoxystrobin or trifloxystrobin.
- 35 Particularly preferred mixing partners are metalaxyl, fenpropimorph, fenpropidin, guazatine, spiroxamine, pyrimethanil, cyprodinil, cyproconazole, difenoconazole, epoxiconazole, fenbuconazole, fluquinconazole, flusilazole, hexaconazole, metconazole, myclobutanil, propiconazole, prochloraz, prothioconazole, tebuconazole, triticonazole, iprodione, vinclozolin, boscalid, carbendazim, carboxin, oxycarboxin, cyazofamid, dithianon, quinoxyfen, thiophanate-methyl, dinocap, nitrothal-isopropyl, fenpiclonil or
- 40 fludioxonil, benthiavalicarb, carpropamid, fenhexamid, fenoxanil, fluazinam, iprovalicarb, metrafenone, zoxamide, dimethomorph, azoxystrobin, dimoxystrobin, fluoxa-

strobil, kresoxim-methyl, metominostrobin, orysastrobin, picoxystrobin or trifloxystrobin.

5 Very particularly preferred mixing partners are fenpropimorph, cyproconazole, difenconazole, epoxiconazole, fenbuconazole, fluquinconazole, flusilazole, hexaconazole, metconazole, myclobutanil, propiconazole, prochloraz, prothioconazole, tebuconazole, triticonazole, boscalid, dithianon, quinoxifen, thiophanate-methyl, dinocap, fenpiclonil or fludioxonil, benthiavalicarb, carpropamid, fenhexamid, fenoxanil, fluazinam, iprovalicarb, metrafenone, zoxamide, dimethomorph, azoxystrobin, dimoxystrobin, fluoxastrobin,
10 strobil, kresoxim-methyl, metominostrobin, orysastrobin, picoxystrobin or trifloxystrobin.

The active compound formulations according to the invention can comprise different amounts and types of additives, such as, for example, solvents.

15 Thus, solvents can be used, for example, for the preparation of the random radical polymers and of the active compound formulations according to the invention. In an additional embodiment of the invention, the active compound formulations according to the invention can also be present in the form of a fluid solution. Suitable solvents are alcohols, such as, e.g., methanol, ethanol or isopropanol, dipolar aprotic solvents, such
20 as, e.g., DMF, DMSO or NMP, or aromatic, aliphatic, halogenated or nonhalogenated hydrocarbons, such as, e.g., hexane, chlorobenzene, toluene or benzene. Depending on the kind of formulation desired, the solvents can, however, also be removed to the greatest possible extent.

25 Removed to the greatest possible extent means that the proportion of the solvent remaining in the formulation to the total weight of the formulation is less than 10, preferably less than 2 and in particular less than 0.5 percent by weight.

The invention accordingly also relates to active compound formulations in a dried and solid form, i.e. a form freed to the greatest possible extent from the solvent.

30 The solid active compound formulations can exist in different macroscopic forms. Mention may be made, as examples of macroscopic forms, of spray-dried powder, ground product, granules or film.

35 The random radical copolymers present in the active compound formulation according to the invention are suitable for dispersing in aqueous systems, in the form of nanoparticulate dispersions, the active compound(s) present in the active compound formulation according to the invention. Such nanoparticulate dispersions comprise at least one continuous phase, which is an aqueous system in the present invention, and at least one dispersed phase. The nanoparticulate dispersions can comprise additional additives.

40

For this reason, the present invention likewise relates to aqueous dispersions comprising the active compound formulations according to the invention, an aqueous system and if appropriate additional additives.

Such additives are dispersants, thickeners, antifoam agents, bactericides and anti-freeze agents.

Aqueous system is understood as meaning pure water or water comprising a buffer system or salts or additional additives, such as, for example, water-miscible solvents or mixtures thereof.

The pH of the aqueous system generally ranges from 2 to 13, preferably from 3 to 12, particularly preferably from 4 to 10.

The invention also relates to processes for the preparation of aqueous dispersions comprising the active compound formulations according to the invention and optionally additional additives, wherein the active compound formulations according to the invention are brought into contact with an aqueous system and conventionally dispersed.

An important property of the dispersions according to the invention is the mean particle size, determined by quasielastic light scattering, of the dispersed particles, which is, according to the invention, less than 1 micrometer, preferably less than 500 nanometers, particularly preferably less than 100 nanometers. In this connection, particle size is understood as meaning the particle diameter determined by means of quasielastic light scattering. The method of quasielastic light scattering by means of fiber optics is known from the state of the art, for example from *H. Auweter, D. Horn, J. Colloid Interf. Sci., 105 (1985), 399*, *D. Lilge, D. Horn, Colloid Polym. Sci., 269 (1991), 704*, or *H. Wiese, D. Horn, J. Chem. Phys., 94 (1991), 6429*.

Anionic and nonionic surfactants are used as dispersants.

Anionic surfactants are alkylarylsulfonates, phenylsulfonates, alkyl sulfates, alkylsulfonates, alkyl ether sulfates, alkylaryl ether sulfates, alkyl polyglycol ether phosphates, polyarylphenyl ether phosphates, alkyl sulfosuccinates, olefin sulfonates, paraffin sulfonates, petroleum sulfonates, taurides, sarcosides, fatty acids, alkylnaphthalenesulfonic acids, naphthalenesulfonic acids, lignosulfonic acids, condensation products of sulfonated naphthalenes with formaldehyde or with formaldehyde and phenol and if appropriate urea, and condensation products from phenolsulfonic acid, formaldehyde and urea, lignin sulfite waste liquors and lignosulfonates, inclusive of their alkali metal, alkaline earth metal, ammonium and amine salts, alkyl phosphates and polycarboxylates, such as, e.g., polyacrylates, maleic anhydride/olefin copolymers (e.g., Sokalan® CP9, BASF).

Nonionic surfactants, are, for example, alkylphenol alkoxyates, alcohol alkoxyates, fatty amine alkoxyates, polyoxyethylene glycerol fatty acid esters, castor oil alkoxyates, fatty acid alkoxyates, fatty acid amide alkoxyates, fatty acid polydiethanolamides, lanolin ethoxyates, fatty acid polyglycol esters, isotridecyl alcohol, fatty acid

amides, methylcellulose, fatty acid esters, silicone oils, alkylpolyglycosides, glycerol fatty acid esters, polyethylene glycol, polypropylene glycol, polyethylene glycol-/polypropylene glycol block copolymers, polyethylene glycol alkyl ethers, polypropylene glycol alkyl ethers, polyethylene glycol/polypropylene glycol ether block copolymers and their mixtures.

Preferred nonionic surfactants are polyethylene glycol/polypropylene glycol block copolymers, polyethylene glycol alkyl ethers, polypropylene glycol alkyl ethers, polyethylene glycol/polypropylene glycol ether block copolymers and their mixtures.

If appropriate, surfactants are used as additives in the dispersion according to the invention comprising the active compound formulation and an aqueous system. Suitable surfactants are anionic surfactants and nonionic surfactants; mixtures of both are preferred.

The viscosity-modifying additives (thickeners) suitable for the dispersions according to the invention are compounds which confer a pseudoplastic flow behavior on the formulation, i.e. high viscosity at rest and low viscosity in the agitated state. Mention may be made, in this connection, for example, of polysaccharides or organic layered minerals, such as Xanthan Gum® (Kelzan® from Kelco), Rhodopol® 23 (Rhône-Poulenc) or Veegum® (R.T. Vanderbilt), or Attaclay® (Engelhardt), Xanthan Gum® preferably being used.

Silicone emulsions (such as, e.g., Silicone® SRE, Wacker, or Rhodorsil® from Rhodia), long-chain alcohols, fatty acids, fluoroorganic compounds and their mixtures, for example, come into consideration as antifoam agents suitable for the dispersions according to the invention.

Bactericides can be added to stabilize the dispersions according to the invention. Suitable bactericides are, for example, Proxel® from ICI or Acticide® RS from Thor Chemie and Kathon® MK from Röhm & Haas.

Suitable antifreeze agents are, e.g., ethylene glycol, propylene glycerol or glycerol.

If appropriate, the dispersions according to the invention can, to regulate the pH, comprise 1-5% by weight of buffer based on the total amount of the formulation prepared, the amount and type of the buffer used depending on the chemical properties of the active compound or compounds. Examples of buffers are alkali metal salts of weak inorganic or organic acids; such as, e.g., phosphoric acid, boric acid, acetic acid, propionic acid, citric acid, fumaric acid, tartaric acid, oxalic acid and succinic acid.

The invention furthermore relates to processes for the preparation of the active compound formulations according to the invention, which comprise dissolving the at least

one active compound and the at least one random radical copolymer, separately from one another, in identical or different organic solvents which are preferably miscible with one another and mixing the solutions thus obtained with one another and optionally adding additives

5 or

preparing a combined solution, by presenting the at least one active compound dissolved in an organic solvent and adding the at least one random radical copolymer and optionally additional additives and dissolving,
and

10 subsequently removing the solvent or solvents in a conventional way to the greatest possible extent.

Conventional processes for removing solvents are, for example, spray drying, evaporation under reduced pressure, freeze drying, or evaporation at atmospheric pressure
15 and, if appropriate, increased temperature. The processes suitable for drying furthermore include lyophilization or drying in a fluidized bed dryer. The active compound formulations according to the invention are accordingly obtained in a dried form.

If the copolymer necessary for the synthesis is already present in a solvent, this solution is preferably enlisted in the mixing with the active compound or active compound solution.
20

In a first step, separate solutions of the at least one random radical copolymer and of the at least one active compound in identical or in different solvents are accordingly
25 mixed with one another and additional additives are optionally added. The preparation of a solution of the polymer does not apply if the synthesis of the polymer is carried out in a solvent and this solution is suitable for use in the process for the preparation of the formulation according to the invention.

In this second step, the solvent(s) is/are removed by suitable processes in a conventional way to the greatest possible extent.
30

The invention furthermore relates to processes for the preparation of the active compound formulation according to the invention, which comprise forming an aqueous solution of the at least one random radical copolymer (component b)), dissolving the at
35 least one active compound (component a)) in one or more water-miscible organic solvents, mixing the solutions of the components a) and b) with one another, optionally adding additional additives, obtaining the active compound formulation in dispersed form by introduction of shear forces and subsequently removing the solvents in a conventional way to the greatest possible extent.

40

Water-miscible means in this connection that the organic solvents are miscible with water without phase separation to at least 10% by weight, preferably to 15% by weight, particularly preferably to 20% by weight.

- 5 Should an aqueous solution of the copolymer necessary for this synthesis already exist, this aqueous solution is preferably enlisted in the mixing with the active compound solution.

- 10 In a first step, the random radical copolymer(s) and if appropriate additional additives are dissolved in an aqueous system, if such an aqueous solution is not already directly obtained from the step of the polymer synthesis. In addition, the active compound or compounds is/are dissolved in a water-miscible solvent, if appropriate with addition of additional additives.

The two solutions are then mixed with one another.

- 15 Provision of energy is advantageous for the preservation of fine particles on mixing the aqueous and organic phases, such as, for example, the application of shear forces, by high-frequency and high-amplitude shaking or high-frequency stirring, turbine agitation, or by use of a mixing chamber.

- 20 The mixing can be carried out in a continuous or batchwise fashion. Continuous mixing is preferred.

The dispersion obtained in this way can be freed from the solvents in a conventional way as explained above.

- 25 Suitable solvents for carrying out the processes for the preparation of a active compound formulation according to the invention are C₁-C₈-alkyl alcohols, such as methanol, ethanol, propanol, isopropanol, 1-butanol, 2-butanol or tert-butanol, esters, ketones, such as acetone, methyl ethyl ketone, methyl isopropyl ketone or methyl isobutyl ketone, acetals, ethers, cyclic ethers, such as tetrahydrofuran, aliphatic carboxylic acids, such as formic acid, acetic acid or propionic acid, N-substituted or N,N-
- 30 disubstituted carboxamides, such as acetamide, carboxylates, such as, for example, acetates and lactones, such as, for example, butyrolactone, dimethylformamide (DMF) and dimethylpropionamide, aliphatic and aromatic chlorinated hydrocarbons, such as methylene chloride, chloroform, 1,2-dichloroethane or chlorobenzene, N-lactams, and
- 35 mixtures of the abovementioned solvents.

- Preferred solvents are methanol, ethanol, isopropanol, dimethylformamide, N-methylpyrrolidone, methylene chloride, chloroform, 1,2-dichloroethane, chlorobenzene, acetone, methyl ethyl ketone, methyl isopropyl ketone, methyl isobutyl ketone, tetrahydrofuran, and mixtures of the abovementioned solvents.
- 40

Particularly preferred solvents are methanol, ethanol, isopropanol, dimethylformamide and tetrahydrofuran.

- 5 Appropriate solids contents of the solutions lie in the concentration range from 0.5 to 30 percent by weight (% by weight), preferably between 1 and 20% by weight.

The active compound formulations according to the invention exist, after removal of the solvent(s), in a dried state.

- 10 Naturally, the active compound formulations according to the invention can also exist in the form of suspoemulsions or emulsifiable concentrates with the use of conventional additives and methods known to a person skilled in the art.

- 15 The active compound formulations can according to the invention comprise additives. Such suitable additives are known to a person skilled in the art. They can be inert auxiliaries, such as oils of different origins (mineral oils, coal-tar oils, animal and plant oils), aliphatic and aromatic hydrocarbons, such as alkylated naphthalenes, alcohols, such as methanol, ethanol, butanol or cyclohexanol, ketones, such as cyclohexanone, polar solvents and amines, such as N-methylpyrrolidone.

Preferred additives are stabilizers and plasticizers.

- 20 Suitable stabilizers can be low-molecular weight components, such as, for example, mono- and diglycerides, esters of the monoglycerides, alkylglucosides, lecithin, fatty acid derivatives of urea and urethanes.

Suitable plasticizers are sucrose, glucose, lactose, fructose, sorbitol, mannitol or glycerol.

- 25 The invention additionally relates to active compound formulations comprising pyraclostrobin, wherein the average particle diameter, determined by quasilelastic light scattering, is less than 1 micrometer, preferably less than 300 nanometers and particularly preferably less than 100 nanometers.

- 30 The following examples illustrate the invention without, however, thereby limiting it:

Example 1:

- 35 2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid-co-phenoxyethyl acrylate-co-n-butyl acrylate (weight ratio 17/33/50)

- 40 13.6 g of phenoxyethyl acrylate, 26.4 g of n-butyl acrylate, 40 g of 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid and 2.4 g of Wako V60 (azobisisobutyronitrile) were dissolved in 712 g of dimethylformamide (DMF). The vessel was exposed to nitrogen gas and heated to 95°C. After stirring for 4 hours, 0.8 g of Wako V60 in 7.2 g of DMF was added and the mixture was stirred for a further 2 hours.

Example 2:

2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid-co-n-butyl acrylate
(weight ratio 50/50)

5

40 g of n-butyl acrylate, 40 g of 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid and 2.4 g of Wako V60 (azobisisobutyronitrile) were dissolved in 712 g of DMF. The vessel was exposed to nitrogen gas and heated to 95°C. After stirring for 4 hours, 0.8 g of Wako V60 in 7.2 g of DMF was added and the mixture was stirred for a further 2 hours.

10 Example 3:

Particle sizes of nanoparticulate dispersions of active compound formulations with different polymers and different polymer/active compound ratios determined using quasi-elastic light scattering.

15 Measurements were carried out after 2 hours and after 24 hours.

AMPS: 2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid
PEA: Phenoxyethyl acrylate
n-BA n-Butyl acrylate

20

The proportions by weight of the monomers used are indicated, for example, by the numerical sequence 50/17/33, so that AMPS/PEA/n-BA 50/17/33 is to be read as a polymer formed from the monomers 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid, phenoxyethyl acrylate and n-butyl acrylate in the weight ratio 50 to 17 to 33.

25

Table 1:

Polymer	Active compound	Polymer:Active compound weight ratio	Particle size, 2 hours after preparation of the dispersion (nm)	Particle size, 24 hours after preparation of the dispersion (nm)
AMPS/PEA/n-BA 50/17/33	Pyraclostrobin	1:1	191.9	180.7
AMPS/PEA/n-BA 50/17/33	Pyraclostrobin	0.5:1	125.8	136.3
AMPS/PEA/n-BA 50/17/33	Pyraclostrobin	0.25:1	124.3	146.6

25

AMPS/n-BA 50/50	Pyraclostrubin	1:1	150.3	141.7
AMPS/n-BA 50/50	Pyraclostrubin	0.5:1	98.7	105.1
AMPS/n-BA 50/50	Pyraclostrubin	0.25:1	124.1	130.4

Example 4:

Molar weights of the random radical copolymers

5 The molar weights of the polymers were determined using size exclusion chromatography. Poly(methyl methacrylate) calibrated test pieces were used as calibration system.

Table 2:

Polymer	Number-average M _n	Weight-average M _w	M _w /M _n
AMPS/PEA/n-BA 50/17/33	5100	22 500	4.4
AMPS/n-BA 50/50	4800	20 000	4.2

10

Example 5:

15 Fungicidal effect of different formulations according to the invention of pyraclostrobin according to the concentration of active compound applied. The character of the damage was determined on wheats of the Kanzler variety which had been infected beforehand with a fungus of the species *Puccinia recondita*.

20 The "Active compound formulation" column shows the qualitative and quantitative composition of the respective random radical copolymer present with the active compound in the formulation. The weight ratio of polymer to active compound was 2 to 1 for all formulations.

The "Concentration" column gives the concentration at which the active compound formulation was applied.

25 The "Rating" column gives, on a scale from 0 to 100, the fungal infection remaining after the treatment, the figure 100 denoting completely infected. The stated value is a mean value of three individual values.

AMPS: 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid

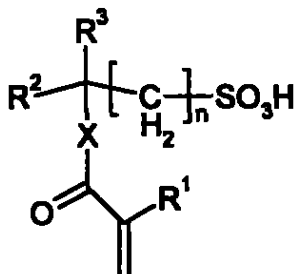
MA, EA, BA, PEA: methyl, ethyl, butyl, phenoxyethyl acrylate

Table 3:

Active compound formulation	Concentration [ppm]	Rating (mean value of measurements)
AMPS/PEA/MA 33/17/50 + Pyraclostrubin	4	0
	2	4
	1	22
	0.5	60
	0.25	67
AMPS/PEA/EA 33/50/17 + Pyraclostrubin	4	1
	2	6
	1	17
	0.5	50
	0.25	80
AMPS/PEA 50/50 + Pyraclostrubin	4	1
	2	3
	1	27
	0.5	67
	0.25	77
AMPS/PEA/BA 50/17/33 + Pyraclostrubin	4	6
	2	18
	1	37
	0.5	70
	0.25	80
AMPS/BA 50/50 + Pyraclostrubin	4	0
	2	8
	1	33
	0.5	35
	0.25	73

We claim:

1. An active compound formulation comprising
 - a) at least one active compound
 - b) at least one random radical copolymer formed from the monomers i), ii) and optionally additional monomers, in which
 - i) is at least one olefinically unsaturated sulfonic acid of the formula I

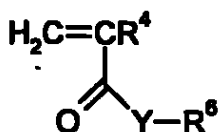


I

- in which
- | | |
|---------------------------------|---|
| n | is 0 to 10 |
| X | is O or NR ⁵ |
| R ¹ | is hydrogen or methyl |
| R ² , R ³ | are, independently of one another, hydrogen or C ₁ -C ₈ -alkyl |
| R ⁵ | is hydrogen, alkyl, aryl, alkylaryl, arylalkyl, alkoxyalkyl, aryloxyalkyl, alkoxyaryl, hydroxyalkyl, (di)alkylaminoalkyl, (di)alkylaminoaryl, (di)arylaminomethyl, alkylarylaminoalkyl, or alkylarylaminoaryl, it being possible for the aryl radicals to be substituted, |

or salts thereof or mixtures of acid and salts, and

- ii) is at least one olefinically unsaturated monomer of the formula II



II

- in which
- | | |
|---------------------------------|---|
| Y | is O or NR ⁵ , |
| R ⁴ | is hydrogen or methyl, |
| R ⁵ , R ⁶ | are hydrogen, alkyl, aryl, alkylaryl, arylalkyl, alkoxyalkyl, aryloxyalkyl, alkoxyaryl, hydroxyalkyl, (di)alkylaminoalkyl, (di)alkylaminoaryl, (di)arylaminomethyl, alkylarylaminoalkyl |

29

or alkylarylaminioaryl, it being possible for the aryl radicals to be substituted,

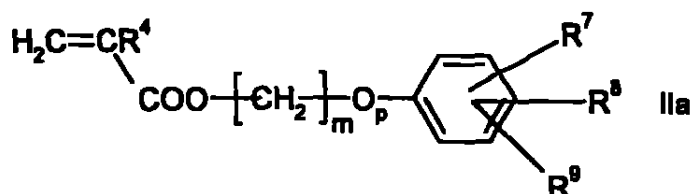
and

5 c) optionally additional additives.

