



PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-081351- -00000-0000

Fecha: 2007-08-09 16:26:32 Dep: 2020 NUECREACION
Tra: 11 PATENTE/II Eve: 379 FASENACION-III
Act: 411 PRESENTACION Folios: 152

ción

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL 9/sep/2007

SOLICITUD DE:

- 1

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

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre: BASF AKTIENGESSELLSCHAFT
sociedad constituida y existente bajo las
leyes de Alemania.
Dirección: 67056 Ludwigshafen,
Alemania
Domicilio: Ludwigshafen,
Alemania

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual
Número

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: EMILIO FERRERO
Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35
Teléfono: 347 36 11
Fax: 211 86 50
E-mail: clientes@camyp.com
Domicilio: Bogotá, Colombia.

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual
Número 438.019 T.P 31.929

4

INVENTOR (ES)
(72)

1. Günter OETTER
Hans-von-Marees-Str. 21,
67227 Frankenthal,
Alemania
3. Norbert WAGNER
Frankenstr. 6,
67112 Mutterstadt,
Alemania
5. Rainer BERGHAUS
Rotkehlchenweg 25,
67346 Speyer,
Alemania

2. Christian KRÜGER
Neupforte 17b,
55291 Saulheim,
Alemania
4. Matthias BRATZ
Kurpfalzstr. 41,
67133 Maxdorf,
Alemania
6. Peter DOMBO
Vorderstraße 12,
65207 Wiesbaden,
Alemania

5

PCT (86)
Solicitud Internacional No. PCT/EP2006/001106 Fecha: 8 de febrero de 2006
Publicación Internacional No. WO 2006/084680 A1 Fecha: 17 de agosto de 2006

6

Título (54)
COMPOSICIONES POLIMERICAS Y SU USO PARA LA PREPARACION
DE COMPOSICIONES DE PRINCIPIOS ACTIVOS O COMPUESTOS EFICACES

7

Clasificación Internacional (51) C08G 018/062

8 Prioridad SI ☒ NO ☐	(33) País de Origen <u>DE</u>	(32) Fecha <u>9 de febrero de 2005</u>	(31) Número de Solicitud <u>10 2005 005 931.7</u>

9

Comprobante de pago No.: 07-61,646 Fecha: 31 de julio de 2007

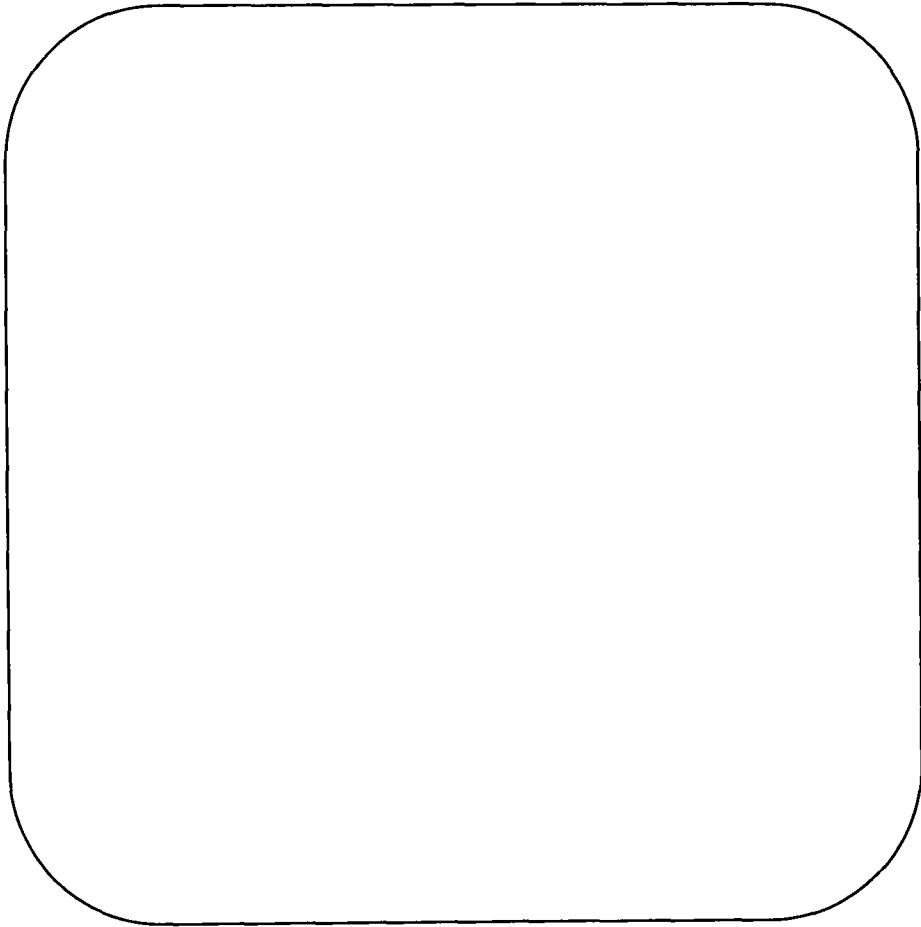
10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 482.000.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

JGG

REPRESENTACION Y PODER

Yo (nosotros), abajo firmado (s)

BASF Aktiengesellschaft

domiciliado(s) en Ludwigshafen, República
Federal de Alemania

por el presente nombramos a GERMAN CAVELIER, tpa. 832; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; ERNESTO CAVELIER, tpa. 11519; y EMILIO FERRERO, tpa. 31929; domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-30, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el párrafo 1º del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como nuestros representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplente, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso. Además, y bajo las mismas reglas, conferimos poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo(amos) a los dichos apoderados para que me(nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos y dibujos industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas y de servicios; el depósito de nombres comerciales y enseñanzas; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de oposición, cancelación, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos; acciones y juicios que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, desistirse, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos hechos por agentes oficiosos.