2. The active compound formulation according to claim 1, wherein the at least one random radical copolymer is formed from

10 i) at least one olefinically unsaturated sulfonic acid of the formula I according to claim 1 or salts thereof or mixtures of acid and salts,

ii) at least one (meth)acrylate of the formula IIa



15

in which

m is 0 to 4

p is 0 or 1

R⁴ is hydrogen or methyl

20

R⁷, R⁸, R⁹ are hydrogen, C₁-C₈-alkyl, halogen, hydroxyl or C₁-C₈-alkoxy, it being possible for alkyl and alkoxy to be halosubstituted,

and

25 iii) optionally additional olefinically unsaturated monomers of the formula IIb

25



in which

Y is O or NR⁵,

R¹⁰ is hydrogen or methyl,

30

R⁴, R⁶ are hydrogen, alkyl, aryl, alkylaryl, arylalkyl, alkoxyalkyl, aryloxyalkyl, alkoxyaryl, hydroxyalkyl, (di)alkylaminoalkyl, (di)alkylaminoaryl, (di)arylaminioalkyl, alkylarylaminioalkyl or alkylarylaminioaryl, it being possible for the aryl radicals to be substituted.

30

3. The active compound formulation according to claim 1 or 2, with phenoxyethyl acrylate as monomer ii).
4. The active compound formulation according to claims 1 to 3, wherein the monomer i) is 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid or a salt thereof or a mixture of acid and salt thereof.
5. The active compound formulation according to claim 1 or 4, wherein at least one olefinically unsaturated monomer ii) corresponds to the formula IIb,



in which R^6 is hydrogen, alkyl, aryl, alkylaryl, arylalkyl, alkoxyalkyl, aryloxyalkyl, alkoxyaryl, hydroxyalkyl, (di)alkylaminoalkyl, (di)alkylaminoaryl, (di)arylaminoalkyl, alkylarylaminoalkyl or alkylarylaminoaryl, it being possible for the aryl radicals to be substituted.

6. The active compound formulation according to claims 1 to 4, wherein the at least one random radical copolymer is formed from
- 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid or salts thereof or a mixture of acid and salt thereof
 - phenoxyethyl acrylate
 - at least one olefinically unsaturated monomer of the formula IIc



in which Y is O
 R^{10} is hydrogen or methyl,
 R^6, R^6 are hydrogen, alkyl, aryl, alkylaryl, arylalkyl, alkoxyalkyl, aryloxyalkyl, alkoxyaryl, hydroxyalkyl, (di)alkylaminoalkyl, (di)alkylaminoaryl, (di)arylaminoalkyl, alkylarylaminoalkyl or alkylarylaminoaryl, it being possible for the aryl radicals to be substituted.

7. The active compound formulation according to claims 1 to 5, wherein the at least one random radical copolymer is formed from

- i) 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid or salts thereof or a mixture of acid and salt, and
- ii) phenoxyethyl acrylate.

- 5 8. The active compound formulation according to claims 1 to 7, wherein the proportion of the sulfonic acid or of a salt or of a mixture of acid and salt in the total weight of the copolymer is 10 to 90 percent by weight.
- 10 9. The active compound formulation according to claims 1 to 8, wherein the proportion of the sulfonic acid or of a salt thereof or of a mixture of acid and salt in the total weight of the copolymer is 30 to 70 percent by weight.
- 15 10. The active compound formulation according to claims 1 to 9, wherein the ratio of the proportion by weight of component a) to the proportion by weight of component b) ranges from 1:10 to 10:1.
- 20 11. The active compound formulation according to claims 1 to 10, wherein the ratio of the proportion by weight of component a) to the proportion by weight of component b) ranges from 1:4 to 4:1.
- 25 12. The active compound formulation according to claims 1 to 11, wherein the ratio of the proportion by weight of component a) to the proportion by weight of component b) ranges from 1:2 to 2:1.
- 30 13. The active compound formulation according to claims 1 to 12, wherein component a) is a plant protection active compound.
- 35 14. The active compound formulation according to claim 13, wherein the at least one active compound is chosen from the group of the fungicides.
- 40 15. The active compound formulation according to claim 14, wherein the at least one active compound is chosen from the group of the strobilurins.
16. The active compound formulation according to claim 15, wherein the at least one active compound is pyraclostrobin.
17. The active compound formulation according to claims 1 to 16, in solid form.
18. The active compound formulation according to claims 1 to 16, in the form of a fluid solution comprising, if appropriate, additional additives.

19. The active compound formulation according to claims 1 to 16, in the form of an aqueous dispersion comprising, if appropriate, additional additives.
- 5 20. The active compound formulation according to claim 19, wherein the average particle diameter, determined by quasielastic light scattering, is less than 1 micrometer.
- 10 21. The active compound formulation according to claim 19 or 20, wherein the average particle diameter, determined by quasielastic light scattering, is less than 300 nanometers.
- 15 22. The active compound formulation according to claims 19 to 21, wherein the average particle diameter, determined by quasielastic light scattering, is less than 100 nanometers.
- 20 23. A process for the preparation of aqueous dispersions, which comprises bringing the active compound formulation according to claims 1 to 18, if appropriate with addition of one or more additives, into contact with an aqueous system and conventionally dispersing.
- 25 24. A process for the preparation of an active compound formulation according to claims 1 to 18, which comprises dissolving the components a) and b) and if appropriate c), and optionally additional additives, separately from one another, in identical or different organic solvents and mixing the solutions with one another or
preparing a combined solution of the components a) and b) and if appropriate c), and optionally additional additives, by presenting one of the components dissolved in an organic solvent, adding the additional components and dissolving, and optionally subsequently removing the solvent in a conventional way to the
30 greatest possible extent.
- 35 25. A process for the preparation of an active compound formulation according to claims 1 to 18, which comprises forming an aqueous solution of the component b), and optionally additional additives, dissolving the components a) and, if appropriate, c), and optionally additional additives, in one or more water-miscible organic solvents, mixing the solutions of the components with one another and obtaining the active compound formulation in dispersed form by introduction of energy, and optionally subsequently removing the solvents in the conventional way to the greatest possible extent.
- 40 26. A process for combating animal pests or harmful fungi, which comprises treating the pests or harmful fungi, their habitat or the plants, surfaces, materials or

spaces to be kept free therefrom with an effective amount of a formulation according to claims 13 to 21.

5 27. A process for combating undesirable vegetation, which comprises treating the undesirable plants and/or their habitat with a herbicidally effective amount of a formulation according to claims 13 to 21.

10 28. An active compound formulation comprising pyraclostrobin, wherein the average particle diameter, determined by quasielastic light scattering, is less than 1 micrometer, preferably less than 300 nanometers and particularly preferably less than 100 nanometers.

Nanoparticulate active substance formulations**Abstract**

- 5 The invention relates to nanoparticulate formulations comprising at least one active compound or compound with a special effect and at least one random radical copolymer. The copolymers are formed from monomers carrying sulfonic acid groups and additional olefinically unsaturated compounds.
- 10 The formulations are dispersible as nanoparticles in an aqueous medium. The invention includes, in addition, processes for the preparation of the solid and liquid formulations, and their use.

Formulaciones de principio activo nanoparticulares

Descripción

- 5 El objeto de la presente invención son formulaciones de principio activo, que además de por lo menos un principio activo contienen por lo menos un copolímero radical estadístico, que como componentes monómeros contiene por lo menos un ácido sulfónico olefinicamente insaturado i o un sal del mismo o una mezcla de ácido y sal, por lo menos un (met)acrilato o una (met)acrilamida ii sustituidos por alquilo, arilo, 10 alquilarilo, arilalquilo, ariloxialquilo, alcoxiarilo o hidroxialquilo y, opcionalmente, otros aditivos.

- La invención se refiere, además, a un procedimiento para la preparación de las formulaciones de principio activo, a dispersiones, que se preparan por redispersión de 15 estas formulaciones de principio activo en sistemas acuoso, así como al uso de estas formulaciones de principio activo.

- Numerosos principios activos se ofrecen, en caso ideal, en forma de sistemas acuosos. Naturalmente, esto dificulta una aplicación efectiva de principios activos no 20 solubles o tan solo poco solubles en agua, puesto que la disponibilidad biológica y con ello la actividad biológica son reducidas. Numerosos principios activos, sobre todo, en el sector agrícola y farmacéutico son de naturaleza hidrófoba, por lo que están sujetos a los mencionados problemas de aplicación.

Es sabido, que la solubilidad, dispersabilidad y disponibilidad biológica de partículas de principio activo puede ser incrementada aumentando la superficie de partícula, a saber, reduciendo el tamaño de las partículas dada la misma cantidad total. Por ejemplo, la penetración de membranas biológicas es más fácil cuando se tienen

5 partículas más pequeñas.

Esto significa al mismo tiempo, que las cantidades de principio activo son más altas cuando este se usa en forma de partículas más grandes, que las cantidades que se necesitan cuando el principio activo se usa en forma de partículas de un tamaño de un micrómetro o menos, para alcanzar el mismo efecto.

10

Para estabilizar sistemas de nanopartículas se suelen usar sustancias tensioactivas, que inhiben el crecimiento cristalino y la aglomeración. Típicos estabilizantes son los tensioactivos de bajo peso molecular u oligómeros, que resultan en la formación de micelios. Frecuentemente, resulta desventajoso el bajo contenido en principio activo

15 de tales micelios.

Pero también auxiliares de más alto peso molecular, tales como coloides, polímeros anfífilos y espesantes permiten estabilizar partículas de principio activo de pequeñas dimensiones.

Mientras que los coloides protectores antes mencionados estabilizan a las partículas

20 frente a la aglomeración porque cubren la superficie y producen una interacción electrostática repulsiva y/o estérica entre las partículas, los espesantes estabilizan cinéticamente, reduciendo la difusión y con ello el grado de colisión entre las partículas.

La WO 97/13503 divulga un método para la preparación de nanopartículas, en el que se reúnen un agente y una matriz en forma de solución y luego se convierten en una etapa de secado por pulverización en un polvo compuesto nanoparticular, que puede ser redispersado en un medio acuoso. Tales nanopartículas generadas son más pequeñas que 5000 nm, muy preferentemente, más pequeñas que 250 nm. Como posibles aplicaciones se mencionan, además de medios terapéuticos y diagnósticos, también pesticidas.

Como materiales para la matriz se mencionan carbohidratos, proteínas, sales inorgánicas, resinas o lípidos, mencionándose como resinas: gelatina, almidón, polivinilpirrolidona, arabinogalactano, alcohol polivinílico, ácido poliacrílico, polietileno, polimetacrilato, poliamida, poli-(etileno-co-acetato de vinilo) y goma laca, como carbohidratos, las celulosas.

Para la redispersión es necesario agregar otros componentes, tales como estabilizantes y surfactantes.

15

La EP-A 0 275 796 divulga un procedimiento para la preparación de sistemas dispersables coloidalmente por formación de nanopartículas esféricas. El procedimiento comprende disolver un primer componente A en un disolvente o una mezcla de disolventes, agregándose, opcionalmente, sustancias tensioactivas, y proveer un segundo disolvente o mezcla de disolventes, donde el segundo disolvente o la segunda mezcla de disolventes no disuelve al componente A. Aquí se agregan al segundo disolvente o mezcla de disolventes, opcionalmente, sustancias tensioactivas y el segundo disolvente/mezcla de disolventes es miscible con el disolvente/mezcla de disolventes del componente A en cualquier relación. Cuando se mezcla la solución del componente con el segundo disolvente/mezcla de disolventes en una cámara de

mezcla con control de la entremezcla y del tiempo de permanencia (micronización) se forman nanopartículas, que son más pequeñas 500 nm. Como posibles componentes A se mencionan polímeros, grasas, ésteres de ácido graso, sustancias biológicamente degradables, pigmentos, lubricantes o colorantes.

5

La WO 98/16105 divulga productos fitosanitarios sólidos, que se componen, substancialmente de uno o varios principios activos fitosanitarios predominantemente amorfos, en sí sólidos, con una solubilidad en agua de por debajo de 500 mg/l a 25°C y una capa de envoltura que recubre los principios activos. El producto se prepara,

10 mezclando una formulación líquida del principio activo fitosanitario con una formulación líquida de un material de envoltura y secando el principio activo así envuelto.

Disolventes preferidos son los solventes no volátiles, miscibles con agua. Las nanopartículas secadas pueden ser redispersadas en un medio acuoso, las partículas tienen un tamaño de 0,1 a 0,8 micrómetros. Como materiales de envoltura son

15 apropiados los coloides polímeros tensioactivos o activos en las superficies límites o compuestos oligómeros, anfífilos o mezclas de los mismos. Preferentemente, se usan biopolímeros y biopolímeros modificados. Además, son apropiados los polímeros sintéticos aniónicos y neutros, tales como alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona y ácido poliacrílico.

20

La WO 03/039249 se refiere a una formulación sólida de principio activo a partir de un producto fitosanitario y un copolímero radical estadístico, que contiene por lo menos un monómero hidrófilo y un monómero hidrófobo como unidades copolimerizadas y, opcionalmente, otros aditivos. En la dispersión acuosa descrita se encuentran por lo

25 menos 50% de la partículas dispersadas en un estado amorfo según rayos X. Como

monómeros hidrófilos se usan compuestos procatiónicos que contienen nitrógeno, tales como piridinas sustituidas por vinilo o (met)acrilamidas sustituidas por aminoalquilo.

- 5 La EP-A 0 875 143 divulga composiciones de pesticida con 0,01 a 40 % en peso de componente polímero, donde por lo menos uno de los componentes es un polímero, que reduce la cristalización del principio activo pesticida en la composición.

Los polímeros pueden ser de carácter lipófilo o también de carácter lipófilo e hidrófilo.

El carácter hidrófilo viene determinado por unidades monómeras, que son

- 10 seleccionadas entre los ésteres alquílicos sustituidos, tioésteres alquílicos y mono- o dialquilamidas de monómeros monoetilénicamente insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico y ácido itacónico, ésteres vinílicos sustituidos de carboxilatos con 1 a 4 átomos de carbono, ésteres cíclicos, amidas y heterociclos y aminas sustituidas por vinilo.

- 15 El carácter lipófilo es conferido a los polímeros mediante monómeros etilénicamente insaturados, tales como ésteres alquílicos de larga cadena, alquilaminadas mono o disustituidas del ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico o ácido itacónico, por α -olefinas o éster de alcohol vinílico, haluros de vinilo, vinilnitrilos y carboxilatos de vinilo.

20

La WO 02/082900 describe suspensiones acuosas de nanopartículas. Las

nanopartículas se componen de un compuesto anfífilo con por lo menos una unidad hidrófoba y por lo menos una unidad hidrófila y por lo menos 50 por ciento en peso de una sustancia agroquímica orgánica no soluble en agua por 100 partes del compuesto

- 25 anfífilo. Como mediadores de fases se divulgan copolímeros anfífilos de dos bloques.

- La DE-A 10151392 describe formulaciones de principio activo pulverulentos, que constan de un principio activo biológico, un dispersante, alcohol polivinílico, así como, en caso dado, aditivos. Aquí se suspende el principio activo y el dispersante en una fase acuosa y se calienta hasta quedar fundidos, formándose una emulsión. Esta
- 5 emulsión es homogeneizada con un dispersador de chorro y luego enfriada rápidamente hasta que la fusión se solidifique. La dispersión finamente particulada se mezcla, luego, con una solución acuosa de alcohol polivinílico, formándose una película de alcohol polivinílico que envuelve a las partículas dispersadas.
- 10 La EP-A 0875 142 divulga dispersiones de productos fitosanitarios en aceites agrícolas y un método para la preparación de estas dispersiones. El tamaño de las partículas dispersadas de los principios activos oscila de entre 0,5 y 10 micrómetros. Los polímeros, que se usan para la dispersión de los principios activos constan en hasta un 2,5 a 35 % en peso de monómeros polares. Como monómeros polares se usan
- 15 monómeros, que llevan grupos hidroxilo, ácido carboxílico y nitrógeno. Monómeros preferidos son los (met)acrilatos de larga cadena y como monómero polar se usa dimetilaminopropilmetacrilamida (DMAPMA).

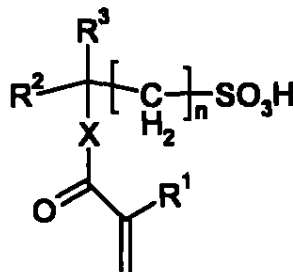
- La presente invención tiene por objeto proveer nuevas posibilidades para la
- 20 formulación de principios activos, especialmente para la nanodispersión de principios activos en sí poco solubles en agua en un medio acuoso.

La presente invención se refiere a formulaciones de principio activo, que contienen

a. por lo menos un principio activo,

- b. por lo menos un copolímero radical estadístico, que contiene como monómeros:

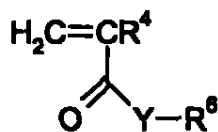
por lo menos un ácido sulfónico olefinicamente insaturado de la fórmula I



5

donde X es oxígeno o NR⁵, R¹ es hidrógeno o metilo, n puede adoptar un valor de 0 a 10 y R² y R³ significan, el uno independientemente del otro, C₁- a C₈-alquilo, R⁵ significa hidrógeno, alquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, alcoxdalquilo, ariloxialquilo, alcoxdarilo, hidroxialquilo, (di)alquilaminoalquilo, (di)alquilaminoarilo,

- 10 (di)arilaminoalquilo, alquilarilaminoalquilo, alquilarilaminoarilo, pudiendo los radicales arilo estar sustituidos, y pudiendo el ácido sulfónico olefinico no saturado estar presente en forma de ácido o sal o como mezcla de ácido y sal, por lo menos un monómero olefinicamente insaturado de la fórmula II



15

donde Y significa oxígeno o NR⁵, R⁴ es hidrógeno o metilo, R⁵ y R⁶ significan, el uno independientemente del otro, hidrógeno, alquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, alcoxdalquilo, ariloxialquilo, alcoxdarilo, hidroxialquilo, (di)alquilaminoalquilo, (di)alquilaminoarilo, (di)arilaminoalquilo, alquilarilaminoalquilo, alquilarilaminoarilo,

- 20 opcionalmente, otros monómeros, así como

c. en caso dado, otros aditivos.

Sales del ácido sulfónico de la fórmula I son, preferentemente, sales alcalinas o amónicas.

5

Radicales alquilo apropiados por si solos o en las combinaciones mencionadas son los radicales alquilo C₁ a C₂₀. Sean mencionados, especialmente: C₁- a C₈-alquilo, tales como metilo, etilo, propilo, 1-metiletilo, butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetiletilo, pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, hexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo y 1-etil-2-metilpropilo, ciclohexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, decilo, isodecilo, undecilo, laurilo, tridecilo, miristilo, pentadecilo, cetilo, heptadecilo, estearilo.

20

Bajo radicales arilo se entienden radicales hidrocarburo aromáticos mono o polinucleares, opcionalmente sustituidos. Ejemplos son: fenilo, naftilo o fenilo sustituido por halógeno, como p.ej. flúor o cloro.

25

Alcoxi representa un radical alquilo, que está ligado por medio de un átomo de oxígeno (-O-) con el esqueleto.

Arloxi es un radical arilo, que está ligado por medio de un átomo de oxígeno (-O-) con el esqueleto.