Dado y firmado hoy 17 de marzo de 1989

en D-6700 Ludwigshafen

BASF Aktiengesellschaft

Firma
ppa. Welzel

(Für Patente, Modelle und Zeichnungen; Warenzeichen und Servicezeichen; Handelsnamen und -zeichen).

VERTRETUNG UND VOLLMACHT

Ich (wir) unten Unterzeichnender (de)

BASF Aktiengesellschaft

wohnhaft in Ludwigshafen, Republica Federal de Alemania

verleihen durch dieses Schreiben an GERMAN CAVELIER, tpa. 832; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; ERNESTO CAVELIER, tpa. 11519; und EMILIO FERRERO, tpa. 31929; wohnhaft in der Carrera 4ª N° 72-30, Bogotá, Kolumbien, um die Verfügung des Absatzes 1 im Artikel 543 des Handelsgesetzbuch zu beachten, der erste als Hauptvertreter und die übrigen als Stellvertreter, beziehungsweise, als unsere Vertreter in allen was sich auf das industrielle Eigentum bezieht, berechtigt Meldungen zu empfangen und gerichtliche und aussergerichtliche Bevollmächtigte zu ernennen. Der erste Stellvertreter wird den Hauptvertreter ersetzen wegen zeitweiligen oder definitiven Abwesenheit oder Hindernisses des ersten. Dieselbe Regel wird angewandt werden wenn der zweite Stellvertreter den ersten ersetzen muss, oder der dritte den zweiten. In solchen Fälle der Hauptvertreter, oder der erste oder der zweite Stellvertreter, beziehungsweise, oder beide, werden ihre Absicht aussprechen um nicht die Vertretung auszuüben mittelst Aussage notariell beglaubigt in Kolumbien, oder vor Notar oder vor einem anderen öffentlichen Beamten, oder Kolumbianischen Konsul im Ausland; und wenn es ein Hindernis sei, mittels der betreffenden Beglaubigung. Wenn einer der Genannten immerfort abwesend wäre, der Folgende wird ihn ersetzen. Im Falle dass die Abwesenheit oder das Hindernis des Hauptvertreters, oder diejenigen seines ersten, zweiten oder dritten Vertreters, beziehungsweise, beendeten; einer oder anderen, ordnungsgemäss werden die Vertretung ausüben und sie zu sich nehmen nur auf Grund sie auszuüben, mit Aufhören zur Zeit der Ausübung der Vertretung durch den ersten, den zweiten oder den dritten Stellvertreter beziehungsweise. Ausserdem, und unter dieselben Regeln, wir verleihen den genannten Rechtsanwälte die Vollmacht, und uto den Schutz meines (unsere) industriellen Eigentum zu erhalten, und gegen den unlauteren Wettbewerb; zu diesem Zweck ich (wir) die genannten Bevollmächtigten ernenne(n), damit sie uns vor beliebigen Institutionen oder Personen, die die Rechtsprechung ausüben oder nicht, vor allem vor denen mit Verwaltungs, streitigem Verwaltungs, und juristischem Charakter, in allen was sich auf folgende Angelegenheiten bezieht, zu vertreten: a) Erlangung von Patenten, Modellen und Zeichnungen; Registrierung von Waren-, Service-, Defensive- und Service-zeichen; Aufbewahrung von Handelsnamen- und -zeichen; ihre Erneuerung und Übertragung, Namen und Wohnsitzänderung, freiwillige Annullierung und die Registrierung von Vertragslizenzen; b) Die Oppositionsklagen, Annullierung, Ungültigkeit, Vorsichtsmassnahmen, Lizenzen und im allgemeinen die Zivil-, Straf-, Verwaltungs- oder streitigen Verwaltungsprozesse, die mit diesen Rechten verbunden sind, Aktionen und Verhandlungen, die wir vorantreiben oder die man uns vorantreibt und; c) damit sie in allen oben bestimmten Angelegenheiten dieses Mandat erfüllen, regeln, davon Abstand nehmen, annullieren, empfangen, verzichten, Meldungen annehmen und gerichtliche und aussergerichtliche Bevollmächtigte ernennen, und die Handlungen der halbamtlichen Vertreter besorgen.

Unterzeichnet heute am 17 März 1989
in D-6700 Ludwigshafen

Unterschrift
ppa. Richters

01 AGO 2007

JUAN MANUEL GONZALEZ EDINA
NOTARIO

GENERAL DE CO

GENERAL DE CO

1407/89

Ich beglaube hiermit die Echtheit der vorstehend
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 be-
scheine 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. Gerhard 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.

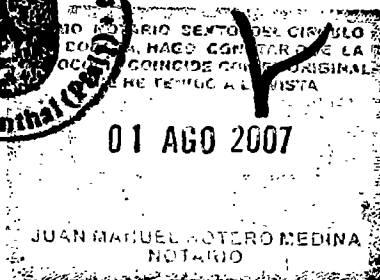
Frankenthal (Pfalz), den einundzwanzigsten März neunzehnhundert-
neunundachtzig

Präsident des Landgerichts

(Franz Serfas)



Kostenvermerk: Gebühr 20,-- DM



LUZ ARRIAGA DE ARBER
PRODUCCION EN COLOMBIA
17/03/89
Revista No. 1
Pintados

CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA

Nº - 007

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
su firma corresponde a la registrada ante el Tribunal
Regional 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. Johannes
WELZEL y el Dr. Peter RICHTERS-----
quien(es) en sus carácter(es) de apoderados-----
----- y cuya(s) firma(s)-----
(fueron) autenticada(s) ante el Notario Thomas Walter-----
----- es(son) su(s) representante(s)
te(s) legal(es) en este país.

El Cónsul General no asume responsabilidad por el contenido del documento.

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

Frankfurt a. M 06 ABR 1989

PAGADO IMPUESTO DE TIMBRE

Don \$45.64 de Ley E. S. N. N.

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA FIRMA QUE HE TENIDO A LA VISTA
11 AGO 2007
NOTARIO
MEDINA

Nº - 007



Martha Nieves de Ocampo
Cónsul General de Colombia

RESERVA DE DERECHOS
ESTOS DEBEN ESTAR VIGENTES
ESTE FUNDAMENTO
CON ALGUN VALOR

881051599954

B C C 10
SEGURIDAD CORPORATIVA

16 013 01 000045 1

RECIBO DE IMPUESTOS

16 013 01 000045 1

① Administración de Impuestos de:

BOGOTA

Código

0,3

② Teléfono

2120100

③ Documento de Identificación (marque X)

C.C. o T.I.

C

NIT.

A

No.

860041367

D.V.

3

④ Apellidos y Nombre o Razón Social de las partes (máximo 40 caracteres)

CAVELIER ABOGADOS

⑤

C.C. o T.I.

X

NIT.

A

No.

19' 301.629

D.V.

⑥ Apellidos y Nombre o Razón Social de las partes (máximo 40 caracteres)

FORERO ROCHA JAIME

⑦ Dirección (de la persona o entidad identificada en la casilla 4)

Cra. 4a. No. 72-35

Municipio

BOGOTA

Departamento

CUNDINAMARCA

⑧ Número de identificación

1

⑨ Fecha de emisión del documento (día, mes, año, hora, minutos y segundos de la emisión)

TIEMPO TRADUCCION OFICIAL No. 2056 DE ABRIL 26 DE 1989

PAGO DERECHOS TRADUCCION DE UN PODER

CDLO 0361-52-218-8

REVISADO
SECCION DE NEGOCIOS GENERALES
DIRECCION DE ASUNTOS CONSULARES
MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

Responsable del pago

Nombre

C.C. No.

19301629

PAGO EN BANCOS
FORTA VALORES

VP
VS
IM
TP

CONTRIBUYENTE

1 037

750.00

CON PAGO

COMO NOTAR... SELEVO DEL CIRCULO
DE BOGOTA... CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA... CON EL ORIGINAL
CUBI... A LA VOTA

01 AGO 2007

JUAN MANUEL BOTERO MEDINA
NOTARIO

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.-

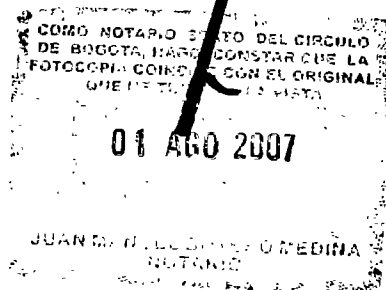
(A continuación del poder conferido a GERMAN CAVELIER, GONZALO PERDOMO, ERNESTO CAVELIER y EMILIO FERRERO, domiciliados en la Cra. 4 No. 72-35, Bogotá, el 17 de marzo de 1989, por la sociedad BASF Aktiengesellschaft, domiciliada en Ludwigshafen, RFA:)

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 en persona.



LUZ ARRIAGA DE HERBEL
TRADUCCION OFICIAL
Resolución No. 599 Ministerial

9

Certifico, por haber tenido a la vista el registro de comercio HR B 3000, del juzgado de Ludwigshafen, que los doctores Wizer 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

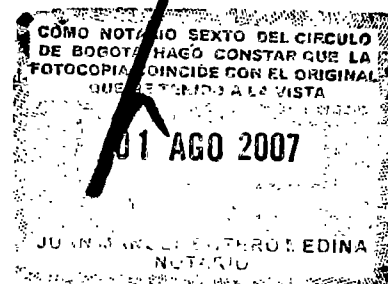
Notario de Ludwigshafen

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



CUZ ARRIAGA DE REYES
TRADUCCION E INTERPRETACION
Resolución No. 599 Ministros

El Presidente del Tribunal Regional

Fdn.: 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 HERBER
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL

Registación No. 599 Ministerio

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE SE ENVIO A LA OFICINA

05 AGO 2007

LUZ Arriaga de Herber

IDENTIFICACION No. (s)

05 AGO. 1999

SANTAFE DE BOGOTA

NOTARIO SEXTO
BLOMENDEZ
SANTAS

Señor Encargado

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES
LEGALIZACIONES
 Bogotà 28 ABR. 1969 No. 89043
HACE CONSTAR
 Que el señor Luz DE Herrera
 cuya firma aparece al pie del presente
 documento, desempeñaba en esa fecha
 las funciones allí indicadas.