- Como otros monómeros apropiados pueden estar contenidos, por ejemplo, monómeros vinílicos aromáticos, tales como estireno y derivados de estireno, p.ej. α -metilestireno, viniltolueno, orto-, meta- y para-metilestireno, etilvinilbenceno, vinilnaftaleno, vinilxileno, así como los correspondientes monómeros vinílicos
- 5 aromáticos halogenados, monómeros vinílicos aromáticos que llevan grupos nitro, alcoxi, haloalquil, carbalcoxi, carboxi, amino y alquilamino, α -olefinas, tales como eteno, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, isobuteno, (C_{10} - C_{20}) alquil- α -olefinas de cadenas largas, dienos, tales como butadieno e isopreno, ésteres de alcohol vinílico, como p.ej. acetato de vinilo, haluros de vinilo, tales como cloruro de vinilo,
- 10 bromuro de vinilo, fluoruro de vinilo cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilideno, bromuro de vinilideno, vinilnitrilo, vinilcarboxilatos, 1-vinilamidas, tales como 1-vinilpirrolidona, 1-vinilpiperidona, 1-vinilcaprolactama, 1-vinilformamida, 1-vinilacetamida ó 1-metil-1-vinilacetamida, N-vinilimidazol, ésteres alquílicos de C_1 a C_{24} y alquilamidas C_1 a C_{24} mono y disustituidas y no sustituidas de monómeros
- 15 monoolefinicamente insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico y ácido itacónico, ácido vinilsulfónico, anhídridos, como p.ej. anhídrido maleico, aldehídos no saturados, tal como acroleína, éteres no saturados tales como éter 1,4-ciclohexandimetanoldivinílico, éter 1,4-
- ciclohexandimetanolmonovinílico, éter butanodioldivinílico, éter butanodiolmonovinílico,
- 20 éter ciclohexilvinílico, éter dietilenglicoldivinílico, éter etilenglicolmonovinílico, éter etilvinílico, éter metilvinílico, éter n-butil-vinílico, éter octadecilvinílico, éter trietilenglicolvinilmetílico, éter vinilisobutílico, éter vinil-(2-etilhexílico), éter vinilpropílico, éter vinilisopropílico, éter vinildodecílico, éter vinil-terc.-butílico, éter hexadioldivinílico, éter hexadiolmonovinílico, éter dietileneglicolmonovinílico, éter dietilaminoetilvinílico,
- 25 éter politetrahidrofuran-290-divinílico, éter tetraetilenglicoldivinílico, éter

etilenglicolbutilvinílico, éter etilenglicoldivinílico, éter trietilenglicoldivinílico, éter trimetilolpropantrivinílico, éter aminopropil-vinílico.

Bajo un polímero "radical" se entiende un polímero preparado por polimerización

5 iniciada por radicales libres.

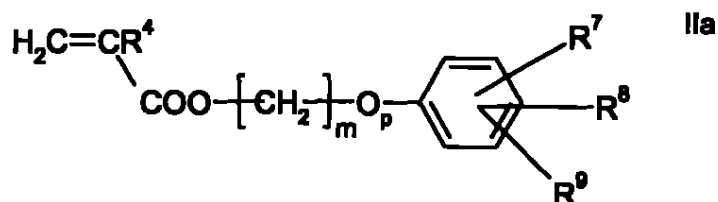
Bajo un copolímero "estadístico" se entiende un copolímero, en el que la secuencia de monómeros es determinada por los parámetros de copolimerización de los monómeros. Lo mismo vale para copolímeros que constan de más de dos tipos de monómeros.

10 Este tipo de polímeros también se denominan copolímeros "random".

Los ácidos sulfónicos de la fórmula I pueden estar presentes en forma de ácido o sal o como mezcla de ácido y de sal. Representativo para estas formas se usa el término "ácido sulfónico".

15 Sales de los ácido sulfónico son sales de metales, especialmente sales de metales alcalinos, tales como sales de litio, sales de sodio o sales de potasio o sales de amonio.

En un forma de realización preferida de la invención, el copolímero radical estadístico
20 contiene como monómeros por lo menos un ácido sulfónico olefinicamente insaturado de la fórmula I, por lo menos un (met)acrilato de la fórmula IIa



- donde m adopta los valores enteros de 0 a 4 y p los valores enteros de 0 ó 1, R⁴ es hidrógeno o metilo y R⁷, R⁸ y R⁹ significan, el uno independientemente del otro, hidrógeno, C₁ a C₆-alquilo, halógeno, hidroxil, C₁ a C₆-alcoxi, pudiendo alquilo y alcoxi estar sustituidos por halógeno, así como, opcionalmente, otros monómeros olefinicos
- 5 de la fórmula IIb



- donde Y significa O o NR⁶, R¹⁰ es hidrógeno o metilo, R⁵, R⁶ significan hidrógeno, alquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, alcoxialquilo, ariloxialquilo, alcoxiarilo, hidroxialquilo,
- 10 (di)alquilaminoalquilo, (di)alquilaminoarilo, (di)arilaminoalquilo, alquilarilaminoalquilo, alquilarilaminoarilo, pudiendo los radicales arilo estar sustituidos.
- Alcoxi representa aquí un radical alquilo, como los arriba mencionados, que está ligado por medio de un átomo de oxígeno con el esqueleto. Ariloxi representa un radical arilo, que está ligado por medio de un átomo de oxígeno (-O-) con el esqueleto.
- 15 Bajo radicales arilo se entienden radicales hidrocarburo aromáticos mono o polinucleares, en caso dado, sustituidos. Como ejemplos sean mencionados: fenilo, naftilo o fenilo sustituido por halógeno, tal como flúor o cloro. Ariloxi representa un radical arilo como los arriba mencionados, que está ligados por medio de un átomo de oxígeno con el esqueleto.
- 20 Por ejemplo, alquilarilo puede ser tolilo, arilalquilo puede ser bencilo, alcoxialquilo puede ser etoxietilo, ariloxialquilo puede ser fenoxietilo, alcoxiarilo puede ser metoxifenilo, hidroxialquilo puede ser hidroxietilo, (di)alquilaminoalquilo puede ser dimetilaminopropilo.

En una forma de realización especialmente preferida, el copolímero radical estadístico según la invención consta de por lo menos un ácido sulfónico olefinicamente insaturado de la fórmula I y acrilato de fenoxi-C₁-C₈-alquilo, como por ejemplo, acrilato de fenoxietilo.

5

En otra forma de realización preferida, el copolímero radical estadístico está compuesto de monómeros de la fórmula I arriba indicada, especialmente, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico y por lo menos un monómero olefinicamente insaturado de la fórmula II

10



donde Y significa oxígeno o NR⁵, R⁴ es hidrógeno o metilo, R⁵, R⁶ representan hidrógeno, alquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, alcoxialquilo, ariloxialquilo, alcoxilarilo, hidroxialquilo, (di)alquilaminoalquilo, (di)alquilaminoarilo, (di)arilaminoalquilo,

15 alquilarilaminoalquilo, alquilarilaminoarilo, teniendo alquilo y arilo los significados arriba indicados, así como, opcionalmente, otros monómeros.

En otra forma de realización especialmente preferida, el copolímero radical estadístico contiene como monómeros ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico y por lo menos un monómero olefinicamente insaturado de la fórmula II, donde Y es oxígeno, R⁴ es hidrógeno y R⁵ es hidrógeno o alquilo.

20

Por lo que el copolímero radical estadístico contiene en esta forma de realización especialmente preferida como monómeros, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propansulfónico y por lo menos un éster del ácido acrílico.

- Tales ésteres del ácido acrílico son, por ejemplo: acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-metilpropilo, acrilato de terc.-butilo, acrilato de hexilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de n-octilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de decilo, acrilato de isodecilo, acrilato de undecilo, acrilato de laurilo, acrilato de tridecilo, acrilato de miristilo, acrilato de pentadecilo, acrilato de cetilo, acrilato de heptadecilo, acrilato de estearilo.

10

En una forma de realización sumamente preferida, el copolímero radical estadístico contiene como monómeros: ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, acrilato de fenoxietilo y por lo menos un éster del ácido acrílico.

- 15 En otra forma de realización sumamente preferida, el copolímero radical estadístico esta compuesto de monómeros de ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico y acrilato de fenoxietilo.

- Las masas molares M_w y M_n y la no uniformidad de los polímeros son determinados por cromatografía de exclusión de tamaños. Como material de contraste se pueden
20 usar los equipos de contraste comerciales de PMMA.

- Según la invención, el porcentaje del por lo menos ácidos sulfónico olefinicamente insaturado en la masa total del por lo menos un copolímero radical estadístico asciende a 10 a 90, preferentemente, 20 a 80 y muy preferentemente, a 30 a 70 por
25 ciento en peso.

Los copolímeros radicales estadísticos según la invención se sintetizan, preferentemente, de manera usual por polimerización iniciada por radicales libres. Pero también se pueden usar otros procedimientos, por ejemplo, procedimientos controlados de polimerización iniciada por radicales. La polimerización se realiza en presencia de los monómeros y uno o varios iniciadores y puede ser efectuada con o sin disolvente, en emulsión o en suspensión.

La polimerización puede ser realizada en forma discontinua, semicontinua o continua.

- 10 Los tiempos de reacción oscilan, generalmente, de entre 1 y 12 horas.
- El margen de temperatura, dentro del cual se pueden realizar las reacciones asciende, generalmente, de 20 a 200°C, preferentemente, de 40 a 120°C.
- Como iniciador para la polimerización iniciada por radicales se pueden usar las sustancias formadoras de radicales usuales. Preferentemente, se selecciona un
- 15 iniciador del grupo de los compuestos azo, de los compuestos peroxídicos o de los compuestos hidroperoxídicos. Ejemplos son: peróxido de acetilo, peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, isobutirato de terc-butilo, peróxido de caproilo, hidroperoxido de cumol, azobisisobutironitrilo ó 2,2-azobis(2-metilbutan)nitrilo. Se prefiere, especialmente, el azobisisobutironitrilo (AIBN).
- 20 La polimerización iniciada por radicales se realiza, preferentemente, en solución.
- Disolventes apropiados son: agua, alcoholes, tales como metanol, etanol, isopropanol, disolventes apróticos dipolares, tales como DMF, DMSO o NMP, hidrocarburos aromáticos, alifáticos, halogenados o no halogenados, tales como hexano, clorobenceno, tolueno o benceno. Disolventes preferidos son: isopropanol, metanol,
- 25 tolueno, DMF, NMP, DMSO y hexano, sobre todo, DMF.

Según la invención, la relación ponderal de el/los principio(s) activo(s) a el/los copolímero(s) radical(es) estadístico(s) varía de 1:10 hasta 10:1, preferentemente, de 1:4 hasta 4:1, muy preferentemente, de 1:2 hasta 2:1.

- 5 Como principios activos en el sentido de la presente invención entran en consideración, preferentemente, los principios activos poco solubles en agua, tales como compuestos activos biológicos o farmacéuticos, pero también sustancias de efecto poco solubles en agua, tales como colorantes, odorantes, aromas y los ingredientes activos y sustancias de efecto usados en la cosmética. Poco soluble en
- 10 agua significa una solubilidad en agua de por debajo de 1000 mg/l, preferentemente, de por debajo de 100 mg/l, cada vez con a una temperatura 20°C.

En las formulaciones de la invención pueden estar presentes simultáneamente varios de tales principios activos.

15

La invención se refiere, preferentemente, a formulaciones de principios activos fitosanitarios, la preparación de dispersiones de tales formulaciones de principios activos fitosanitarios y a productos y procedimientos para combatir plagas y el crecimiento de plantas indeseadas con las formulaciones de principio activo

20 fitosanitario.

Como principios activos fitosanitarios sean mencionados los fungicidas, bactericidas, insecticidas, acaricidas, nematocidas, moluscocidas, herbicidas y reguladores del crecimiento de plantas.

25

Principios activos fitosanitarios preferidos son los herbicidas, acaricidas, insecticidas, nematocidas y fungicidas mencionados bajo:

http://www.hcirss.demon.co.uk/Index_cn_frame.html (Index of common names). Como ejemplos sean mencionados los siguientes herbicidas, acaricidas, insecticidas,

5 nematocidas y fungicidas:

- Abamectin, acephate, acequinocyl, acetamiprid, acethion, acetochlor, acetoprole, acifluorfen, adonifen, ACN, acrinathrin, acrolein, acrylonitrile, acypetacs, alachlor, alanap, alanycarb, aldicarb, aldimorph, aldoxycarb, aldrin, allethrin, d-trans-allethrin,
- 10 allidochlor, allosamidin, alloxidim, allyl alcohol, allyxycarb, alorac, alpha-cypermethrin, ametrudione, ametryn, ametryne, amibuzin, amicarbazone, amidithion, amidoflumet, amidosulfuron, aminocarb, aminotriazole, amiprofos-methyl, amiton, amitraz, amitrole, ammonium sulfamate, ampropylfos, AMS, anabasine, anilazine, anilofos, anisuron, aprocarb, arsenous oxide, asulam, athidathion, atraton, atrazine, aureofungin,
- 15 avermectin B1, azaconazole, azadirachtin, azafenidin, azamethiphos, azidithion, azimsulfuron, azinphosethyl, azinphosmethyl, aziprotryn, azithiram, azobenzene, azocyclotin, azothoate, azoxystrobin, barban (= barbanate), barium hexafluorosilicate, barium polysulfide, barium silicofluoride, barthrin, BCPC, beflubutamid, benalaxyl, benazolin, bendiocarb, bendioxide, benefin (= benfluralin), benfuracarb, benfuresate,
- 20 benodanil, benomyl, benoxafos, benquinox, bensulfuron, bensulide, bensultap, bentaluron, bentazon, benthocarb, benzadox, benzalkonium chloride, benzamacril, benzamizole, benzamorf, benzene hexachloride, benzfendizone, benzipram, benzobicyclon, benzoepin, benzofenap, benzofluor, benzohydroxamic acid, benzomate benzoximate (= benzoylprop), benzthiazuron, benzyl benzoate, beta-cyfluthrin, beta-
- 25 cypermethrin, bethoxazin, BHC, gamma-BHC, bialaphos, bifenazate, bifenox,

bifenthrin, bilanafos, binapacryl, bioallethrin, bioethanomethrin, biopernemethrin,
 bioresmethrin, biphenyl, blspyribac, bistrifluron, bitertanol, bithionol, blastludin-S,
 borax, Bordeaux mixture, BPPS, bromacil, bromchlophos, bromfenvinfos, bromobonil,
 bromobutide, bromocyclen, bromo-DDT, bromofenoxim, bromomethane, bromophos,
 5 bromophos-ethyl, bromopropylate, bromoxynil, brompyrazon, bromuconazole, BRP,
 bufencarb, bupirimate, buprofezin, Burgundy mixture, butacarb, butachlor, butafenacil,
 butam, butamifos, butathiofos, butenachlor, buthidazole, buthiobate, buthluron,
 butocarboxim, butonate, butoxycarboxim, butralin, butroxydim, buturon, butylamine,
 butylate, butylchlorophos, cacodylic acid, cadusafos, cafenstrole, caffeine, calcium
 10 arsenate, calcium chlorate, calcium cyanamide, calcium polysulfide, cambendichlor,
 camphechlor, captafol, captan, carbam, carbamorph, carbanolate, carbaryl,
 carbasulam, carbathion, carbendazim, carbetamide, carbofuran, carbon disulfide,
 carbon tetrachloride, carbophenothion, carbophos, carbosulfan, carboxazole, carboxin,
 carfentrazone, carpropamid, cartap, carvone, CDAA, CDEA, CDEC, CEPC, cerenox,
 15 cevadilla, Cheshunt mixture, chinalphos, chinalphos-methyl, chinomethionat,
 chlobenthiazole, chlormethoxyfen, chlor-IPC, chloramben, chloraniformethan, chloranil,
 chloranocryl, chlorazifop, chlorazine, chlorbenside, chlorbicyclen, chlorbromuron,
 chlorbufam, chlordane, chlordecone, chlordimeform, chlorethoxyfos, chloreturon,
 chlorfenac, chlorfenapyr, chlorfenazole, chlorfenethol, chlorfenldim, chlorfénizon,
 20 chlorfenprop, chlorfenson, chlorfensulphide, chlorfenvinphos, chlorfenvinphos-methyl,
 chlorfluazuron, chlorflurazole, chlorfluorecol, chlorflurenol, chloridazon, chlorimuron,
 chlorinate, chlormephos, chlormethoxynil, chlornitrofen, chloroacetic acid,
 chlorobenzilate, chloroform, chloromebuform, chloromethiuron, chloroneb, chlorophos,
 chloropicrin, chloropon, chloropropylate, chlorothalonil, chlorotoluron, chloroxifenidim
 25 (= chloroxuron), chloroxynil, chlorphoxim, chlorprazophos, chlorprocarb, chlorpropham,

- chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, chlorquinox, chlorsulfuron, chlorthal, chlorthiamid,
 chlorthiophos, chlortoluron, chlozolinate, chromafenozide, clnerin I, clnerin II,
 cinmethylin, cinosulfuron, cisanilide, cismethrin, clethodim, climbazole, clodinate,
 clodinafop, cloethocarb, clofentezine, clofop, clomazone, clomeprop, cloprop,
 5 cloproxydim, clopyralid, cloransulam, closantel, clothianidin, clotrimazole, CMA,
 CMMP, CMP, CMU, copper acetate, copper acetoarsenite, copper arsenate, copper
 carbonate, basic, copper hydroxide, copper naphthenate, copper oleate, copper
 oxychloride, copper 8-quinolinolate, copper silicate, copper sulfate, copper sulfate,
 basic, copper zinc chromate, coumaphos, coumithoate, 4-CPA, 4-CPB, CPMF, 4-CPP,
 10 CPPC, cresol (= cresylic acid), crotamiton, crotoxyfos, crufomate, cryolite, cufraneb,
 cumyluron, cuprobam, cuprous oxide, CVMP, cyanatryn, cyanazine, cyanofenphos,
 cyanophos, cyanthoate, cyazofamid, cyclofuramid, cycloethrin, cycloate, cycloheximide,
 cycloprothrin, cyclosulfamuron, cycloxydim, cyflufenamid, cycluron, cyfluthrin, beta-
 cyfluthrin, cyhalofop, cyhalothrin, gamma-cyhalothrin, lambda-cyhalothrin, cyhexatin,
 15 cymoxanil, cypendazole, cypermethrin, alpha-cypermethrin, beta-cypermethrin, theta-
 cypermethrin, zeta-cypermethrin, cyperquat, cyphenothrin, cyprazine, cyprazole,
 cyprex, cyproconazole, cyprodinil, cyprofuram, cypromid, cyromazine, cythioate, 2,4-D,
 3,4-DA, daimuron, dalapon, dazomet, 2,4-DB, 3,4-DB, DBCP, DCB, DCIP, DCPA
 (USA), DCPA (Japan), DCU, DDD, DDPP, DDT, pp (pure)-DDT, DDVP, 2,4-DEB,
 20 debacarb, decafentin, decarbofuran, dehydroacetic acid, deiquat, delachlor, delnav,
 deltamethrin, demephion, demephion-O, demephion-S, demeton, demeton-methyl,
 demeton-O, demeton-O-methyl, demeton-S, demeton-S-methyl, demeton-S-
 methylsulphon (= demeton-S-methyl sulphone), DEP, 2,4-DEP, depalléthrine, derris,
 2,4-DES, desmedipham, desmetryn (= desmetryne), diafenthion, dialifos, diallate,
 25 diamidafos, dianat, diazinon, dibrom, 1,2-dibromoethane, dicamba, dicapthon,

dichlobenil, dichlofenthion, dichlofluamid, dichlone, dichloralurea, dichlorfenidim,
dichlormate, o-dichlorobenzene, p-dichlorobenzene, 1,2-dichloroethane,
dichloromethane, dichlorophen, 1,2-dichloropropane, 1,3-dichloropropene, dichlorprop,
dichlorprop-P, dichlorvos, dichlozoline, diclobutrazol, diclocymet, diclofop, diclomezine,
5 dicloran, diclosulam, dicofof, dicresyl, dicrotophos, dicryl, dicyclanil, dieldrin, dienochlor,
diethamquat, diethatyl, diethion, diethofencarb, diethyl pyrocarbonate, difenoconazole,
difenopenten, difenoxuron, difenzoquat, diflubenzuron, diflufenican (= diflufenicanil),
diflufenzopyr, diflumetorim, dilor, dimefox, dimefuron, dimehypo, dimepiperate,
dimetan, dimethachlor, dimethametryn, dimethenamid, dimethenamid-P, dimethirimol,
10 dimethoate, dimethomorph, dimethrin, dimethylvinphos, dimetilan, dimexano,
dimidazon, dimoxystrobin, dimpylate, dinex, diniconazole, diniconazole-M, dinitramine,
dinobuton, dinocap, dinocap-4, dinocap-6, dinocron, dinofenate, dinopenton, dinoprop,
dinosam, dinoseb, dinosulfon, dinotefuran, dinoterb, dinoterbon, diofenolan,
dioxabenzofos, dioxacarb, dioxathion, diphenamid, diphenyl sulfone, diphenylamine,
15 diphenylsulphide, dipropetryn, dipterex, dipyrithione, diquat, disugran, disul, disulfiram,
disulfoton, ditallmfos, dithianon, dlthicrofos, dithiométon, dlthiopyr, diuron, dibxanthogen,
DMPA, DNOC, dodemorph, dodicin, dodine, dofenapyn, doguadine, doramectin (= 2,4-
DP), 3,4-DP, DPC, drazoxolon, DSMA, d-trans-allevhrin, dymron, EBEP, ecdysone (=
ecdysterone), echlomezol, EDB, EDC, EDDP (= edifenphos), eglinazine, emamectin,
20 EMPC, empenthrin, endosulfan, endothal (= endothall), endothion, endrin,
ephirsulfonate, EPN, epofenonane, epoxiconazole, eprinomectin, epronaz, EPTC,
erbon, esfenvalerate, ESP, esprocarb, etaconazole, etaphos, etem, ethaboxam,
ethatfluralin, ethametsulfuron, ethidimuron, ethiofencarb, ethiolate, ethion, ethiprole,
ethirimol, ethoate-methyl, ethofumesate, ethoprop (= ethoprophos), ethoxyfen,
25 ethoxyquin, ethoxysulfuron, ethyl pyrophosphate, ethylan (= ethyl-DDD), ethylene

- dibromide, ethylene dichloride, ethylene oxide, ethyl formate, ethylmercury acetate, ethylmercury bromide, ethylmercury chloride, ethylmercury phosphate, etinofen, ETM, etnipromid, etobenzanid, etofenprox, etoxazole, etridiazole, etrimfos, EXD, famoxadone, famphur, fenac, fenamidone, fenaminosulf, fenamiphos, fenapanil,
- 5 fenarimol, fenasulam, fenazaflor, fenazaquin, fenbuconazole, fenbutatin oxide, fenchlorphos, fenethacarb, fenfluthrin, fenfuram, fenhexamid, fenidin, fenitropan, fenitrothion, fénizon, fenobucarb, fenolovo, fenoprop, fenothiocab, fenoxacrim, fenoxanil, fenoxaprop, fenoxaprop-P, fenoxycarb, fepiclonil, fepirithrin, fenpropathrin, fenpropidin, fenpropimorph, fenpyroximate, fenridazon, fenson, fensulfothion,
- 10 fenteracol, fenthiaprop, fenthion, fenthion-ethyl, fentiaaprop, fentin, fentrazamide, fentrifanil, fenuron, fenvalerate, ferbam, ferimzone, ferrous sulfate, fipronil, flamprop, flamprop-M, flazasulfuron, flonicamid, florasulam, fluacrypyrim, fluazifop, fluazifop-P, fluazinam, fluazolate, fluazuron, flubenzimine, flucarbazon, fluchloralin, flucofuron, flucycloxuron, flucythrinate, fludioxonil, fluenetil, flufenacet, flufenerim, flufenican,
- 15 flufenoxuron, flufenprox, flufenpyr, flumethrin, flumetover, flumetsulam, flumezin, flumidorac, flumioxazin, flumipropyn, fluometuron, fluorbenside, fluoridamid, fluorochloridone, fluorodifen, fluoroglycofen, fluoroimide, fluoromidine, fluoronitrofen, fluothiuron, fluotrimazole, flupoxam, flupropacil, flupropanate, flupyrasulfuron, fluquinconazole, fluridone, fluorchloridone, fluromidine, fluoxypyr, flurtamone,
- 20 flusilazole, flusulfamide, fluthiacet, flutolanil, flutriafol, fluvallinate, tau-fluvallinate, folpel (= folpet), fomesafen, fonofos, foramsulfuron, formaldehyde, formetanate, formothion, formparanate, fosamine, fosetyl, fosmethilan, fospirate, fosthiazate, fosthietan, fthalide, fuberidazole, furalaxyl, furametpyr, furathiocarb, furcarbanil, furconazole, furconazole-cis, furethrin, furmecyclox, furophanate, furyloxyfen, gamma-BHC, gamma-cyhalothrin,
- 25 gamma-HCH, glufosinate, glyodin, glyphosate, griseofulvin, guanocline (= guazatine),

- halacrinat, halfenprox, halofenozide, halosafen, halosulfuron, haloxydine, haloxyfop, HCA, HCH, gamma-HCH, HEOD, heptachlor, heptenophos, heterophos, hexachlor (= hexachloran), hexachloroacetone, hexachlorobenzene, hexachlorobutadiene, hexaconazole, hexaflumuron, hexafluoramin, hexaflurate, hexazinone, hexythiofos, 5 hexythiazox, HHDN, hydramethylinon, hydrogen, cyanide, hydroprene, hydroxyisoxazol, 8-hydroxyquinoline, sulfate, hymexazol, hyquincarb, IBP, Imazalil, Imazamethabenz, imazamox, imazapic, imazapyr, imazaquin, Imazethapyr, imazosulfuron, imibenconazole, Imidacloprid, iminoctadine, imiprothrin, Indanofan, indoxacarb, iodobonil, iodofenphos, iodosulfuron, ioxynil, ipazine, IPC, ipconazole, 10 iprobenfos, Iprodione, iprovalicarb, iprymidam, IPSP, IPX, isamidofos, isazofos, isobenzan, isocarbamid, isocil, isodrin, isofenphos, isomethiozin, isonoruron, isopolinate, isoprocab, isoprocil, Isopropalin, isoprothiolane, Isoproturon, isothioate, isouron, Isovaledione, isoxaben, Isoxachlortole, Isoxaflutole, isoxapyrifop, isoxathion, isuron, Ivermectin, jasmolin I, jasmolin II, jodfenphos, juvenile, hormone I, juvenile, 15 hormone II, juvenile, hormone III, karbutilate, kasugamycin, kelevan, kinoprene, kresoxim-methyl, lactofen, lambda-cyhalothrin, lead arsenate, lenacil, leptophos, Ilme sulfur, d-limonene, lindane, linuron, lirimfos, lufenuron, lythidathion, M-74, M-81, MAA, malathion, maldison, malonoben, MAMA, mancopper, mancozeb, maneb, mazdox, MCC, MCPA, MCPA-thioethyl, MCPB, 2,4-MCPB, mebanil, mecarbarn, mecarbinzid, 20 mecarphon, mecoprop, mecoprop-P, medinoterb, mefenacet, mefluidide, menazon, MEP, mepanipyrin, mephosfolan, mepronil, mercaptodimethur, mercaptophos, mercaptophos-teolovy, mercaptothion, mercuric, chloride, mercuric oxide, mercurous, chloride, mesoprazine, mesosulfuron, mesotrione, mesulfen, mesulfenfos, mesulphen, metalaxyl, metalaxyl-M, metam, metamitron, metaphos, metaxon, metazachlor, 25 metazoxolon, metconazole, metflurazon, methabenzthiazuron, methacrifos,

methalpropalin, metham, methamidophos, methasulfocarb, methazole, methfuroxam,
 methibenzuron, methidathion, methlobencarb, methiocarb, methluron, methocrotophos,
 metholcarb, methometon, methomyl, methoprene, methoprotryn, methoprotryne,
 methoxychlor, 2-methoxyethylmercury, chloride, methoxyfenozide, methyl bromide,
 5 methylchloroform, methyldithiocarbamic, acid, methyldymron, methylene, chloride,
 methyl, isothiocyanate, methyl-mercaptophos, methylmercaptophos, oxide, methyl-
 mercaptophos-teolovy, methylmercury, benzoate, methylmercury, dicyandiamide,
 methyl parathion, methyltriazothion, metiram, metobenzuron, metobromuron,
 metolachlor, S-metolachlor, metolcarb, metominostrobin, metosulam, metoxadiazone,
 10 metoxuron, metrafenone, metribuzin, metriphonate, metsulfovax, metsulfuron,
 mevinphos, mexacarbate, milbemectin, milneb, mipafox, MIPC, mirex, MNAF,
 molinate, monalide, monisouron, monochloroacetic, acid, monocrotophos,
 monolinuron, monosulfiram, monuron, morfamquat, morphothion, MPMC, MSMA,
 MTMC, myclobutanil, myclozolin, nabam, naftalofos, naled, naphthalene, naphthalic,
 15 anhydride, naphthalophos, naproanilide, napropamide, naptalam, natamycin, neburea,
 neburon, nendrin, nichlorfos, niclofen, niclosamide, nicobifen, nicosulfuron, nicotine,
 nifluridide, nilkomycins, NIP, nipyraclufen, nitenpyram, nithiazine, nitrallin, nitrapyrin,
 nitrilacarb, nitrofen, nitrofluorfen, nitrostyrene, nitrothal-Isopropyl, nobormide,
 nobormide, norea, norflurazon, noruron, novaluron, noviflumuron, NPA, nuarimol,
 20 OCH, octhlinone, o-dichlorobenzene, ofurace, omethoate, orbencarb, orthobencarb,
 ortho-dichlorobenzene, oryzalin, ovatron, ovex, oxadiargyl, oxadiazon, oxadixyl,
 oxamyl, oxapyrazon, oxasulfuron, oxaziclomefone, oxine-copper, oxine-Cu,
 oxpoconazole, oxycarboxin, oxydemeton-methyl, oxydeprofos, oxydisulfoton,
 oxyfluorfen, oxythioquinox, PAC, palléthrine, PAP, para-dichlorobenzene, parafluron,
 25 paraquat, parathion, parathion-methyl, Paris green, PCNB, PCP, p-dichlorobenzene,

- pebulate, pédinex, pefurazoate, penconazole, pencycuron, pendimethalin, penfluron, penoxsulam, pentachlorophenol, pentanochlor, pentoxazone, perfluidone, permethrin, pethoxamid, PHC, phénétacarbe, phénisopham, phenkapton, phenmedipham, phenmedipham-ethyl, phenobenzuron, phenothiol, phenothrin, phenthoate,
- 5 phenylmercuriurea, phenylmercury acetate, phenylmercury chloride, phenylmercury nitrate, phenylmercury salicylate, 2-phenylphenol, phorate, phosalone, phosdiphen, phosfolan, phosmet, phosnichlor, phosphamide, phosphamidon, phosphine, phosphocarb, phoxim, phoxim-methyl, phthalide, phthalophos, phthalthrin, picloram, picolinafen, picoxystrobin, piperophos, pirimetaphos, pirimicarb, pirimiphos-ethyl,
- 10 pirimiphos-methyl, PMA, PMP, polycarbamate, polychlorcamphene, polyethoxyquinoline, polyoxins, polyoxorim, potassium arsenite, potassium cyanate, potassium polysulfide, potassium thiocyanate, prallethrin, precocene I, precocene II, precocene III, pretilachlor, primidophos, primisulfuron, probenazole, prochloraz, proclonol, procyazine, procymidone, prodiamine, profenofos, profluazol, profluralin,
- 15 profoxydim, proglinazine, promacyl, promecarb, prometon, prometryn, prometryne, pronamide, propachlor, propafos, propamocarb, propanil, propaphos, propaquizafop, propargite, propazine, propetamphos, propham, propiconazole, propineb, propisochlor, propoxur, propoxycarbazone, propyzamide, prosulfalin, prosulfocarb, prosulfuron, prothidathion, prothiocarb, prothiofos, prothoate, protifenbute, proxan, prymidophos,
- 20 prynachlor, pydanon, pyracarbolid, pyraclofos, pyraclozil, pyraclostrobin, pyraflufen, pyrazolate, pyrazolynate, pyrazon, pyrazophos, pyrazosulfuron, pyrazoxyfen, pyresmethrin, pyrethrin I, pyrethrin II, pyrethrins, pyribenzoxim, pyributicarb, pyridlor, pyridaben, pyridafol, pyridaphenthion, pyridate, pyridinitril, pyrifenox, pyriftalid, pyrimétaphos, pyrimethanil, pyrimicarbe, pyrimidifen, pyrimitate, pyriminobac,
- 25 pyrimiphos-éthyl, pyrimiphos-méthyl, pyriproxyfen, pyrihiobac, pyroquillon, pyroxychlor,

pyroxyfur, quassia, quinacetol, quinalphos, quinalphos-methyl, quinazamid, quindlorac, quinconazole, quinmerac, quinoclamine, quinomethionate, quinonamid, quinothlon, quinoxifen, quintiofos, quintozone, quizalofop, quizalofop-P, rabenzazole, rafoxanide, reglone, resmethrin, rhodethanil, rimsulfuron, rodéthanil, ronnel, rotenone, ryania, 5 sabadilla, salicylanilide, schradan, sebuthylazine, secbumeton, selamectin, sesone, sethoxydim, sevin, siduron, silafluofen, silthiofam, silvex, simazine, simeconazole, simeton, simetryn, simetryne, SMA, sodium arsenite, sodium chlorate, sodium fluoride, sodium hexafluorosilicate, sodium orthophenylphenoxide, sodium pentachlorophenate, sodium pentachlorophenoxide, sodium o-phenylphenoxide, sodium polysulfide, sodium 10 silicofluoride, disodium tetraborate, sodium thiocyanate, solan, sophamide, spinosad, spirodiclofen, spiroxamine, stirofos, streptomycin, sulcofuron, sulcotrione, sulfallate, sulfentrazone, sulfiram, sulfluramid, sulfometuron, sulfosulfuron, sulfotep, sulfotepp, sulfur, sulfuric acid, sulfuryl fluoride, sulglycapin, sulprofos, sultropen, swap, 2,4,5-T, tau-fluvalinate, tazimcarb, 2,4,5-TB, 2,3,6-TBA, TBTO, TBZ, TCA, TCBA, TCMTB, 15 TCNB, TDE, tebuconazole, tebufenozide, tebufenpyrad, tebupirimfos, tebutam, tebuthiuron, tecloftalam, tecnazene, tecoram, tedion, teflubenzuron, tefluthrin, temephos, TEPP, tepraloxydim, terallethrin, terbacil, terbucarb, terbuchlor, terbufos, terbumeton, terbuthylazine, terbutol, terbutryn, terbutryne, terraclor, tetrachloroethane, tetrachlorvinphos, tetraconazole, tetradifon, tetradisul, tetrafluron, tetramethrin, 20 tetranactin, tetrasul, thenylchlor, theta-cypermethrin, thiabendazole, thiachlopid, thiadiazine, thiadifluor, thiamethoxam, thiameturon, thiazafurion, thiazone, thiazopyr, thicofos, thicyofen, thidiazimin, thidiazuron, thifensulfuron, thifluzamide, thiobencarb, thiocarboxime, thiochlorfenphlm, thiochlorphenphime, thiocyclam, thiodan, thiodicarb, thiofanocarb, thiofanox, thiomersal, thiometon, thionazin, thiophanate, thiophanate- 25 ethyl, thiophanate-methyl, thiophos, thioquinox, thiosultap, thiram, thiuram,

- thuringiensin, tiabendazole, tiocarbazil, tioclorim, tioxyimid, TMTD, tolclofos-methyl, tolylfluorid, tolfenpyrad, tolylmercury acetate, toxaphene, 2,4,5-TP, 2,3,3-TPA, TPN, tralkoxydim, tralomethrin, d-trans-allethrin, transfluthrin, transpermethrin, tri-allate, triadimefon, triadimenol, triallate, triamphos, triarathene, triarimol, triasulfuron,
- 5 triazamate, triazbutil, triaziflam, triazophos, triazothion, triazoxide, tribenuron, tributyltin oxide, tricamba, trichlamide, trichlorfon, trichlormetaphos-3, trichloronat, trichloronate, trichlorphon, triclopyr, tricyclazole, tricyclohexyltin, hydroxide, tridemorph, tridiphane, trietazine, trifenofos, trifloxystrobin, trifloxysulfuron, triflumizole, triflumuron, trifluralin, triflusulfuron, trifop, trifopsime, triforine, trimeturon, triphenyltin, triprene, tripropindan,
- 10 tritac, triticonazole, tritosulfuron, uniconazole, uniconazole-P, validamycin, vamidothion, vaniliprole, vernolate, vinclozolin, XMC, xylachlor, xlenols, xylycarb, zarilamid, zeta-cypermethrin, zinc naphthenate, zineb, zolaprofos, zoxamide trichlorophenate, 1,2-dichloropropane, 1,3-dichloropropene, 2-methoxyethylmercury chloride, 2-phenylphenol, 2,3,3-TPA, 2,3,6-TBA, 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DEB, 2,4-DEP, 2,4-DP, 2,4-MCPB, 2,4,5-T, 2,4,5-TB, 2,4,5-TP, 3,4-DA, 3,4-DB, 3,4-DP, 4-CPA, 4-CPB, 4-CPP, 8-hydroxyquinoline sulfate.
- 15

Principios activos fitosanitarios especialmente preferidos son los fungicidas tales como:

- 20
- Acilalaninas, tales como Benalaxilo, Metalaxilo, Ofurace, Oxadixilo,
 - derivados de amina, tales como Aldimorph, Dodine, Dodemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin, Guazatine, Iminoctadine, Spiroxamin, Tridemorph,
 - Anilinoimidinas, tales como Pyrimetanilo, Mepanipyrim o Cyrodinilo,
 - Antibióticos, tales como ciclohexamida, griseofulvina, kasugamicina, natamicina,
- 25 polioxina o estreptomicina,

- Azoles, tales como Blitrc.anol, Bromoconazol, Cyproconazol, Difenconazole, Dinltroconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, hexaconazol, Imazalilo, Metconazol, Myclobutanilo, Penconazol, propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Tebuconazol, Triadimefon, Triadimenol, Triflumizol, 5 Triticonazol,
- Dicarboximidas, tales como Iprodion, Myclozolin, Procymidon, Vinclozolin,
- Ditiocarbamatos, tales como Ferbam, Nabam, Maneb, Mancozeb, Metam, Metiram, propineb, Polycarbatat, Thiram, Ziram, Zineb,
- Compuestos heterocíclicos, tales como Anilazin, Benomil, Boscalid, 10 Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dazomet, dithianon, Famoxadon, Fenamidon, Fenarimol, Fuberidazol, Flutolanilo, Furametpyr, isoprothiolan, Mepronilo, Nuarimol, Probenazol, Proquinazid, Pyrifenox, Pyroquilon, Quinoxifen, Silthiofam, Thlabendazol, Thifluzamid, Thiophanat-metilo, Tiadinilo, Tricyclazol, Triforine,
- 15 • Fungicidas de cobre, tales como caldo de Burdeos, acetato de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre básico,
- Derivados de nitrifenilo, tales como Binapacril, Dinocap, Dinobuton, Nitrophthal-isopropilo,
- Fenilpirroles, tales como Fenpiclonil o Fludioxonil,
- 20 • azufre
- Otros fungicidas, tales como Acibencenoar-S-metilo, Benthiallcarb, Carpropamid, Chlorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanilo, Dazomet, diclomezin, diclocymet, dietofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-acetato, Fenoxanil, Ferimzone, Fluazinam, Fosetilo, Fosetil-aluminio, Iprovalicarb,

hexaclorobenceno, Metrafenon, Pencycuron, Propamocarb, ftalida, Toloclofos-metilo, Quintozene, Zoxamid

- Derivados de ácido sulfénico, tales como Captafol, Captan, Dichlofluanid, Folpet, Tollifluanid
- 5 • Amidas de ácido cinámico y análogos, tales como Dimetomorph, Flumetover o Flumorph.

- Son especialmente preferidas las estrobilurinas, tales como Azoxistrobina, Aimoxistrobina, Fluoxastrobina, Kresoxim-metilo, Metominostrobin, Orysastrobina,
- 10 Picoxistrobina, Pyraclostrobina o Trifloxistrobina, especialmente Pyraclostrobina.

En las formulaciones según la invención pueden estar presentes simultáneamente varios principios activos fitosanitarios, también con diferentes indicaciones.

- 15 Una formulación fitosanitaria preferida contiene como componente a. por lo menos un principio activo fitosanitario seleccionados de la clase de los fungicidas.

- Son especialmente preferidas las formulaciones de principio activo, en las que el por lo menos un principio activo es seleccionado del grupo de las estrobilurinas,
- 20 especialmente, Pyraclostrobina.

Además, son preferidas las formulaciones de principio activo, que contienen como principios activos una mezcla de Pyraclostrobina con otros principios activos fitosanitarios.