Generales
 Division Consular
 Encargado

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO
 DE BOGOTA HAGO CONSTAR QUE LA
 FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
 QUE SE TENDIO A LA VISTA

07 AGO 2007

MANUEL ELIZABETH MEDINA
 NOTARIO

RECORRIDO
 2007

CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI

CARRERA 49, No. 72-35
BOGOTÁ 8, COLOMBIA

CORREO ELECTRÓNICO: cavelier@bogota.com.co
TELÉFONO: 251 7441
FAX: 251 7441

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, atentamente manifiesto a Usted que sustituyo el poder conferido en 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.

T.P.A. No. 832

C.C. No. 2.877 924 de Bogotá

Acepto:



EMILIO FERRERO

T.P.A. No. 31.929

C.C. No. 438.019

COMO NOTARIO, TEXTO DEL CIRCULO
DE ESTAMPADO CONSTA QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
ME TENIDO A LA VISTA
01 AGO 2007
JUAN MANUEL BOTERO MEDINA
NOTARIO

2e-780-2

DILIGENCIA DE AUTENTICACION DE FIRMA
CON PRESENTACION PERSONAL

(Art. 1ro. del Decreto 2282 de 1989)

Ante el Notario Cincuenta (50) del Circulo de Santafé de Bogotá, comparecio, el Doctor EMILIO + BLOAN

quien exhibió la cédula de ciudadanía número 478.97
expedida en 4/Ago 91 y la tarjeta profesional
número 31.929 del Ministerio de Justicia, con
el presente documento dirigido a: D. D. MUJINAS (Asesor)
y declaró que la firma que aparece en él es suya.

FIRMA AUTOGRAFA DEL DECLARANTE

- 6 OCT. 1993

Santafé de Bogotá, D. C.

AUTORIZO LA ANTERIOR



DILIGENCIA DE AUTENTICACION DE FIRMA
CON PRESENTACION PERSONAL

(Art. 1ro. del Decreto 2282 de 1989)

Ante el Notario Cincuenta (50) del Circulo de Santafé de Bogotá, comparecio, el Doctor Gerardo

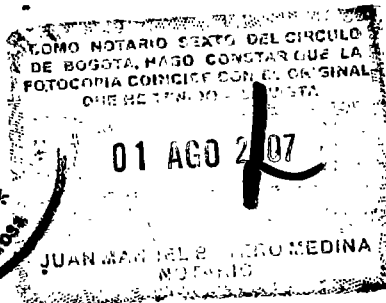
quien exhibió la cédula de ciudadanía número 2672724
expedida en 26 y la tarjeta profesional
número 832 del Ministerio de Justicia, con
el presente documento dirigido a: División Nueva Creación
y declaró que la firma que aparece en él es suya.

FIRMA AUTOGRAFA DEL DECLARANTE

01 OCT. 1993

Santafé de Bogotá, D. C.

AUTORIZO LA ANTERIOR



I, Ludwig Draxel-Fischer, notary public at Ludwigshafen/Rhine, Federal Republic of Germany, hereby testify and confirm that the foregoing signatures of

1. Mr. Günter **Oetter**, residing at Hans-von-Marees-Str. 21, 67227 Frankenthal, Germany, personally known to me,
2. Mr. Christian **Krüger**, residing at Neupforte 17b, 55291 Saulheim, Germany, personally known to me,
3. Mr. Norbert **Wagner**, residing at Frankenstr. 6, 67112 Mutterstadt, Germany, personally known to me,
4. Mr. Matthias **Bratz**, residing at Kurpfalzstr. 41, 67133 Maxdorf, Germany, personally known to me,
5. Mr. Rainer **Berghaus**, residing at Rotkehlchenweg 25, 67346 Speyer, Germany, personally known to me,
6. Mr. Peter **Dombo**, residing at Vorderstraße 12, 65207 Wiesbaden, Germany, personally known to me,

are true and valid.

Ludwigshafen/Rhine, this 19th day of January, 2006



notary public

Wert 5.112,92 €

Bd 2
12

CAVELIER
ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a No. 72-35
BOGOTA, 8 - COLOMBIA

CESION

Yo, (nosotros), abajo firmado(s)

domiciliado(s) en

declaro(amos) bajo juramento ser único(s) y verdadero(s)
inventor(es) de la invención:

*composiciones
polimericas y su uso para la
preparación de composiciones de
principios Activos o compuestos eficaces*

declaro(amos) así mismo que cedo(emos) y
transfiero(erimos), sin limitación, a favor de la sociedad

constituída y existente de conformidad con las leyes de

ASSIGNMENT

I (we), the undersigned

Günter Oetter
Hans-von-Marees-Str.21, 67227 Frankenthal
Germany
Citizen of Germany