- 25 Tales componentes de mezcla son:

- Acilalaninas, tales como Benalaxilo, Metalaxilo, Ofurace, Oxadixilo,
- Derivados de amina, tales como Aldimorph, Dodlne, Dodemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin, Guazatine, Iminoctadine, Spiroxamln, tridemorph,
- Anillinopirimidinas, tales como Pyrimetanilo, Mepanipyrim o Cyrodinilo,
- 5 • Antibióticos, tales como cicloheximida, griseofulvina, kasugamicina, natamicina, polioxina o estreptomycin,
- Azoles, tales como Bitercanol, Bromoconazol, Cyproconazol, Difenconazole, Dinitroconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, hexaconazol, Imazalilo, Metconazol, Myclobutanilo, Penconazol, Propiconazol,
- 10 Prochloraz, Prothioconazol, Tebuconazol, Triadimefon, Triadimenol, Triflumizol, Triflconazol,
- Dicarboximidas, tales como Iprodion, Myclozolin, Procymidon, Vinclozolin,
- Ditiocarbamatos, tales como Ferbam, Nabam, Maneb, Mancozeb, Metam, Metiram, Propineb, policarbonato, Thiram, Ziram, Zineb,
- 15 • Compuestos heterocíclicos, tales como Anilazin, Benomilo, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dazomet, dithianon, Famoxadon, Fenamidon, Fenarimol, Fuberidazol, Flutolanilo, Furametpyr, Isoprothiolan, Mepronilo, Nuarimol, Probenazol, Proquinazid, Pyrifenox, Pyroquilon, Quinoxifen, Silthiofam, Thiabendazol, Thifluzamid, Thiophanat-metilo,
- 20 Tiadinilo, Tricyclazol, Triforine,
- Fungicidas de cobre, tales como caldo de Burdeos, acetato de cobre, oxícloruro de cobre, sulfato de cobre básico,
- Derivados de nitrofenilo, tales como Binapacril, Dinocap, Dinobuton, Nitrophthal-isopropilo,
- 25 • Fenilpirroles, tales como Fenpiclonil o Fludioxonil,

- Azufre
- Otros fungicidas, tales como Acibencenoar-S-metilo, Benthialvalicarb, Carpropamid, Chlorothalonilo, Cyflufenamid, Cymoxanilo, Dazomet, Diclomezin, Ddilocymet, Detofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-
5 acetato, Fenoxanilo, Ferimzone, Fluazinam, Fosetil, Fosetil-aluminio, Iprovalicarb, hexaclorobenceno, Metrafenon, Pencycuron, Propamocarb, ftalida, Toloclofos-metilo, Quintozeno, Zoxamid
- Derivados de ácido sulfénico, tales como Captafol, Captan, Dichlofluanid, Folpet, Tolilfluanid
- 10 • Amidas de ácido clármico y análogos, tales como Dimetomorph, Flumetover o Flumorph.

- Componentes de mezcla preferidos son: Metalaxilo, Dodemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin, Guazatine, Spiroxamin, Tridemorph, Pyrimetanilo, Cyrodinilo, Bitercanol,
- 15 Bromoconazol, Cyproconazol, Difenoconazole, Dinitroconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Hexaconazol, Imazalilo, Metconazol, Myclobutanilo, Penconazol, propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Tebuconazol, Triadimefon, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol, Iprodion, Vinclozolin, Maneb, Mancozeb, Metiram, Thiram, Boscalid, Carbendazim,
- 20 Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, dithianon, Famoxadon, Fenamidon, Fenarimol, Flutolanilo, Quinoxifen, Thiophanat-metilo, Ttriforine, Dinocap, Nitrophthal-isopropilo, fenilpirroles, tales como Fenpiclonil o Fludioxonil, Acibencenoar-S-metilo, Benthialvalicarb, Carpropamid, Chlorothalonilo, Cyflufenamid, Cymoxanilo, Fenhexamid, Fentin-cetato, Fenoxanilo, Fluazinam, Fosetilo, Fosetil-aluminio,
- 25 Iprovalicarb, Metrafenon, Zoxamid, Captan, Folpet, Dimetomorph,

Azoxistrobina, Dimoxistrobina, Fluoxastrobina, Kresoxim-metilo, Metominostrobin, Orysastrobina, Picoxistrobina o Trifloxistrobina.

Componentes de mezcla especialmente preferidos son: Metalaxilo, Fenpropimorph,

- 5 Fenpropidin, Guazatine, Spiroxamin, Pyrimetanilo, Cyrodinilo, Cyproconazol, Difenoconazole, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Hexaconazol, Metconazol, Myclobutanil Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Tebuconazol, triticonazol, Iprodion, Vinclozolin, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, dithianon, Quinoxifen, Thiophanat-metilo, Dinocap Nitrophthalisopropilo,
- 10 Fenpiclonil o Fludioxonilo, Benthialicarb, Carpropamid, Fenhexamid, Fenoxanilo, Fluazinam Iprovalicarb, Metrafenon, Zoxamid.

Dimetomorph, Azoxistrobina, Dimoxistrobina, Fluoxastrobina, Kresoxim-metilo, Metominostrobin, Orysastrobina, Picoxistrobina o Trifloxistrobina.

- 15 Los componentes de mezcla más preferidos son: Fenpropimorph, Cyproconazol, Difenoconazole, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Hexaconazol, Metconazol, Myclobutanil propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Tebuconazol, Triticonazol,
- Boscalid, , Dithianon, Quinoxifen, Thiophanat-metilo, Dinocap Fenpiclonil o
- 20 Fludioxonilo,
- Benthialicarb, Carpropamid, Fenhexamid, Fenoxanilo, Fluazinam Iprovalicarb, Metrafenon, Zoxamid, Dimetomorph, Azoxistrobina, Dimoxistrobina, Fluoxastrobina, Kresoxim-metilo, Metominostrobin, Orysastrobina, Picoxistrobina o Trifloxistrobina.

Las formulaciones de principio activo según la invención pueden contener diferentes cantidades y tipos de aditivos, tales como, por ejemplo, disolventes.

Por ejemplo, para la preparación de los polímeros radicales estadísticos y de las formulaciones de principio activo según la invención se pueden usar disolventes. En otra forma de realización de la invención, las formulaciones de principio activo según la invención pueden estar presentes también en forma de una solución líquida.

Disolventes apropiados son alcoholes, tales como metanol, etanol, isopropanol, disolventes apróticos dipolares, tales como DMF, DMSO o NMP, hidrocarburos aromáticos, alifáticos halogenados o no halogenados, tales como hexano, clorobenceno, tolueno o benceno. Dependiendo del tipo de formulación deseado también se pueden eliminar los disolventes substancialmente.

"Eliminar substancialmente" significa que la proporción del restante disolvente en la formulación, con respecto a la masa total de la formulación, es menos de un 10% en peso, preferentemente, menos de un 2% en peso, especialmente, menos de 0,5% en peso.

Por tanto, la invención se refiere también a formulaciones de principio activo en forma seca, sólida, a saber, substancialmente liberada del disolvente.

Las formulaciones de principio activo sólidas pueden estar presentes en diferentes formas macroscópicas, o bien como polvo secado por pulverización, material molido, granulado o película.

Los copolímeros radicales estadísticos contenidos en las formulaciones de principio activo según la invención son capaces de disolver el o los principio(s) activo(s) contenido(s) en la formulación de principio activo según la invención dando dispersiones nanoparticulares. Tales dispersiones nanoparticulares comprenden por lo

menos una fase continua, que en la presente invención es un sistema acuoso, y por lo menos una fase dispersada. Las dispersiones nanoparticulares pueden contener otros aditivos adicionales.

- 5 Por tanto, la presente invención se refiere también a dispersiones acuosas, que contienen las formulaciones de principio activo según la invención, un sistema acuoso y, en caso dado, otros aditivos.

Tales aditivos son: dispersantes, espesantes, antiespumantes, bactericidas y anticongelantes.

- 10 Bajo sistemas acuosos se entiende agua pura o agua, que contiene un sistema tampón o sales u otros aditivos, tales como disolventes miscibles con agua o mezclas de los mismos.

El valor pH del sistema acuoso varía, generalmente, de 2 a 13, preferentemente, de 3 a 12, muy preferentemente, de 4 a 10.

15

La invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas, que contienen las formulaciones de principio activo según la invención y, opcionalmente, otros aditivos, cuyo procedimiento está caracterizado porque las formulaciones de principio activo según la invención se ponen en contacto

- 20 con un sistema acuoso y se dispersan de manera usual.

Una importante propiedad de las dispersiones según la invención es el tamaño de sus partículas dispersadas, determinado por dispersión de luz cuasielástica, que según la invención es menor que un micrómetro, preferentemente, menor que 500 nanómetros,

- 25 especialmente, menor que 100 nanómetros. Aquí se entiende bajo tamaño de partícula

el tamaño de las partículas determinado por dispersión de luz cuasielástica. El método de la dispersión de luz cuasielástica mediante óptica de fibras es conocido del estado de la técnica y se describe, por ejemplo, en *H. Auweter, D. Horn, J. Colloid Interf. Sci. 105 (1985) 399*, *D. Lilge, D. Horn, Colloid Polym. Sci. 269 (1991) 704* o *H. Wiese, D. Horn, J. Chem. Phys. 94 (1991) 6429*.

Como dispersantes se usan tensioactivos aniónicos y no iónicos.

Tensioactivos aniónicos son: sulfonatos de alquilarilo, sulfonatos de fenilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de alquilo, sulfato de éter alquilico, sulfatos de éter alquilico, fosfatos de éter alquiloglicólico, fosfatos de éter poliarilfenilico, sulfosuccinatos de alquilo, sulfonatos de olefina, sulfonatos de parafina, sulfonatos de petróleo, taururos, sarcosidas, ácidos grasos, ácidos alquilnaftalenosulfónicos, ácidos naftalenosulfónicos, ácidos ligninosulfónicos, condensados de naftalina sulfonada con formaldehído o con formaldehído y fenol y, en caso dado, urea, así como condensados de ácido fenolsulfónico formaldehído y urea, lejías residuales sulfíticas y ligninosulfonatos, inclusive sus sales alcalinas, alcalinotérreas, amónicas y de amina, fosfatos de alquilo, así como policarboxilatos, tales como poliacrilatos, copolímeros de anhídrido maleico/olefina p.ej. Sokalan® CP9, BASF).

Tensioactivos no iónicos son, por ejemplo, alquilfenolalcoxilatos, de alcoholes, alcoxilatos de aminas grasos, ésteres grasos de polioxleetilenglicerol, alcoxilatos de aceite de ricino, alcoxilatos de ácido graso, alcoxilatos de amidas grasas, polidietanolamidas de ácido graso, lanolinet-oxilatos, ésteres poliglicólicos de ácido graso, alcohol isotridecílico, amidas de ácido graso, metilcelulosa, ésteres de ácido graso, aceites de silicona, alquiloglicósidos, ésteres grasos de glicerol, polietilenglicol, polipropilenglicol, copolímeros de bloques de polietilenglicol-

polipropilenglicol, éteres alquílicos de poli-etilenglicol, éteres alquílicos de polipropilenglicol, copolímeros de bloques de éter polietilenglicólico-éter polipropilenglicólico y sus mezclas.

- 5 Tensioactivos no iónicos preferidos son los copolímeros de bloques de polietilenglicol-polipropilenglicol, éteres alquílicos de polietilenglicol, éteres alquílicos de polipropilenglicol, copolímeros de bloques de éter polietilenglicólico-éter polipropilenglicólico y sus mezclas.

- 10 En la dispersión según la invención, que contiene la formulación de principio activo y un sistema acuoso se usan, en caso dado, tensioactivos como aditivos. Tensioactivos apropiados son tensioactivos aniónicos y no iónicos, preferentemente, mezclas de los dos.

- 15 Aditivos modificadores de la viscosidad (espesantes) apropiados para las dispersiones según la invención son compuestos, que proporcionan a la formulación un comportamiento de flujo pseudoplástico, es decir, una alta viscosidad en estado de reposo y una baja viscosidad en estado movido. Aquí se usan de preferencia, por ejemplo, polisacáridos o bien minerales orgánicos estratificados, tales como Xanthan Gum® (Kelzan® de la Cía. Kelco), Rhodopol® 23 (Rhône Poulenc) o Veegum® (Cía. 20 R.T. Vanderbilt) o Attaclay® (Cía. Engelhardt), prefiriéndose Xanthan-Gum®.

Antiespumantes apropiados para las dispersiones según la invención son, por ejemplo, emulsiones de silicona (p.ej. Silikon® SRE, Cía Wacker o Rhodorsil® de la Cía. Rhodia), alcoholes de cadena larga, ácidos grasos compuestos de flúor orgánicos y

sus mezclas.

Bactericidas pueden ser agregados a las dispersiones según la invención para su estabilización. Bactericidas apropiados son, por ejemplo, Proxel® de la Cia. ICI o

5 Acticide® RS de la Cia. Thor Chemie y Kathon® MK de la Cia. Rohm & Haas.

Anticongelantes apropiados son, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol o glicerina.

En caso dado, las dispersiones según la invención pueden contener 1-5% en peso de
 10 tampones, con respecto a la cantidad total de la formulación preparada para regular el valor pH, dependiendo la cantidad y el tipo del tampón usado de la naturaleza química del principios activo o bien de los principios activos. Ejemplos de tampones son sales alcalinas de ácidos débiles inorgánicos u orgánicos, tales como ácido fosfórico, ácido bórico, ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido tartárico,
 15 ácido oxálico y ácido succínico.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de las formulaciones de principio según la invención, caracterizado porque se disuelve el por lo menos un principio activo y el por lo menos un copolímero radical estadístico
 20 separadamente el uno del otro en disolventes orgánicos iguales o diferentes, preferentemente miscibles entre si, y se mezclan las soluciones obtenidas entre si y se agregan, opcionalmente, aditivos

o

se prepara una solución conjunta, presentando el por lo menos un principio activo
 25 disuelto en un disolvente orgánico, como carga inicial, y se adiciona el por lo menos un

copolímero radical estadístico y, opcionalmente, otros aditivos y se disuelven los componentes

y

luego se elimina el o los disolventes substancialmente.

5

Procedimientos usuales para eliminar disolventes son, por ejemplo, secado por pulverización, evaporación a baja presión, secado por congelación, evaporación a presión atmosférica, en caso dado, bajo temperatura elevada. Otros procedimientos de secado apropiados son la liofilización o el secado en secador de lecho fluidizado. De este modo se obtienen las formulaciones de principio activo según la invención en forma secada.

10

Si el copolímero debido a la síntesis ya se encuentra en un disolvente, entonces, se usa, preferentemente, esta mezcla para la mezcla con el principio activo o la solución de principio activo.

15

Por tanto, en una primera etapa se mezclan entre si soluciones separadas del por lo menos un copolímero radical estadístico y del por lo menos un principio activo en el mismo o diferentes disolventes y, opcionalmente, se adicionan otros aditivos. No es necesario preparar una solución del polímero cuando la síntesis del polímero se realiza en un disolvente y cuando esta solución es apropiada para ser usada en el procedimiento de preparación de la formulación según la invención.

20

En una segunda etapa se elimina(n) el o los disolvente(s) substancialmente, valiéndose de procedimientos apropiados para este fin.

25

- Otro objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de la formulación de principio activo según la invención, que está caracterizado porque se transforma el por lo menos un copolímero radical estadístico (componente b) en una solución acuosa, se disuelve el por lo menos un principio activo (componente a) en uno o varios
- 5 disolventes orgánicos, que es o son miscibles con agua, se mezclan las soluciones de los componentes a y b entre si, se agregan, opcionalmente, otros aditivos, y se mantiene la formulación de principio activo en forma dispersada aplicando fuerzas de cizallamiento, y luego se eliminan los disolventes substancialmente.
- 10 "Miscible con agua" significa en este contexto, que los disolventes orgánicos son miscibles con agua en por lo menos un 10 % en peso, preferentemente, en hasta un 15 % en peso, especialmente, en hasta un 20 % en peso, sin que se separen las fases.
- 15 Si debido a la síntesis del copolímero éste ya se encuentra en una solución acuosa, entonces se usa esta solución acuosa para la mezcla con la solución de principio activo.
- En una primera etapa se disuelven el o los copolímeros radicales estadísticos y, en
- 20 caso dado, los otros aditivos en un sistema acuoso, siempre que tal solución acuosa no se haya obtenido ya directamente de la etapa de la síntesis del polímero. Luego se mezclan el o los principios activos un un disolvente miscible con agua, en caso dado, adicionando otros aditivos.
- A continuación, se mezclan las dos soluciones entre si.

Para la obtención de partículas finas en la mezcla de la fase orgánica con la fase acuosa es ventajoso un aporte de energía, por ejemplo, la aplicación de fuerzas de cizallamiento, mediante agitación de alta frecuencia y alta amplitud o removido con alta frecuencia, uso de turbina o de una cámara de mezclado.

- 5 La mezcla se puede realizarse en forma continua o discontinua. Es preferida la mezcla continua.

La dispersión así obtenida puede ser liberada de manera usual de los disolventes, tal y como se indica arriba.

- 10 Disolventes apropiados para la realización del procedimiento para la preparación de la formulación de principio activo según la invención son alcoholes alquílicos de C_1-C_6 , tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, 1-butanol, 2-butanol, terc.-butanol, ésteres, cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona, metilisobutilcetona, acetatos, éteres, éteres cíclicos, tal como tetrahidrofurano, ácido
- 15 carboxílicos alifáticos, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, amidas de ácido carboxílico N-sustituidas o N,N-disustituidas, como p.ej. acetamida, ésteres de ácido carboxílico, como por ejemplo, ésteres acéticos y lactonas, tales
- butirolactona, dimetilformamida (DMF) y dimetilpropionamida, hidrocarburos clorados alifáticos y aromáticos, tales como cloruro metilénico, cloroformo, 1,2-dicloroetano o
- 20 clorobenceno, N-lactamas, así como mezclas de los disolventes mencionados.

- Disolventes preferidos son: metanol, etanol, isopropanol, dimetilformamida, N-metilpirrolidona, cloruro metilénico, cloroformo, 1,2-dicloroetano, clorobenceno, acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona, metilisobutilcetona, tetrahidrofurano, así
- 25 como mezclas de los disolventes mencionados.

Disolventes especialmente preferidos son: metanol, etanol, isopropanol, dimetilformamida y tetrahidrofurano.

5 Contenidos en materia sólida apropiados de las soluciones oscilan en el intervalo de concentración de 0,5 a 30 por ciento en peso (% en peso), preferentemente, entre 1 y 20 % en peso.

Una vez eliminado el disolvente, las formulaciones de principio activo según la invención están presentes en estado secado.

10 Naturalmente, se pueden obtener las formulaciones de principio activo según la invención en forma de concentrados de suspensión o de emulsión, usando los métodos y los aditivos conocidos al perito.

Según la invención, las formulaciones de principio activo pueden contener aditivos.

Aditivos apropiados son conocidos al perito. Puede tratarse de auxiliares inerte, tales como aceites de diferente origen (aceites minerales, aceites de alquitrán de carbón, aceites animales y vegetales), hidrocarburos alifáticos o aromáticos, tales como naftalina alquilada, alcoholes, tales como metanol, etanol, butanol, ciclohexanol, cetonas, tal como ciclohexanona, disolventes polares y aminas, p.ej. N-metilpirrolidona.

20 Aditivos preferidos son los estabilizantes y plastificantes.

Estabilizantes adecuados son componentes de bajo peso molecular, tales como mono y dicicéridos, ésteres de los monoglicéridos, alquilglucosidas, lecitina, derivados de ácido graso de urea y uretanos.

Plastificantes apropiados son; sacarosa, glucosa, lactosa, sorbita, mannita o glicerina.

Otro objeto de la invención son formulaciones de principio activo, que contienen Pyraclostrobina, donde el diámetro de partícula medio determinado por dispersión de luz cuasielástica asciende a menos de 1 micrómetro, preferentemente, menos de 300 nanómetros, especialmente, menos de 100 nanómetros.

5

Los siguientes ejemplos son ilustrativos pero no limitativos de la invención:

Ejemplo 1:

10 **Ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico-co-acrilato de fenoxietilo-co-acrilato de n-butilo (relación ponderal: 17/33/50)**

13,6 g acrilato de fenoxietilo, 26,4 g de acrilato de n-butilo, 40 g de ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfónico y 2.4 g de Wako V60 (azobisisobutironitrilo) se disolvieron en
15 712 g de dimetilformamida(DMF). La carga inicial se fumigó con nitrógeno y se calentó a 95°C. Después de haber agitado durante 4 horas, se agregó otros 0,8 g de Wako V60 en 7,2 g de DMF y se continuó agitando durante otras dos horas.