Christian Krüger
Neupforte 17b, 55291 Saulheim
Germany
Citizen of Germany

Norbert Wagner
Frankenstr. 6, 67112 Mutterstadt
Germany
Citizen of Germany

Matthias Bratz
Kurpfalzstr. 41, 67133 Maxdorf
Germany
Citizen of Germany

Rainer Berghaus
Rotkehlchenweg 25, 67346 Speyer
Germany
Citizen of Germany

Peter Dombo
Vorderstraße 12, 65207 Wiesbaden
Germany
Citizen of Germany

state(s) under oath to be sole and true inventor(s) of the
invention:Polymer compositions and their use for preparing aqueous
active compound or effect substance compositionsstate as well, that assign, without reservations or limitations
in favour of

BASF Aktiengesellschaft

a corporation constituted and existing in conformity with
the laws of

Germany

46
46

- merzusammensetzung enthält und man diese Lösung mit einer wässrigen Lösung oder Dispersion der Polymerzusammensetzung vermischt. Das Vermischen kann in geeigneten Rührgefäßen erfolgen, wobei man sowohl Wasser oder die wässrige Lösung der Polymerzusammensetzung vorlegen kann und hierzu die Lösung des Wirk- oder Effektstoffs gibt, oder alternativ die Lösung des Wirk- oder Effektstoffs vorlegt und hierzu das Wasser bzw. die wässrige Lösung der Polymerzusammensetzung gibt. Anschließend entfernt man das organische Lösungsmittel, z. B. durch Destillation, wobei man gegebenenfalls Wasser zusetzt.
- 10 In einer bevorzugten Variante dieser Ausführungsform gibt man die Wirkstofflösung und das Wasser bzw. die wässrige Lösung der Polymerzusammensetzung kontinuierlich in eine Mischzone und entnimmt dieser kontinuierlich die Mischung, aus der man anschließend das Lösungsmittel entfernt. Die Mischzone kann beliebig ausgestaltet werden. Grundsätzlich sind hierfür alle Apparaturen geeignet, die ein kontinuierliches
- 15 Mischen von Flüssigkeitsströmen ermöglichen. Derartige Apparaturen sind bekannt, z. B. aus Continuous Mixing of Fluids (J.-H. Henzler) in Ullmanns Encyclopedia 5th ed. on CD-Rom, Wiley-VCH. Die Mischzone können als statische oder dynamische Mischer oder Mischformen davon ausgestaltet sein. Als Mischzonen kommen insbesondere auch Jet-Mischer oder vergleichbare Mischer mit Düsen in Betracht. In einer bevorzugten Ausgestaltung handelt es sich bei der Mischzone um die im „Handbook of Industrial Crystallization“ (A.S. Myerson, 1993 Butterworth-Heinemann, Seite 139, ISBN 0-7506-9155-7) beschriebene Apparatur oder eine vergleichbare Apparatur.
- 20 Das Volumenverhältnis von Wirkstofflösung zu Wasser bzw. wässriger Lösung der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung kann über weite Bereich variiert werden und liegt vorzugsweise im Bereich von 10:1 bis 1:20 und insbesondere im Bereich von 5:1 bis 1:10.
- 25 Naturgemäß sollte das Lösungsmittel geeignet sein, die erfindungsgemäße Polymerzusammensetzung und den Wirkstoff in den gewünschten Mengenverhältnissen zu lösen. Geeignete Lösungsmittel kann der Fachmann durch Routineexperimente ermitteln. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind C_2 - C_4 -Alkanole wie Ethanol, n-Propanol, n-Butanol, Isobutanol, die vorgenannten aliphatischen und alicyclischen Ether wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-tert.-butylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Lactone wie gamma-Butyrolacton, Carbonate wie Diethylcarbonat, Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Lactame wie Pyrrolidon, N-methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon, Caprolactam, Amide aliphatischer Carbonsäuren wie Acetamid, N,N-Dimethylacetamid, N,N-Dimethylformamid, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril und dergleichen.
- 30
- 35
- 40

47
47

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stellt man eine nicht-wässrige Wirkstoffzusammensetzung her, indem man eine homogene, nicht wässrige Mischung aus erfindungsgemäßer Polymerzusammensetzung und Wirkstoff und/oder Effektstoff herstellt. Diese Zusammensetzung ist, wenn Sie keine flüssigen Bestandteile enthält, in der Regel fest. Bezüglich der Herstellung solcher Zusammensetzungen gilt das zuvor im Zusammenhang mit der ersten Ausführungsform für die Herstellung einer homogenen, nicht wässrigen Mischung, bestehend aus amphiphiler Polymerzusammensetzung und Wirkstoff und/oder Effektstoff, gesagte in analoger Weise, jedoch können an dieser Stelle gegebenenfalls gewünschte Additive und Hilfsmittel in an sich bekannter Weise in die Zusammensetzung eingearbeitet werden. Diese Variante eignet sich insbesondere zur Herstellung nicht-wässriger fester Zusammensetzungen, die Lösungsmittelfrei sind, aber auch zur Herstellung Lösungsmittelhaltiger Formulierungen.

In den erfindungsgemäßen wässrigen Wirkstoffzusammensetzungen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das Gewichtsverhältnis von Wirkstoff und/oder Effektstoff zur Polymerzusammensetzung im Bereich von 1:10 bis 3:1 und insbesondere im Bereich von 1:5 bis 2:1 liegt.

Der Gehalt an Wirk- und/oder Effektstoff kann über weite Bereiche variiert werden. Insbesondere ermöglichen die Polymerzusammensetzungen das Herstellen von sogenannten Wirkstoffkonzentraten, welche den Wirkstoff in einer Menge von wenigstens 5 Gew.-%, z. B. in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-% und insbesondere in einer Menge von 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, enthalten.

Vorteilhafterweise können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, insbesondere die wässrigen Wirkstoffzusammensetzungen lösungsmittelfrei oder lösungsmittelarm formuliert werden, d. h. der Anteil an flüchtigen Bestandteilen in der wässrigen Wirkstoffzusammensetzung beträgt häufig nicht mehr als 10 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 5 Gew.-% und speziell nicht mehr als 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Flüchtige Bestandteile sind dabei solche, die bei Normaldruck einen Siedepunkt unterhalb 200 °C aufweisen.

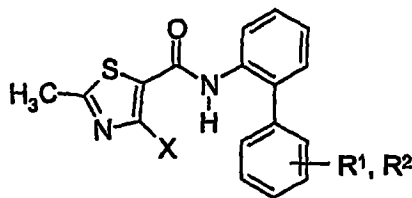
In den erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzungen können eine Vielzahl unterschiedlicher Wirk- und Effektstoffe formuliert werden. Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen zur Formulierung organischer Wirkstoffe, insbesondere niedermolekularer Wirkstoffe mit einem Molekulargewicht unterhalb 500 Dalton. Eine besondere Ausführungsform der Erfindung betrifft die Formulierung von Wirkstoffen für den Pflanzenschutz, d. h. von Herbiziden, Fungiziden, Ne-

matiziden, Akariziden, Insektiziden sowie Wirkstoffen, die das Pflanzenwachstum regulieren.

5 Beispiele für fungizide Wirkstoffe, die als erfindungsgemäße wässrige Wirkstoffzusammensetzung formuliert werden können, umfassen die folgenden organischen Verbindungen:

- Acylalanine wie Benalaxyl, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl;
- 10 • Aminderivate wie Aldimorph, Dodine, Dodemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin, Guazatine, Iminoctadine, Spiroxamin, Tridemorph;
- Anilinopyrimidine wie Pyrimethanil, Mepanipyrin oder Cyrodinyl;
- Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin und Streptomycin und Validamycin A;
- 15 • Azole wie Bitertanol, Bromuconazol, Cyazofamid, Cyproconazole, Difenconazol, Dinitroconazol, Epoxiconazol, Etridazole, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Flutriafol, Fuberidazol, Hexaconazol, Hymexazol, Imazalil, Ipconazole, Imibenconazole, Metconazole, Myclobutanil, Penconazol, Perfluazorate, Propiconazole, Prochloraz, Prothioconazol, Simeconazol, Tebuconazol, Tetraconazol, Thiabendazol, Triadimefon, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol und
- 20 2-Butoxy-6-Iod-3-propylchromen-4-on, 3-(3-Brom-6-fluor-2-methylindol-1-sulfonyl)-[1,2,4]triazol-1-sulfonsäuredimethylamid;
- 2-Methoxybenzophenone, wie sie in EP-A 897 904 durch die allgemeine Formel I beschrieben werden, z. B. Metrafenon;
- Dicarboximide wie Iprodion, Myclobutanil, Procymidone, Vinclozolin;
- 25 • Dithiocarbamate wie Ferbam, Nabam, Maneb, Mancozeb, Metam, Metiram, Propineb, Polycarbamat, Thiram, Ziram, Zineb;
- Heterocyclische Verbindungen wie Anilazine, Benomyl, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dazomet, Dithianon, Ethirimol, Dimethirimol, Famoxadon, Fenamidon, Fenarimol, Fuberidazole, Flutolanil,
- 30 Furametpyr, Isoprothiolane, Mepronil, Nuarimol, Octhillnone, Picobezamid, Probenazole, Proquinazid, Pyrifenox, Pyroquilon, Quinoxifen, Silthiofam, Thiabendazole, Thifluzamid, Thiophanat-methyl, Tiadinil, Tricyclazole, Triforine, 3-[5-(4-Chlorphenyl)-2,3-dimethyl-isoxazolidin-3-yl]-pyridin, und Bupirimate;
- Nitrophenyl derivative wie Binapacryl, Dinocap, Dinobuton, Nitrophthalisopropyl;
- 35 • Phenylpyrrole wie Fenpiclonil sowie Fludioxonil;
- nicht klassifizierte Fungizide wie Acibenzolar-S-methyl, Benthiavalcarb, Carpropamid, Chlorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Diclomezin, Diclocymet, Diethofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetat, Fenoxanil,

Ferimzone, Fluazinam, Fosetyl, Fosetyl-Aluminum, Iprovalicarb,
 Hexachlorobenzol, Metrafenon, Pencycuron, Propamocarb, Phthalide,
 Toloclofos-Methyl, Quintozene, Zoxamid, Isoprothiolan, Fluopicolide
 (Picobenzamid); Carpropamid, Mandipropamid, N-(2-{4-[3-(4-Chlorphenyl)-prop-2-
 5 inyloxy]-3-methoxyphenyl}ethyl)-2-methansulfonylamino-3-methyl-butyramid,
 N-(2-{4-[3-(4-Chlorphenyl)-prop-2-inyloxy]-3-methoxyphenyl}-ethyl)-2-ethansulfonyl-
 amino-3-methylbutyramid; Furametpyr, Thifluzamide, Penthlopyrad, Fenhexamid,
 3,4-Dichlorisothiazol-5-carboonsäure-(2-cyano-phenyl)-amide, Flubenthiavallicarb,
 3-(4-Chlorphenyl)-3-(2-isopropoxycarbonylamino-3-methyl-butyrylamino)-
 10 propionsäuremethylester, {2-Chlor-5-[1-(6-methylpyridin-2-ylmethoxyimino)-ethyl]-
 benzyl}-carbaminsäuremethylester, {2-Chlor-5-[1-(3-methylbenzyloxyimino)-ethyl]-
 benzyl}-carbaminsäuremethylester, Flusulfamide, Amide der Formel