Ejemplo 2:

20

Ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico-co-acrilato de n-butilo (relación ponderal 50/50)

40 g de acrilato de n-butilo, 40 g de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y 2,4 g
25 de Wako V60 (azobisisobutironitrilo) se disolvieron en 712 g de DMF. La carga inicial

se fumigó con nitrógeno y se calentó a 95°C Después de haber agitado durante 4 horas, se agregó otros 0,8 g de Wako V60 en 7,2 g de DMF y se continuó agitando durante otras dos horas.

5

Ejemplo 3:

Determinación de tamaños de partícula de dispersiones nanoparticulares de formulaciones de principio activo de diferentes polímeros y diferentes relaciones de polímero-principio activo mediante dispersión de luz cuasielástica.

Se midió después de dos y después de 24 horas.

- AMPS: ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico
- 15 PEA: acrilato de fenoxietilo
- n-BA acrilato de n-butilo

Las partes ponderales de los monómeros usados se indican, por ejemplo, mediante la secuencia numérica: 50/17/33, de modo que AMPS/PEA/n-BA 50/17/33 se tiene que leer como un polímero, que se compone de los monómeros: ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, acrilato de fenoxietilo

20 y acrilato de n-butilo en la relación ponderal de 50 a 17 a 33.

Tabla 1:

Polímero	Principio activo	Relación ponderal polímero:principio activo	Tamaño de partícula, 2 horas desp. de la prep. de la dispersión [nm]	Tamaño de partícula, 24 horas desp. de la prep. de la dispersión [nm]
AMPS/PEA/n-BA 50/17/33	Pyraclostrubina	1:1	191,9	180,7
AMPS/PEA/n-BA 50/17/33	Pyraclostrubina	0,5:1	125,8	136,3
AMPS/PEA/n-BA 50/17/33	Pyraclostrubina	0,25:1	124,3	146,6
AMPS/n-BA 50/50	Pyraclostrubina	1:1	150,3	141,7
AMPS/n-BA 50/50	Pyraclostrubina	0,5:1	98,7	105,1
AMPS/n-BA 50/50	Pyraclostrubina	0,25:1	124,1	130,4

Ejemplo 4:

5

Masas molares de los copolímeros radicales estadísticos

Las masas molares de los polímeros se determinaron mediante cromatografía de exclusión de tamaños. Como medio de contraste se usaron muestras de

10 polimetilmetacrilato.

Tabla 2:

Polímero	Medio numérico M _n	Medio ponderal M _w	M _w /M _n
AMPS/PEA/n-BA 50/17/33	5100	22500	4.4
AMPS/n-BA 50/50	4800	20000	4.2

5 Ejemplo 5:

Efecto fungicida de diferentes formulaciones de Pyraclostrobina en función de la concentración en principio activo aplicado. Los daños fueron determinados en trigo de la variedad "Kanzler", que se había infectado previamente con el hongo de la variedad

10 Puccinia recondita.

La columna "Formulación de principio activo" muestra la composición cualitativa y cuantitativa del correspondiente copolímero radical estadístico con el cual está presente el principio activo en la formulación. La relación ponderal del polímero al principio activo en todas las formulaciones era de 2 a 1.

15 La columna "Concentración" Indica la concentración en que se aplicó la formulación de principio activo.

La columna "Calidad de acción" Indica en una escala de 0 a 100 la restante infestación por el hongo después del tratamiento, indicando 100 una infestación total. El valor indicado es un valor medio de tres valores individuales.

20

AMPS: ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico
 MA, EA, BA, PEA: acrilato de metilo, etilo, butilo, acrilato de fenoxietilo

Tabla 3:

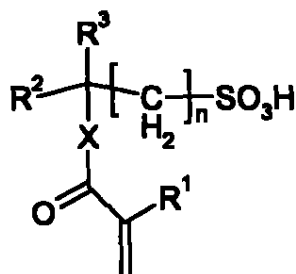
Formulación de principio activo	Concentración [ppm]	Calidad de acción (valor medio de 3 medidas)
AMPS/PEA/MA 33/17/50 + Pyraclostrubina	4	0
	2	4
	1	22
	0,5	60
	0,25	67
AMPS/PEA/EA 33/50/17 + Pyraclostrubina	4	1
	2	6
	1	17
	0,5	50
	0,25	80
AMPS/PEA 50/50 + Pyraclostrubina	4	1
	2	3
	1	27
	0,5	67
	0,25	77
AMPS/PEA/BA 50/17/33 + Pyraclostrubina	4	6
	2	18
	1	37
	0,5	70
	0,25	80
AMPS/BA 50/50 + Pyraclostrubina	4	0
	2	8
	1	33
	0,5	35
	0,25	73

Reivindicaciones

1. Formulación de principio activo, que contiene

a) por lo menos un principio activo

5 b) por lo menos ein copolímero radical estadístico, compuesto de los monómeros i), ii) y, opcionalmente, otros monómeros, donde i) es por lo menos un ácido sulfónico olefinicamente insaturado de la fórmula I



I

10

en la cual

n es 0 a 10

X es O o NR⁵

R¹ es hidrógeno o metilo

15 R², R³ significan, el uno independientemente del otro, hidrógeno, C₁ a C₆-alquilo

R⁵ es hidrógeno, alquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, alcoxialquilo, ariloxialquilo, alcoxiarilo, hidroxialquilo, (di)alquilaminoalquilo, (di)alquilaminoarilo, (di)arilaminoalquilo, alquilarilaminoalquilo,

20

alquilarilaminoarilo, pudiendo los radicales arilo estar sustituidos

o sales de los mismos o mezclas de ácido y sales y

5

ii) es por lo menos un monómero olefinicamente insaturado de la fórmula

II



10

en la que

Y es O o NR⁵,

R⁴ es hidrógeno o metilo,

R⁶, R⁶ significan hidrógeno, alquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, alcoxialquilo, ariloxialquilo, alcoxdarilo, hidroxialquilo,

15

(di)alquilaminoalquilo, (di)alquilaminoarilo,

(di)arilaminoalquilo, alquilarilaminoalquilo,

alquilarilaminoarilo, pudiendo los radicales arilo estar sustituidos,

y

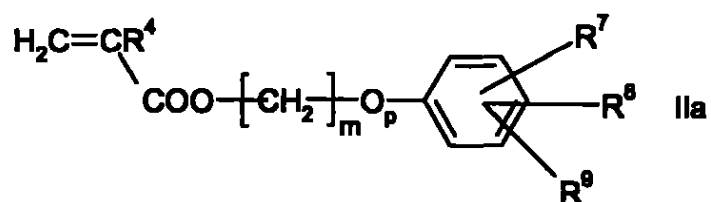
20

c) opcionalmente, otros aditivos.

2. Formulación de principio activo según la reivindicación 1, donde el por lo menos un copolímero radical estadístico está compuesto de

5 i) por lo menos un ácido sulfónico olefinicamente insaturado de la fórmula I según la reivindicación 1 o sales de los mismos o mezclas de ácido y sales,

ii) por lo menos un (met)acrilato de la fórmula IIa



10 en la que

m es 0 a 4

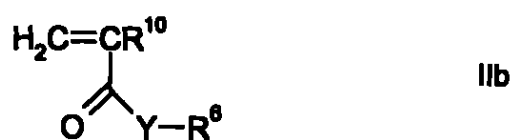
p es 0 ó 1

R⁴ es hidrógeno o metilo

15 R⁷, R⁸, R⁹ significan hidrógeno, C₁ a C₆-alquilo, halógeno, hidroxilo, C₁ a C₆-alcoxi, pudiendo los radicales alquilo y alcoxi estar sustituidos por halógeno

y

20 iii) opcionalmente, otros monómeros olefinicamente insaturados de la fórmula IIb



en la que

Y es O o NR⁵,

R¹⁰ es hidrógeno o metilo,

R⁵, R⁶ significan hidrógeno, alquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo,

5

alcoxialquilo, aril-oxialquilo, alcoxiarilo, hidroxialquilo,

(di)alquilaminoalquilo, (di)alquilaminoarilo, (di)arilaminoalquilo,

alquilarilaminoalquilo, alquilarilaminoarilo, pudiendo los

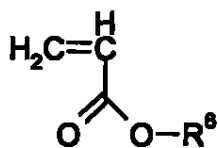
radicales arilo estar sustituidos.

10 3. Formulación de principio activo según las reivindicaciones 1 ó 2 con acrilato de fenoxietilo como monómero ii.

4. Formulación de principio activo según las reivindicaciones 1 a 3, donde el monómero i)

15 es ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico o una sal del mismo o una mezcla de ácido y sal del mismo.

5. Formulación de principio activo según las reivindicaciones 1 ó 4, donde por lo menos un monómero olefinicamente insaturado li de la fórmula IIb corresponde
20 a la fórmula IIb



IIb

5 donde R^6 es hidrógeno, alquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, alcoxilalquilo, arioxalquilo, alcoxiarilo, hidroxalquilo, (di)alquilaminoalquilo, (di)alquilaminoarilo, (di)arilaminoalquilo, alquilarilaminoalquilo, alquilarilaminoarilo, pudiendo los radicales arilo estar sustituidos.

6. Formulación de principio activo según las reivindicaciones 1 a 4, donde el por lo menos un copolímero radical estadístico está compuesto de
- i) ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico o sales del mismo o una mezcla de ácido y sal del mismo
 - ii) acrilato de fenoxietilo
 - iii) por lo menos un monómero olefinicamente insaturado de la fórmula IIc



15 donde Y es O

R^{10} es hidrógeno o metilo,

R^5, R^6 significan hidrógeno, alquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, alcoxilalquilo, arioxalquilo, alcoxidarilo, hidroxalquilo, (di)alquilaminoalquilo, (di)alquilaminoarilo, (di)arilaminoalquilo, alquilarilaminoalquilo, alquilarilaminoarilo, pudiendo los radicales arilo estar sustituidos.

20

7. Formulación de principio activo según las reivindicaciones 1 a 5, donde el por lo menos un copolímero radical estadístico está compuesto de
- i) ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico o sales del mismo o una mezcla de ácido y sal del mismo y
 - 5 ii) acrilato de fenoxietilo.
8. Formulación de principio activo según las reivindicaciones 1 a 7, donde el porcentaje del ácido sulfónico o de una sal del mismo o de una mezcla de ácido y sal del mismo en la masa total del copolímero oscila de 10 a 90 por ciento en
- 10 peso.
9. Formulación de principio activo según las reivindicaciones 1 a 8, donde el porcentaje del ácido sulfónico o de una sal del mismo o de una mezcla de ácido y sal del mismo en la masa total del copolímero oscila de 30 a 70 por ciento en
- 15 peso.
10. Formulación de principio activo según las reivindicaciones 1 a 9, donde la relación de los porcentajes en peso del componente a) al componente b) oscila de 1:10 hasta 10:1.
- 20
11. Formulación de principio activo según las reivindicaciones 1 a 10, donde la relación de los porcentajes en peso del componente a) al componente b) oscila de 1:4 a 4:1.

12. Formulación de principio activo según las reivindicaciones 1 a 11, donde la relación de los porcentajes en peso del componente a) al componente b) oscila de 1:2 a 2:1.
- 5 13. Formulación de principio activo según las reivindicaciones 1 a 12, donde el componente a) es un principio activo fitosanitario.
14. Formulación de principio activo según la reivindicación 13, donde el por lo menos un principio activo es seleccionado del grupo de los fungicidas.
- 10 15. Formulación de principio activo según la reivindicación 14, donde el por lo menos un principio activo es seleccionado del grupo de las estrobilurinas.
- 15 16. Formulación de principio activo según la reivindicación 15, donde el por lo menos un principio activo es Pyraclostrobina.
17. Formulación de principio activo según las reivindicaciones 1 a 16 en forma sólida.
- 20 18. Formulación de principio activo según las reivindicaciones 1 a 16 en forma de una solución líquida, que contiene, en caso dado, otros aditivos.
19. Formulación de principio activo según las reivindicaciones 1 a 16 en forma de una dispersión acuosa que contiene, en caso dado, otros aditivos.

20. Formulación de principio activo según la reivindicación 19, donde el diámetro de partícula medio determinado por dispersión de luz cuasielástica es por debajo de 1 micrómetro.
- 5 21. Formulación de principio activo según las reivindicaciones 19 ó 20 donde el diámetro de partícula medio determinado por dispersión de luz cuasielástica es por debajo de 300 nanómetros.
- 10 22. Formulación de principio activo según las reivindicaciones 19 a 21, donde el diámetro de partícula medio determinado por dispersión de luz cuasielástica es por debajo de 100 nanómetro.
- 15 23. Procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas, caracterizado porque se ponen las formulaciones de principio activo según las reivindicaciones 1 a 18 en contacto con un sistema acuoso, opcionalmente, bajo adición de uno o varios aditivos, y se dispersa de manera usual.
- 20 24. Procedimiento para la preparación de una formulación de principio activo según las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque se disuelven los componentes a) y b) y, en caso dado, c), así como, opcionalmente otros aditivos, cada uno separadamente del otro, en disolventes orgánicos iguales o diferentes y se mezclan las soluciones entre si
- 25 o se prepara una solución conjunta de los componentes a) y b) y, en caso dado, c), así como, opcionalmente otros aditivos, presentando como carga inicial uno

de los componentes en forma disuelta en un disolvente orgánico, se agregan los otros componentes y se disuelven, y luego se elimina el disolvente substancialmente de manera usual.

- 5 25. Procedimiento para la preparación de una formulación de principio activo según las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque se convierte el componente b) y, opcionalmente, otros aditivos en una solución acuosa, se disuelven los componentes a) y, en caso dado, c), así como, opcionalmente, otros aditivos, en uno o varios disolventes orgánicos miscibles con agua, se mezclan las
- 10 soluciones entre si, y se obtiene la formulación de principio activo mediante aporte de energía en forma de una dispersión y luego se elimina, opcionalmente, el disolvente substancialmente de manera usual.
26. Procedimiento para combatir plagas animales u hongos nocivos, caracterizado
- 15 porque se tratan las plagas u hongos nocivos, su habitat o las plantas, áreas, materiales o recintos a mantener libres de las plagas u hongos nocivos, con una cantidad efectiva de una formulación según las reivindicaciones 13 a 21.
27. Procedimiento para combatir el crecimiento de plantas indeseadas,
- 20 caracterizado porque se tratan las plantas indeseadas y/o su habitat con una cantidad efectiva herbicida de una formulación según las reivindicaciones 13 a 21.
28. Formulación de principio activo, que contiene Pyraclostrobina, donde el diámetro
- 25 de partícula medio determinado por dispersión de luz cuasielástica es inferior a

un micrómetro, preferentemente, inferior a 300 nanómetros, especialmente inferior a 100 nanómetros.

Formulaciones de principio activo nanoparticulares**Resumen**

- 5 El objeto de la presente invención son formulaciones de principio activo, que contienen por lo menos un principio activo o de efecto y por lo menos un copolímero radical estadístico. Los copolímeros se componen de monómeros que llevan grupos de ácido sulfónico y otros compuestos olefinicamente insaturados.
- Las formulaciones son dispersables en un medio acuoso en forma nanoparticular. La
- 10 Invención comprende, además, procedimientos para la preparación de formulaciones sólidas y líquidas, así como el uso de las mismas.

PATENT COOPERATION TREATY

Patente, Marken u. Lizenzen PCT 21. Sep. 2005 NOTIFICATION OF THE RECORDING OF A CHANGE (PCT Rule 92bis.1 and Administrative Instructions, Section 422)		From the INTERNATIONAL BUREAU To: AST/R, KW AST/IV BASF Aktiengesellschaft 67056 Ludwigshafen Germany	
Date of mailing (day/month/year) 12 September 2005 (12.09.2005)			
Applicant's or agent's file reference 0000055019		IMPORTANT NOTIFICATION	
International application No. PCT/EP2004/011797 0		International filing date (day/month/year) 19 October 2004 (19.10.2004)	
1. The following indications appeared on record concerning: ☒ the applicant ☒ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative			
Name and Address HADELER, Joachim Wormser Str.51 67227 Frankenthal Germany		State of Nationality DE	State of Residence DE
		Telephone No.	
		Facsimile No.	
		Teleprinter No.	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning: ☐ the person ☐ the name ☒ the address ☐ the nationality ☐ the residence			
Name and Address HADELER, Joachim Philosophenweg 46 34121 Kassel Germany		State of Nationality DE	State of Residence DE
		Telephone No.	
		Facsimile No.	
		Teleprinter No.	
3. Further observations, if necessary: The applicant's new address on the demand form has been considered by the International Bureau as a request for the recording of a change under PCT Rule 92bis. In case of disagreement, the International Bureau should be notified immediately.			
4. A copy of this notification has been sent to: ☒ the receiving Office ☐ the designated Offices concerned ☐ the International Searching Authority ☒ the elected Offices concerned ☒ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:			
The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland		Authorized officer Alexandre BOUVIER	
Facsimile No. (41-22) 338.70.80		Telephone No. (41-22) 338 8765	

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

(Kapitel II des Vertrags über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0000055019/LEH	WEITERES VORGEHEN siehe Formblatt PCT/PEAA/16	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/011797	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 19.10.2004	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 30.10.2003
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK A01N25/04, A01N25/30, A01N47/24		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		
1. Bei diesem Bericht handelt es sich um den internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, der von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde nach Artikel 35 erstellt wurde und dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt wird. 2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 7 Blätter einschließlich dieses Deckblatts. 3. Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; diese umfassen a. ☒ (an den Anmelder und das Internationale Büro gesandt) insgesamt 5 Blätter; dabei handelt es sich um ☒ Blätter mit der Beschreibung, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit Berichtigungen, denen die Behörde zugestimmt hat (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsvorschriften). ☐ Blätter, die frühere Blätter ersetzen, die aber aus den in Feld Nr. 1, Punkt 4 und im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde eine Änderung enthalten, die über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgeht. b. ☐ (nur an das Internationale Büro gesandt) insgesamt (bitte Art und Anzahl der/des elektronischen Datenträger(s) angeben), der/die ein Sequenzprotokoll und/oder die dazugehörigen Tabellen enthält/enthalten, nur in computerlesbarer Form, wie im Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll angegeben (siehe Abschnitt 802 der Verwaltungsvorschriften).		
4. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten: ☒ Feld Nr. I Grundlage des Bescheids ☐ Feld Nr. II Priorität ☐ Feld Nr. III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit ☐ Feld Nr. IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung ☒ Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung ☒ Feld Nr. VI Bestimmte angeführte Unterlagen ☒ Feld Nr. VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung ☒ Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung		
Datum der Einreichung des Antrags 29.08.2005	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 07.03.2006	
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tlx 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter/Bediensteter Molina de Alba, J Tel. +49 89 2399-7823 	

Feld Nr. 1 Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der Sprache beruht der Bericht auf der internationalen Anmeldung in der Sprache, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.
 - ☐ Der Bericht beruht auf einer Übersetzung aus der Originalsprache in die folgende Sprache, bei der es sich um die Sprache der Übersetzung handelt, die für folgenden Zweck eingereicht worden ist:
 - ☐ internationale Recherche (nach Regeln 12.3 und 23.1 b))
 - ☐ Veröffentlichung der internationalen Anmeldung (nach Regel 12.4)
 - ☐ internationale vorläufige Prüfung (nach Regeln 55.2 und/oder 55.3)
2. Hinsichtlich der Bestandteile* der internationalen Anmeldung beruht der Bericht auf *(Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt)*.

Beschreibung, Seiten

1-27

In der ursprünglich eingereichten Fassung

Ansprüche, Nr.