- 15 worin
 X für CHF₂ oder CH₃; und
 R¹, R² unabhängig voneinander für Halogen, Methyl oder Halogenmethyl, z. B. CF₃;
 stehen;
- 20 • Strobilurine wie sie in WO 03/075663 durch die allgemeine Formel I
 beschrieben werden, beispielsweise Azoxystrobin, Dimoxystrobin,
 Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin,
 Pyraclostrobin sowie Trifloxystrobin;
 - Sulfensäure-Derivative wie Captafol, Captan, Dichlofluanid, Folpet, Tolyfluanid;
 - Zimtsäureamide und Analoga wie Dimethomorph, Flumetover, Flumorp;
 - 25 • 6-Aryl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine wie sie z. B. in WO 98/46608,
 WO 99,41255 oder WO 03/004465 jeweils durch die allgemeine Formel I be-
 schrieben werden, z. B. 5-Chlor-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-
 [1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin;
 - 30 • Amidfungizide wie Cyclofenamid sowie (Z)-N-[α-(Cyclopropylmethoxyimino)-
 2,3-difluoro-6-(difluoromethoxy)benzyl]-2-phenylacetamid.

Beispiele für Herbizide, die als erfindungsgemäße wässrige Wirkstoffzusammen-
 setzung formuliert werden können, umfassen:

- 35 • 1,3,4-Thiadiazole wie Buthidazole und Cyprazole;

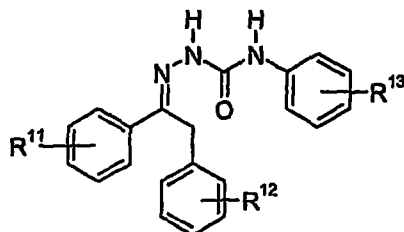
- 
- 5
- Amide wie Allidochlor, Benzoylpropethyl, Bromobutide, Chlorthiamid, Dimepiperate, Dimethenamid, Diphenamid, Etobenzanid, Flamprommethyl, Fosamin, Isoxaben, Metazachlor, Monalide, Naptalame, Pronamid, Propanil;
 - Aminophosphorsäuren wie Bilanafos, Buminafos, Glufosinateammonium, Glyphosate, Sulfosate;
 - Aminotriazole wie Amitrol, Anilide wie Anilofos, Mefenacet;
 - Anilide wie Anilofos, Mefenacet;
- 10
- Aryloxyalkan-säure wie 2,4-D, 2,4-DB, Clomeprop, Dichlorprop, Dichlorprop-P, Fenoprop, Fluroxypyr, MCPA, MCPB, Mecoprop, Mecoprop-P, Napropamide, Napropanilide, Triclopyr;
 - Benzoessäuren wie Chloramben, Dicamba;
 - Benzothiadiazinone wie Bentazon;
 - Bleacher wie Clomazone, Diflufenican, Fluorochloridone, Flupoxam, Fluridone, Pyrazolate, Sulcotrione;
- 15
- Carbamate wie Carbetamid, Chlorbufam, Chlorpro-pham, Desmedipham, Phenmedipham, Vernolate;
 - Chinolinsäuren wie Quinclorac, Quinmerac;
 - Dichlorpropionsäuren wie Dalapon;
 - Dihydrobenzofurane wie Ethofumesate;
- 20
- Dihydrofuran-3-on wie Flurtamone;
 - Dinitroaniline wie Benefin, Butralin, Dinitramin, Ethalfluralin, Fluchloralin, Isopropalin, Nitralin, Oryzalin, Pendimethalin, Prodiamine, Profluralin, Trifluralin,
 - Dinitrophenole wie Bromofenoxim, Dinoseb, Dinoseb-acetat, Dinoterb, DNOC, Minoterb-Acetate;
- 25
- Diphenylether wie Acifluorfen-sodium, Acionifen, Bifenox, Chlornitrofen, Difenoxyfen, Ethoxyfen, Fluorodifen, Fluoroglycofen-ethyl, Fomesafen, Fluroxyfen, Lactofen, Nitrofen, Nitrofluorfen, Oxyfluorfen;
 - Dipyridyle wie Cyperquat, Difenzoquat-methylsulfat, Diquat, Paraquat-dichlorid;
 - Imidazole wie Isocarbamid;
- 30
- Imidazolinone wie Imazamethapyr, Imazapyr, Imazaquin, Imazethabenz-methyl, Imazethapyr, Imazapic, Imazamox;
 - Oxadiazole wie Methazole, Oxadiargyl, Oxadiazon;
 - Oxirane wie Tridiphane;
 - Phenole wie Bromoxynil, Ioxynil;
- 35
- Phenoxyphenoxypropionsäureester wie Clodinafop, Cyhalofop-butyl, Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fenoxaprop-p-ethyl, Fenthiapropethyl, Fluazifop-butyl, Fluazifop-p-butyl, Haloxifop-ethoxy-ethyl, Haloxifop-methyl, Haloxifop-p-methyl, Isoxapyrifop, Propaquizafop, Quizalofop-ethyl, Quizalofop-p-ethyl, Quizalofop-tefuryl;