1-23

eingegangen am 29.08.2005 mit Schreiben vom 29.08.2005

- ☐ einem Sequenzprotokoll und/oder etwaigen dazugehörigen Tabellen - siehe Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll
3. ☐ Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:
 - ☐ Beschreibung: Seite
 - ☐ Ansprüche: Nr.
 - ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
 - ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
 - ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):
 4. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der diesem Bericht beigelegten und nachstehend aufgelisteten Änderungen erstellt worden, da diese aus den im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2 c)).
 - ☐ Beschreibung: Seite
 - ☐ Ansprüche: Nr.
 - ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
 - ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
 - ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):

* Wenn Punkt 4 zutrifft, können einige oder alle dieser Blätter mit der Bemerkung "ersetzt" versehen werden.

siehe Beiblatt

und / oder

siehe Beiblatt

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:

siehe Beiblatt

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

siehe Beiblatt

1) Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

- D1:** US-A-4 512 969 (CHEN ET AL) 23. April 1985 (1985-04-23)
- D2:** EP-A2-0 039 788 (BASF AKTIENGESellschaft) 18. November 1981 (1981-11-18)
- D3:** WO 2004/000916 A2 (NANOPHASE TECHNOLOGIES CORPORATION) 31. Dezember 2003 (2003-12-31)
- D4:** EP-A2-0 750 899 (SHISEIDO COMPANY LIMITED) 2. Januar 1997 (1997-01-02)
- D5:** EP-A2-0 446 636 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 18. September 1991 (1991-09-18)

2) Die vom Anmelder eingereichten Änderungen (29.08.2005) entsprechen den Erfordernissen des Artikels 34(2)(b) PCT. Die Anmeldung bezieht sich jetzt auf Wirkstoffformulierungen, die einen Fungizid und mindestens ein statistisches radikalisches Copolymer enthalten, das aus den Monomeren I (Acrylester- oder Acrylamid-Sulfonsäure) und II (Acrylsäure-, Acrylester- oder Acrylamid-Derivat) aufgebaut wird und wobei das Polymer zwingend mindestens einen (Meth)acrylsäureester der Formel IIb einpolymerisiert enthält.

3) Zu Punkt V

3.1 Neuheit (Art. 33(2) PCT)

Für die Prüfung der Neuheit muss zuerst erwähnt werden, dass der Gegenstand der Ansprüche 1, 2, 4, und 5 nicht klar ist, denn die Ansprüche 2, 4 und 5 scheinen Anspruch 1 zu widersprechen. Der Grund dafür ist, dass in Anspruch 1 das Monomer IIb als wesentlich genannt wird, während in den von Anspruch 1 abhängigen Ansprüchen 2, 4 und 5 dieses Merkmal nur für optional gehalten wird oder sogar abwesend ist. In Anbetracht dessen, dass Anspruch 1 der unabhängige Anspruch ist und dass der Anmelder IIb als ein wesentliches Merkmal betrachtet (siehe Brief vom 29.08.2005, letzter Absatz), **Ist die Neuheit der Ansprüche auf der Basis des unabhängigen Anspruchs 1 geprüft worden.** Der Gegenstand der Ansprüche 2, 4 und 5 wird daher als von Anspruch 1 eingeschlossen angesehen.

D1 betrifft (cf. Zusammenfassung) die Herstellung von Dispersionen eines hydrophoben

Wirkstoffs im wässrigen Milieu. Die dispergierte Phase besteht aus Teilchen eines synthetischen Polymers mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 0.02-0.2 µm, die mit dem hydrophoben Wirkstoff beladen sind. Mögliche Wirkstoffe sind Insektizide, Herbizide, Mitizide, Hormone, Vitamine oder Enzyme. Die bevorzugten Copolymere (vgl. Sp. 9-13) enthalten mindestens Alkylacrylat und 3-Acryloyloxypropan-1-Sulfonsäure als Monomere. Die meisten der bevorzugten Polymere, und zwar L1, L2, L4, L5, L8-L18, L20, L22-L30, L36, L37, L41-L43, L46-L54, L56, L59, L65, L68, L71, L72, L74 und L76, entsprechen den in Anspruch 1 definierten Polymeren. In den Beispielen 1 und 2 werden Methyl-Parathion bzw. Parathion dispergiert.

D2 offenbart (vgl. Zusammenfassung) die Herstellung von Formulierungen aus Kupferkomplexen zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen. In Beispiel 20 wird ein Kupferkomplex in einer Lösung stabilisiert, mittels eines Copolymers aus 1/3 Acrylsäure, 1/3 Maleinsäureanhydrid und 1/3 Acrylamidodimethylpropansulfonsäure. Die Lösung ist lagerstabil, mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar und gibt beim Auftrocknen einen wasserbeständigen Trockenrückstand.

D4 bezieht sich (vgl. Zusammenfassung) auf kosmetische Emulsionen oder Lösungen, die von einem Copolymer aus (Meth)Acrylamidoalkylsulfonsäure und N-substituierten (Meth)Acrylamid stabilisiert werden. Die Synthese-Beispiele 1-12 zeigen die Herstellung der stabilisierenden Copolymere, durch die die Zusammensetzungen der Beispiele 4-9 stabilisiert werden.

Beispiel 33 von D5 zeigt eine pharmazeutische Zusammensetzung auf der Basis von einem Copolymer aus N-Vinylacetamid, Acrylsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure.

Da die in D1, D4 und D5 definierten Wirkstoffformulierungen keine Fungizide enthalten und die Polymere von D2 kein Monomer der Formel IIb einschließen, nehmen D1, D2, D4 und D5 den Gegenstand des Anspruchs 1 nicht vorweg. Diese Dokumente sind ebenfalls nicht relevant für die Neuheit der weiteren unabhängigen Ansprüche - und zwar für Ansprüche 19-23, denn diese implizieren auch Wirkstoffformulierungen wie in Anspruch 1.

3.2 Erfinderische Tätigkeit (Art. 33(3) PCT)

D1 wird als der nächstliegende Stand der Technik angesehen. Der Gegenstand der unabhängigen Ansprüche 1 und 19-23 unterscheidet sich von D1 dadurch, dass der formulierte Wirkstoff ein Fungizid ist. Die von der Anmeldung zu lösende Aufgabe kann somit darin gesehen werden, Nanodispersionen von schwer wasserlöslichen Fungiziden im wässrigem Milieu bereitzustellen.

Es ist für den Fachmann offensichtlich, dass Wirkstoffe, die ähnliche Wasserlöslichkeits-Eigenschaften aufweisen, gleich formuliert werden können, ungeachtet ihrer biologischen Wirkung. Aus diesem Grund würde der Fachmann die Fungizide der Anmeldung durch die in D1 angegebenen Polymere als fungizide nanopartikuläre Dispersionen formulieren. Somit würde er ohne erfinderisches Zutun zu Wirkstoffformulierungen wie beansprucht gelangen.

Die abhängigen Ansprüche scheinen auch keine Merkmale zu enthalten, die in Kombination mit den Merkmalen irgendeines Anspruchs, auf den sie sich beziehen, die Erfordernisse des PCT in Bezug auf erfinderische Tätigkeit erfüllen. Es ist hier auch anzumerken, dass manche abhängige Ansprüche sich von D1 in der Zusammensetzung des Polymers unterscheiden. Für diese Ansprüche wäre die zu lösende Aufgabe, alternative nanopartikuläre Wirkstoffkombinationen herzustellen. Jedoch ist es nicht klar, ob bei diesen Ansprüchen die zu lösende Aufgabe für den ganzen beanspruchten Schutzzumfang gelöst werden kann. Die Tatsache, dass Anspruch 23 nur ausgewählte Wirkstoffkombinationen, die einen bestimmten mittleren Teilchendurchmesser von weniger als 1 Mikrometer beansprucht, lässt zweifeln, dass alle beanspruchten Wirkstoffformulierungen die gewünschten Nanodispersionen leisten. Daher kann eine erfinderische Tätigkeit nicht anerkannt werden.

Der Anmelder wird weiter darauf hingewiesen, dass eine erfinderische Tätigkeit auch nicht anerkannt werden kann für Ansprüche, die Definitionen von Arylresten enthalten, in denen die Arylreste substituiert werden können, ohne die möglichen Substituenten zu erwähnen. Der Grund dafür ist, dass so eine Definition Formulierungen einschliesst, die weiter entfernt von den gegebenen Beispielen liegen als die im Stand der Technik beschriebenen Formulierungen.

3.3 Gewerbliche Anwendbarkeit (Art. 33(4) PCT)

Wird für die Ansprüche 1-23 anerkannt.

4) Zu Punkt VI

D3 wurde nach der von der vorliegenden Anmeldung beanspruchten Priorität (30.10.2003) - und zwar am 31.12.2003 mit Priorität vom 04.02.2002 - veröffentlicht. Falls die Priorität der Anmeldung rechtmässig beansprucht worden ist, gehört D3 nicht zum Stand der Technik gemäß Regel 64.1(b)(ii) PCT.

5) Zu Punkt VIII

Im Widerspruch zu den Erfordernissen der Regel 5.1 a) ii) PCT werden in der Beschreibung weder der in den Dokumenten D1 und D3 offenbarte einschlägige Stand der Technik noch diese Dokumente angegeben.

6) Zu Punkt VIII

Der Gegenstand der Ansprüche 1, 2, 4, und 5 ist nicht klar (Art. 6 PCT). Die Ansprüche 2, 4 und 5 scheinen Anspruch 1 zu widersprechen, denn für Anspruch 1 ist das Monomer IIb ein wesentliches Merkmal, während für die von Anspruch 1 abhängigen Ansprüche 2, 4 und 5 dieses Merkmal nur für optional gehalten wird oder sogar abwesend ist.

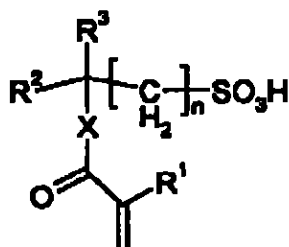
Die bevorzugten Ausführungsformen des Anspruchs 23 entsprechen den Erfordernissen des Artikels 6 PCT nicht (siehe auch die PCT-Richtlinien 5.40).

Patentansprüche

1. Wirkstoffformulierung enthaltend

- 5 a) mindestens einen Wirkstoff ausgewählt aus der Gruppe der Fungizide
b) mindestens ein statistisches radikalisches Copolymer, aufgebaut aus den Monomeren I), II) und optional weiteren Monomeren, wobei

- i) mindestens eine olefinisch ungesättigte Sulfonsäure der Formel I



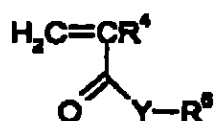
10

wobei

- n 0 bis 10
X O oder NR⁵
R¹ Wasserstoff oder Methyl
15 R², R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁ bis C₆-Alkyl
R⁵ Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Alkoxyalkyl, Aryloxyalkyl, Alkoxyaryl, Hydroxyalkyl, (Di)Alkylaminoalkyl, (Di)Alkylaminoaryl, (Di)Arylaminoalkyl, Alkylarylaminoalkyl, Alkylarylaminoaryl, wobei die Arylreste substituiert
20 sein können

oder Salze davon oder Mischungen aus Säure und Salzen und

- 25 II) mindestens ein olefinisch ungesättigtes Monomer der Formel II



- wobei
Y O oder NR⁵,
R⁴ Wasserstoff oder Methyl,
30 R⁵, R⁶ Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Alkoxyalkyl, Aryloxyalkyl, Alkoxyaryl, Hydroxyalkyl, (Di)Alkylaminoalkyl, (Di)Alkylaminoaryl, (Di)Arylaminoalkyl, Alkylarylaminoalkyl

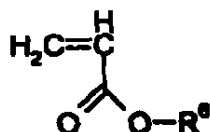
20

kyl, Alkylarylaminooaryl, wobei die Arylreste substituiert sein können,

bedeuten,

wobei mindestens ein olefinisch ungesättigtes Monomer II der Formel IIb entspricht,

5



IIb

wobei R^8 Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Alkoxyalkyl, Aryloxyalkyl, Alkoxyaryl, Hydroxyalkyl, (Di)Alkylaminoalkyl, (Di)Alkylaminoaryl, (Di)Arylaminoalkyl, Alkylarylaminooalkyl, Alkylarylaminooaryl, wobei die Arylreste substituiert sein können, bedeutet und

10

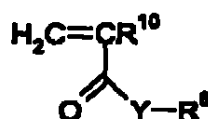
15 c) optional weitere Zusatzstoffe.

2. Wirkstoffformulierung nach Anspruch 1, wobei das mindestens eine statistische radikalische Copolymer aufgebaut ist aus

20 I) mindestens einer olefinisch ungesättigten Sulfonsäure der Formel I gemäß Anspruch 1 oder Salzen davon oder Mischungen aus Säure und Salzen,

II) Phenoxyethylacrylat,

25 III) optional weiteren olefinisch ungesättigten Monomeren der Formel IIb



IIb

wobei

Y O oder NR^5 ,

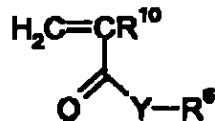
R^{10} Wasserstoff oder Methyl,

R^9, R^8 Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Alkoxyalkyl, Aryloxyalkyl, Alkoxyaryl, Hydroxyalkyl, (Di)Alkylaminoalkyl, (Di)Alkylaminoaryl, (Di)Arylaminoalkyl, Alkylarylaminooalkyl, Alkylarylaminooaryl, wobei die Arylreste substituiert sein können, bedeuten.

30

30

3. Wirkstoffformulierung nach den Ansprüchen 1 oder 2, wobei das Monomer i)
2-Acrylamido-2-Methyl-1-propansulfonsäure oder ein Salz davon oder eine Mischung aus Säure und Salz davon ist.
4. Wirkstoffformulierung nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei das mindestens eine statistische radikalische Copolymer aufgebaut ist aus
- i) 2-Acrylamido-2-Methyl-1-propansulfonsäure oder Salzen davon oder einer Mischung aus Säure und Salz davon
- 10 ii) Phenoxyethylacrylat
- iii) mindestens einem olefinisch ungesättigten Monomer der Formel IIc



IIc

- 15 wobei Y O
R¹⁰ Wasserstoff oder Methyl,
R⁶, R⁸ Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Alkoxyalkyl,
Aryloxyalkyl, Alkoxyaryl, Hydroxyalkyl, (Di)Alkylaminoalkyl,
(Di)Alkylaminoaryl, (Di)Arylaminoalkyl, Alkylarylaminoalkyl,
Alkylarylaminoaryl, wobei die Arylreste substituiert sein
20 können,
bedeuten.

5. Wirkstoffformulierung nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei das mindestens eine statistische radikalische Copolymer aufgebaut ist aus
- 25 i) 2-Acrylamido-2-Methyl-1-propansulfonsäure oder Salzen davon oder einer Mischung aus Säure und Salz und
ii) Phenoxyethylacrylat
6. Wirkstoffformulierung nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei der Anteil der Sulfonsäure oder eines Salzes oder einer Mischung aus Säure und Salz an der Gesamtmasse des Copolymers 10 bis 90 Gewichtsprozent beträgt.
- 30 7. Wirkstoffformulierung nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei der Anteil der Sulfonsäure oder eines Salzes davon oder einer Mischung aus Säure und Salz an der Gesamtmasse des Copolymers 30 bis 70 Gewichtsprozent beträgt.
- 35 8. Wirkstoffformulierung nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei das Verhältnis der Gewichtsanteile von Komponente a) zu Komponente b) im Bereich von 1:10 bis 10:1 liegt.
- 40

31

9. Wirkstoffformulierung nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei das Verhältnis der Gewichtsanteile von Komponente a) zu Komponente b) im Bereich von 1:4 bis 4:1 liegt.
- 5 10. Wirkstoffformulierung nach den Ansprüchen 1 bis 9, wobei das Verhältnis der Gewichtsanteile von Komponente a) zu Komponente b) im Bereich von 1:2 bis 2:1 liegt.
- 10 11. Wirkstoffformulierung nach den Ansprüchen 1 bis 10, wobei der mindestens eine Wirkstoff ausgewählt ist aus der Gruppe der Stroblurine.
12. Wirkstoffformulierung nach Anspruch 11, wobei der mindestens eine Wirkstoff Pyraclostrobin ist.
- 15 13. Wirkstoffformulierung gemäß den Ansprüchen 1 bis 12 in fester Form.
14. Wirkstoffformulierung gemäß den Ansprüchen 1 bis 12 in Form einer flüssigen Lösung, enthaltend gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe.
- 20 15. Wirkstoffformulierung gemäß den Ansprüchen 1 bis 12 in Form einer wässrigen Dispersion enthaltend gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe.
16. Wirkstoffformulierung nach Anspruch 15, wobei der durch quasioelastische Lichtstreuung bestimmte mittlere Teilchendurchmesser weniger als 1 Mikrometer beträgt.
- 25 17. Wirkstoffformulierung nach den Ansprüchen 15 oder 16, wobei der durch quasioelastische Lichtstreuung bestimmte mittlere Teilchendurchmesser weniger als 300 Nanometer beträgt.
- 30 18. Wirkstoffformulierung nach den Ansprüchen 15 bis 17, wobei der durch quasioelastische Lichtstreuung bestimmte mittlere Teilchendurchmesser weniger als 100 Nanometer beträgt.
- 35 19. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen dadurch gekennzeichnet, dass man die Wirkstoffformulierungen nach den Ansprüchen 1 bis 15, gegebenenfalls unter Zugabe eines oder mehrerer Zusatzstoffe, mit einem wässrigen System in Kontakt bringt und in üblicher Weise dispergiert.
- 40 20. Verfahren zur Herstellung einer Wirkstoffformulierung gemäß den Ansprüchen 1 bis 15 dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponenten a) und b) und gegebenenfalls c) sowie optional weitere Zusatzstoffe getrennt voneinander in glei-

32

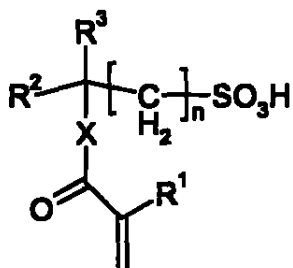
- chen oder verschiedenen organischen Lösungsmitteln löst und die Lösungen miteinander mischt
oder
eine gemeinsame Lösung der Komponenten a) und b) und gegebenenfalls c)
sowie optional weiteren Zusatzstoffen herstellt, indem man eine der Komponenten in einem organischen Lösungsmittel gelöst vorlegt, die weiteren Komponenten hinzufügt und löst und optional anschließend das Lösungsmittel in üblicher Weise weitestgehend entfernt.
- 5
- 10 21. Verfahren zur Herstellung einer Wirkstoffformulierung gemäß Anspruch 1 bis 16 dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponente b) sowie optional weitere Zusatzstoffe in wässrige Lösung bringt, die Komponenten a) und gegebenenfalls c) sowie optional weitere Zusatzstoffe in einem oder mehreren mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln löst, die Lösungen der Komponenten miteinander mischt, und man durch Energieeintrag die Wirkstoffformulierung in dispergierter Form erhält und optional anschließend die Lösungsmittel in üblicher Weise weitestgehend entfernt.
- 15
- 20 22. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Flächen, Materialien oder Räume mit einer wirksamen Menge einer Formulierung gemäß den Ansprüchen 1 bis 18 behandelt.
- 25 23. Wirkstoffformulierung erhältlich durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 21 enthaltend Pyraclostrobin, wobei der durch quasielastische Lichtstreuung bestimmte mittlere Teilchendurchmesser weniger als 1 Mikrometer, bevorzugt weniger als 300 Nanometer, besonders bevorzugt weniger als 100 Nanometer beträgt.

We claim:

1. An active compound formulation comprising

- a) at least one active compound chosen from the group of the fungicides
 b) at least one random radical copolymer formed from the monomers i), ii) and optionally additional monomers, in which

i) is at least one olefinically unsaturated sulfonic acid of the formula I



In which

n is 0 to 10

X is O or NR⁵

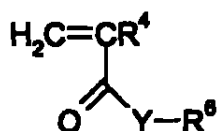
R¹ is hydrogen or methyl

R², R³ are, independently of one another, hydrogen or C₁-C₈-alkyl

R⁵ is hydrogen, alkyl, aryl, alkylaryl, arylalkyl, alkoxyalkyl, aryloxyalkyl, alkoxyaryl, hydroxyalkyl, (di)alkylaminoalkyl, (di)alkylaminoaryl, (di)arylaminomethyl, alkylarylaminoalkyl, or alkylarylaminoaryl, it being possible for the aryl radicals to be substituted,

or salts thereof or mixtures of acid and salts, and

ii) is at least one olefinically unsaturated monomer of the formula II



in which

Y is O or NR⁵,

R⁴ is hydrogen or methyl,

R⁵, R⁶ are hydrogen, alkyl, aryl, alkylaryl, arylalkyl, alkoxyalkyl, aryloxyalkyl, alkoxyaryl, hydroxyalkyl, (di)alkylaminoalkyl,

AMENDED SHEET

(di)alkylaminoaryl, (di)arylaminoalkyl, alkylarylaminoalkyl or alkylarylaminoaryl, it being possible for the aryl radicals to be substituted,

in which at least one olefinically unsaturated monomer ii) corresponds to the formula IIb,



in which R^6 is alkyl, aryl, alkylaryl, arylalkyl, alkoxyalkyl, aryloxyalkyl, alkoxyaryl, hydroxyalkyl, (di)alkylaminoalkyl, (di)alkylaminoaryl, (di)arylaminoalkyl, alkylarylaminoalkyl or alkylarylaminoaryl, it being possible for the aryl radicals to be substituted,

and

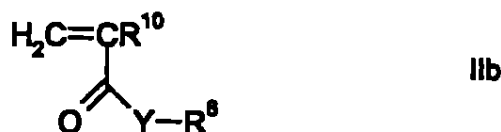
c) optionally additional additives.

2. The active compound formulation according to claim 1, wherein the at least one random radical copolymer is formed from

i) at least one olefinically unsaturated sulfonic acid of the formula I according to claim 1 or salts thereof or mixtures of acid and salts,

ii) phenoxyethyl acrylate,

iii) optionally additional olefinically unsaturated monomers of the formula IIb



In which

Y is O or NR^5 ,

R^{10} is hydrogen or methyl,

R^5, R^6 are hydrogen, alkyl, aryl, alkylaryl, arylalkyl, alkoxyalkyl, aryloxyalkyl, alkoxyaryl, hydroxyalkyl, (di)alkylaminoalkyl, (di)alkylaminoaryl, (di)arylaminoalkyl, alkylarylaminoalkyl or alkylarylaminoaryl, it being possible for the aryl radicals to be substituted.

AMENDED SHEET

3. The active compound formulation according to claim 1 or 2, wherein the monomer i) is 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid or a salt thereof or a mixture of acid and salt thereof.
- 5 4. The active compound formulation according to claims 1 to 3, wherein the at least one random radical copolymer is formed from
- i) 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid or salts thereof or a mixture of acid and salt thereof
- ii) phenoxyethyl acrylate
- 10 iii) at least one olefinically unsaturated monomer of the formula IIc



- In which Y is O
- R¹⁰ is hydrogen or methyl,
- 15 R⁵, R⁶ are hydrogen, alkyl, aryl, alkylaryl, arylalkyl, alkoxyalkyl, aryloxyalkyl, alkoxyaryl, hydroxyalkyl, (di)alkylaminoalkyl, (di)alkylaminoaryl, (di)arylaminoalkyl, alkylarylaminoalkyl or alkylarylaminoaryl, it being possible for the aryl radicals to be substituted.
- 20 5. The active compound formulation according to claims 1 to 4, wherein the at least one random radical copolymer is formed from
- i) 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid or salts thereof or a mixture of acid and salt, and
- 25 ii) phenoxyethyl acrylate.
6. The active compound formulation according to claims 1 to 5, wherein the proportion of the sulfonic acid or of a salt or of a mixture of acid and salt in the total weight of the copolymer is 10 to 90 percent by weight.
- 30 7. The active compound formulation according to claims 1 to 6, wherein the proportion of the sulfonic acid or of a salt thereof or of a mixture of acid and salt in the total weight of the copolymer is 30 to 70 percent by weight.
- 35 8. The active compound formulation according to claims 1 to 7, wherein the ratio of the proportion by weight of component a) to the proportion by weight of component b) ranges from 1:10 to 10:1.

AMENDED SHEET

9. The active compound formulation according to claims 1 to 8, wherein the ratio of the proportion by weight of component a) to the proportion by weight of component b) ranges from 1:4 to 4:1.
- 5 10. The active compound formulation according to claims 1 to 9, wherein the ratio of the proportion by weight of component a) to the proportion by weight of component b) ranges from 1:2 to 2:1.
- 10 11. The active compound formulation according to claims 1 to 10, wherein the at least one active compound is chosen from the group of the strobilurins.
12. The active compound formulation according to claim 11, wherein the at least one active compound is pyraclostrobin.
- 15 13. The active compound formulation according to claims 1 to 12, in solid form.
14. The active compound formulation according to claims 1 to 12, in the form of a fluid solution comprising, if appropriate, additional additives.
- 20 15. The active compound formulation according to claims 1 to 12, in the form of an aqueous dispersion comprising, if appropriate, additional additives.
16. The active compound formulation according to claim 15, wherein the average particle diameter, determined by quasielastic light scattering, is less than 1 micrometer.
- 25 17. The active compound formulation according to claim 15 or 16, wherein the average particle diameter, determined by quasielastic light scattering, is less than 300 nanometers.
- 30 18. The active compound formulation according to claims 15 to 17, wherein the average particle diameter, determined by quasielastic light scattering, is less than 100 nanometers.
- 35 19. A process for the preparation of aqueous dispersions, which comprises bringing the active compound formulation according to claims 1 to 15, if appropriate with addition of one or more additives, into contact with an aqueous system and conventionally dispersing.
- 40 20. A process for the preparation of an active compound formulation according to claims 1 to 15, which comprises dissolving the components a) and b) and if appropriate c), and optionally additional additives, separately from one another,

AMENDED SHEET

- in identical or different organic solvents and mixing the solutions with one another
or
preparing a combined solution of the components a) and b) and if appropriate c),
5 and optionally additional additives, by presenting one of the components dissolved in an organic solvent, adding the additional components and dissolving, and optionally subsequently removing the solvent in a conventional way to the greatest possible extent.
- 10 21. A process for the preparation of an active compound formulation according to claims 1 to 15, which comprises forming an aqueous solution of the component b), and optionally additional additives, dissolving the components a) and, if appropriate, c), and optionally additional additives, in one or more water-miscible organic solvents, mixing the solutions of the components with one another and
15 obtaining the active compound formulation in dispersed form by introduction of energy, and optionally subsequently removing the solvents in the conventional way to the greatest possible extent.
- 20 22. A process for combating harmful fungi, which comprises treating the harmful fungi, their habitat or the plants, surfaces, materials or spaces to be kept free therefrom with an effective amount of a formulation according to claims 1 to 18.
- 25 23. An active compound formulation comprising pyraclostrobin which can be obtained by a process according to any of claims 19 to 21, wherein the average particle diameter, determined by quasielastic light scattering, is less than 1 micrometer, preferably less than 300 nanometers and particularly preferably less than 100 nanometers.

REIVINDICACIONES MODIFICADAS

PARA EFECTUAR

EXAMEN DE PATENTABILIDAD

121
122

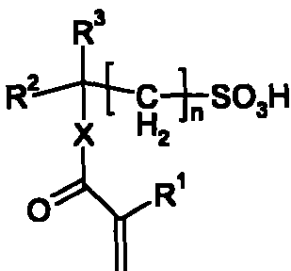
Reivindicaciones

1. Formulación de principio activo, que contiene

a) por lo menos un principio activo seleccionado del grupo de los fungicidas

5 b) b) por lo menos ein copolímero radical estadístico, compuesto de los monómeros i), ii) y, opcionalmente, otros monómeros, donde

i) es por lo menos un ácido sulfónico olefinicamente insaturado de la fórmula I



10

en la cual

n es 0 a 10

X es O o NR⁵

R¹ es hidrógeno o metilo

15 R², R³ significan, el uno independientemente del otro, hidrógeno, C₁ a C₈-alquilo

R⁵ es hidrógeno, alquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, alcoxialquilo, ariloxialquilo, alcoxilarilo, hidroxialquilo, (di)alquilaminoalquilo, (di)alquilaminoarilo, (di)arilaminoalquilo, alquilarilaminoalquilo,

20

alquilarilaminoarilo, pudiendo los radicales arilo estar
sustituidos

o sales de los mismos o mezclas de ácido y sales y

5

ii) es por lo menos un monómero olefinicamente insaturado de la fórmula

II



10

en la que

Y es O o NR^5 ,

R^4 es hidrógeno o metilo,

R^5, R^6 significan hidrógeno, alquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo,
alcoxialquilo, ariloxialquilo, alcoxdarilo, hidroxialquilo,

15

(di)alquilaminoalquilo, (di)alquilaminoarilo,

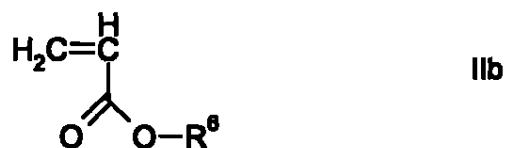
(di)arilaminoalquilo, alquilarilaminoalquilo,

alquilarilaminoarilo, pudiendo los radicales arilo estar
sustituidos,

correspondiendo por lo menos un monómero olefinicamente

20

insaturado ii a la fórmula IIb,



123
124

5 donde R⁶ es alquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, alcoxialquilo, ariloxialquilo, alcoxiarilo, hidroxialquilo, (di)alquilaminoalquilo, (di)alquilaminoarilo, (di)arilaminoalquilo, alquilarilaminoalquilo, alquilarilaminoarilo, pudiendo los radicales arilo estar sustituidos,

y

c) opcionalmente, otros aditivos.

10

2. Formulación de principio activo según la reivindicación 1, donde el por lo menos un copolímero radical estadístico está compuesto de

15 i) por lo menos un ácido sulfónico olefinicamente insaturado de la fórmula I según la reivindicación 1 o sales de los mismos o mezclas de ácido y sales,

ii) acrilato de fenoxietilo,

20 iii) opcionalmente, otros monómeros olefinicamente insaturados de la fórmula IIb



en la que

Y es O o NR⁵,

125

5 R^{10} es hidrógeno o metilo,
 R^5, R^6 significan hidrógeno, alquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo,
 alcoxialquilo, aril-oxialquilo, alcoxiarilo, hidroxialquilo,
 (di)alquilaminoalquilo, (di)alquilaminoarilo, (di)arilaminoalquilo,
 alquilarilaminoalquilo, alquilarilaminoarilo, pudiendo los radicales
 arilo estar sustituidos.

3. Formulación de principio activo según las reivindicaciones 1 ó 2, donde el
 monómero i)
 10 es ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico o una sal del mismo o una
 mezcla de ácido y sal del mismo.
4. Formulación de principio activo según las reivindicaciones 1 a 3, donde el por lo
 menos un copolímero radical estadístico está compuesto de
- 15 i) ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico o sales del mismo o una
 mezcla de ácido y sal del mismo
 ii) acrilato de fenoxietilo
 iii) por lo menos un monómero olefinicamente insaturado de la fórmula IIc



20

donde Y es O
 R^{10} es hidrógeno o metilo,

- R⁵, R⁶** significan hidrógeno, alquilo, arilo, alquilarlo, arilalquilo, alcoxialquilo, ariloxialquilo, alcoxiarilo, hidroxialquilo, (di)alquilaminoalquilo, (di)alquilaminoarilo, (di)arilaminoalquilo, alquilarilaminoalquilo, alquilarilaminoarilo, pudiendo los radicales arilo estar sustituidos.
- 5
5. Formulación de principio activo según las reivindicaciones 1 a 4, donde el por lo menos un copolímero radical estadístico está compuesto de
- 10
- i) ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico o sales del mismo o una mezcla de ácido y sal del mismo y
- ii) acrilato de fenoxietilo.
6. Formulación de principio activo según las reivindicaciones 1 a 5, donde el
- 15
- porcentaje del ácido sulfónico o de una sal del mismo o de una mezcla de ácido y sal del mismo en la masa total del copolímero oscila de 10 a 90 por ciento en peso.
7. Formulación de principio activo según las reivindicaciones 1 a 6, donde el
- 20
- porcentaje del ácido sulfónico o de una sal del mismo o de una mezcla de ácido y sal del mismo en la masa total del copolímero oscila de 30 a 70 por ciento en peso.

126
127

8. Formulación de principio activo según las reivindicaciones 1 a 7, donde la relación de los porcentajes en peso del componente a) al componente b) oscila de 1:10 hasta 10:1.
- 5 9. Formulación de principio activo según las reivindicaciones 1 a 8, donde la relación de los porcentajes en peso del componente a) al componente b) oscila de 1:4 a 4:1.
- 10 10. Formulación de principio activo según las reivindicaciones 1 a 9, donde la relación de los porcentajes en peso del componente a) al componente b) oscila de 1:2 a 2:1.
11. Formulación de principio activo según la reivindicación 10, donde el por lo menos un principio activo es seleccionado del grupo de las estrobilurinas.
- 15 12. Formulación de principio activo según la reivindicación 11, donde el por lo menos un principio activo es Pyraclostrobina.
- 20 13. Formulación de principio activo según las reivindicaciones 1 a 12 en forma sólida.
14. Formulación de principio activo según las reivindicaciones 1 a 12 en forma de una solución líquida, que contiene, en caso dado, otros aditivos.

15. Formulación de principio activo según las reivindicaciones 1 a 12 en forma de una dispersión acuosa que contiene, en caso dado, otros aditivos.
- 5 16. Formulación de principio activo según la reivindicación 15, donde el diámetro de partícula medio determinado por dispersión de luz cuasielástica es por debajo de 1 micrómetro.
- 10 17. Formulación de principio activo según las reivindicaciones 15 ó 16 donde el diámetro de partícula medio determinado por dispersión de luz cuasielástica es por debajo de 300 nanómetros.
- 15 18. Formulación de principio activo según las reivindicaciones 15 a 17, donde el diámetro de partícula medio determinado por dispersión de luz cuasielástica es por debajo de 100 nanómetro.
- 20 19. Procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas, caracterizado porque se ponen las formulaciones de principio activo según las reivindicaciones 1 a 15 en contacto con un sistema acuoso, opcionalmente, bajo adición de uno o varios aditivos, y se dispersa de manera usual.
- 20 20. Procedimiento para la preparación de una formulación de principio activo según las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque se disuelven los componentes a) y b) y, en caso dado, c), así como, opcionalmente otros aditivos, cada uno

~~128~~
129

separadamente del otro, en disolventes orgánicos iguales o diferentes y se mezclan las soluciones entre si

o

se prepara una solución conjunta de los componentes a) y b) y, en caso dado,

- 5 c), así como, opcionalmente otros aditivos, presentando como carga inicial uno de los componentes en forma disuelta en un disolvente orgánico, se agregan los otros componentes y se disuelven, y luego se elimina el disolvente substancialmente de manera usual.

- 10 21. Procedimiento para la preparación de una formulación de principio activo según las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque se convierte el componente b) y, opcionalmente, otros aditivos en una solución acuosa, se disuelven los componentes a) y, en caso dado, c), así como, opcionalmente, otros aditivos, en uno o varios disolventes orgánicos miscibles con agua, se mezclan las
- 15 soluciones entre si, y se obtiene la formulación de principio activo mediante aporte de energía en forma de una dispersión y luego se elimina, opcionalmente, el disolvente substancialmente de manera usual.

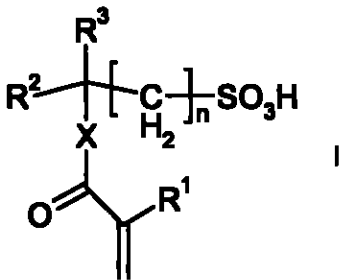
- 20 22. Procedimiento para combatir pestes animales u hongos nocivos, caracterizado porque se tratan hongos nocivos, su habitat o las plantas, áreas, materiales o recintos a mantener libres de los pestes u hongos nocivos, con una cantidad efectiva de una formulación según las reivindicaciones 13 a 18.

23. Formulación de principio activo obtenido mediante un procedimiento según las reivindicaciones 19 a 21, que contiene Pyraclostrobina, donde el diámetro de partícula medio determinado por dispersión de luz cuasielástica es inferior a un micrómetro, preferentemente, inferior a 300 nanómetros, especialmente inferior a 100 nanómetros.
- 5

Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCTd3	
(21) N° de solicitud: (22) Fecha de solicitud: (30) Prioridad (31) No. Prioridad (32) Fecha (33) País 10351004.4 30/10/03 DE	(51) Int Cl: A01N 25/04 (71) Solicitante(s) BASF AKTIENGESELLSCHAFT (72) Inventor(es) SEBASTIÁN KOLTZENBURG STEPHAN LEHMANN BERNHARD STEINMETZ Y OTROS (74) Apoderado: EMILIO FERRERO
(85) Fecha límite inicio fase nacional: 28/04/2006 (86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud: 19/10/2004 No. de solicitud PCT/EP2004/011797	(87) Publicación internacional Fecha: 28/05/2005 N° publicación: WO 2005/046328 A1
(54) Título: FORMULACIONES DE PRINCIPIO ACTIVO NANOPARTICULARES.	

REIVINDICACIONES

1. Formulaci3n de principio activo, que contiene
- a) por lo menos un principio activo
- b) por lo menos ein cop3lmero radical estadístico, compuesto de los mon3meros i), ii) y, opcionalmente, otros mon3meros, donde
- i) es por lo menos un 3cido sulf3nico olefinicamente insaturado de la f3rmula I



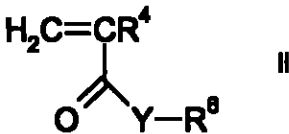
en la cual

- n es 0 a 10
- X es O o NR5
- R1 es hidr3geno o metilo
- R2, R3 significan, el uno independientemente del otro, hidr3geno, C1 a C6-alkilo
- R5 es hidr3geno, alkilo, arilo, alkilarilo, arilalkilo, alcoxialkilo, ariloxialkilo, alcoxarilo, hidroalquilo, (di)alkilaminoalkilo, (di)alkilaminoarilo, (di)arilaminoalkilo, alkilarilaminoalkilo, alkilarilaminoarilo, pudiendo los radicales arilo estar sustituidos,

alkilarilaminoalkilo, alkilarilaminoarilo, pudiendo los radicales arilo estar sustituidos

o sales de los mismos o mezclas de 3cido y sales y

- ii) es por lo menos un mon3mero olefinicamente insaturado de la f3rmula II



en la que

- Y es O o NR5,
- R4 es hidr3geno o metilo,
- R5, R6 significan hidr3geno, alkilo, arilo, alkilarilo, arilalkilo, alcoxialkilo, ariloxialkilo, alcoxarilo, hidroalquilo, (di)alkilaminoalkilo, (di)alkilaminoarilo, (di)arilaminoalkilo, alkilarilaminoalkilo, alkilarilaminoarilo, pudiendo los radicales arilo estar sustituidos,

y

- c) opcionalmente, otros aditivos.

181
132

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : B00176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 06 - 28,887
FECHA : ABRIL 17 DE 2006

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Ent: 08-080843-00000-0000 Fec: 2008-04-28 10:58:25
Dep. 2020 NUECREACIONES
Tic: 11 PATENTENI Evt 379 FASENACIONALI
Lct 411 PRESENTACION Folios: 131

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6-	54929890	17/04/2006	29,307,500.00

***** C O N C E P T O *****

ENT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	463,000.00
	TOTAL :	\$ 463,000.00

SON: CUATROCIENTOS SESENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Colo 00361- 841-098-3



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial División de Nuevas Creaciones

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACIÓN Y AGILIZACIÓN DEL TRAMITE

PATENTE DE INVENCION ()	MODELO DE UTILIDAD ()	USUARIO ()	RADICADOR ()
-Indicación de que se solicita la concesión de una patente.	()	()	()
-Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	()	()
-Descripción de la invención.	()	()	()
-Dibujos de ser estos pertinentes.	()	()	()
-Comprobante de Pago de las tasas establecidas.	()	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()	()

DISEÑO INDUSTRIAL ()

-Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial.	()	()
-Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	()
-Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño.	()	()
-Comprobante de Pago de las tasas establecidas.	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()

ESQUEMA DE TRAZADO ()

-Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial.	()	()
-Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	()
-Representación gráfica del Esquema Trazado.	()	()
-Comprobante de Pago de las tasas establecidas.	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()

Firma Responsable:

Fecha:

134

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
FERRERO EMILIO
Apoderado(a) y/o Representante de
BASF AKTIENGESELLSCHAFT

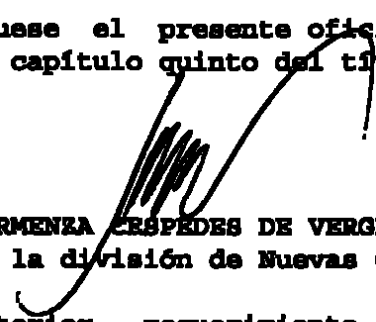
REFERENCIA	Radicación No.	6 39643
	Solicitud internacional	EP2004/011797
	Fecha inicio fase nacional	30/05/2006
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	6335

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No.10 de 2001.


ALIX CARMONA CRESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 09 JAN. 2006
adpall