- 81
51
- Phenyllessigsäuren wie Chlorfenac;
 - Phenylpropionsäuren wie Chlorophenprop-methyl;
 - *ppl*-Wirkstoffe wie Benzofenap, Flumiclorac-pentyl, Flumioxazin, Flumipropyn, Flupropacil, Pyrazoxyfen, Sulfentrazone, Thidiazimin;
 - 5 • Pyrazole wie Nipyraclofen;
 - Pyridazine wie Chloridazon, Maleic hydrazide, Norflurazon, Pyridate;
 - Pyridincarbonsäuren wie Clopyralid, Dithiopyr, Picloram, Thiazopyr;
 - Pyrimidylether wie Pyriithiobacsäure, Pyriithiobac-sodium, KIH-2023, KIH-6127;
 - Sulfonamide wie Flumetsulam, Metosulam;
 - 10 • Triazolcarboxamide wie Triazofenamid;
 - Uracile wie Bromacil, Lenacil, Terbacil;
 - ferner Benazolin, Benfuresate, Bensulide, Benzofluor, Bentazon, Butamifos, Cafenstrole, Chlorthal-dimethyl, Cinmethyllin, Dichlobenil, Endothall, Fluorben-tranil, Mefluidide, Perfluidone, Piperophos, Topramezone und Prohexadion-Calcium;
 - 15 • Sulfonylharnstoffe wie Amidosulfuron, Azimsulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Cyclosulfamuron, Ethametsulfu-ron-methyl, Flazasulfuron, Halosulfuron-methyl, Imazosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Prosulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Rimsul-furon, Sulfometuron-methyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron, Tribenuron-methyl, Triflusulfuron-methyl, Tritosulfuron;
 - 20 • Pflanzenschutz-Wirkstoffe vom Cyclohexenon-Typ wie Alloxymid, Clethodim, Cloproxydim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim. Ganz besonders bevorzugte herbizide Wirkstoffe vom Cyclohexenon-Typ sind: Tepraloxymid (vgl. AGROW, Nr. 243, 3.11.95, Seite 21, Caloxydim) und 2-(1-[2-(4-Chlorphenoxy)propyl-oxyimino]butyl)-3-hydroxy-5-(2H-tetrahydrothiopyran-3-yl)-2-cyclohexen-1-on und vom Sulfonylharnstoff-Typ: N-(((4-methoxy-6-[trifluormethyl]-1,3,5-triazin-2-yl)amino)carbo-nyl)-2-(trifluormethyl)-benzolsulfonamid.
 - 25
 - 30
- Beispiele für Insektizide, die als erfindungsgemäße wässrige Wirkstoffzusammen-setzung formuliert werden können, umfassen:
- 35 • Organo(thio)phosphate wie Acephate, Azamethiphos, Azinphos-methyl, Chlor-pyrifos, Chlorpyrifos-methyl, Chlorfenvinphos, Diazinon, Dichlorphos, Dimethyl-vinphos, Dioxabenzofos, Dicrotophos, Dimethoate, Disulfoton, Ethion, EPN, Fenitrothion, Fenthion, Isoxathion, Malathion, Methamidophos, Methidathion, Methyl-Parathion, Mevinphos, Monocrotophos, Oxydemeton-methyl, Paraoxon, Parathion, Phenthoate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phorate, Phoxim,

Pirimiphos-methyl, Profenofos, Prothiofos, Primiphos-ethyl, Pyraclofos, Pyridaphenthion, Sulprophos, Triazophos, Trichlorfon; Tetrachlorvinphos, Vamidothion

- 5
 - Carbamate wie Alanycarb, Benfuracarb, Bendiocarb, Carbaryl, carbofuran, Carbosulfan, Fenoxycarb, Furathlocarb, Indoxacarb, Methiocarb, Methomyl, Oxamyl, Pirimicarb, Propoxur, Thiodicarb, Triazamate;
- 10
 - Pyrethroide wie Allethrin, Bifenthrin, Cyfluthrin, Cycloprothrin, Cypermethrin, Cyphenothrin, Deltamethrin, Esfenvalerate, Ethofenprox, Fenpropathrin, Fenvalerate, Cyhalothrin, Imoprothrin, Lambda-Cyhalothrin, Permethrin, Prallethrin, Pyrethrin I, Pyrethrin II, Silafluofen, Tau-Fluvalinate, Tefluthrin, Tralomethrin, Transfluthrin, alpha-Cypermethrin, Zeta-Cypermethrin, Permethrin;
- 15
 - Arthropode Wachstumsregulatoren: a) Chitinsyntheseinhibitoren z. B. Benzoylharnstoffe wie Chlorfluazuron, Cyromacin, Diflubenzuron, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Lufenuron, Novaluron, Teflubenzuron, Triflumuron; Buprofezin, Diofenolan, Hexythiazox, Etoxazole, Clofentazine; b) Ecdysone Antagonisten wie Halofenozide, Methoxyfenozide, Tebufenozide; c) Juvenoiden wie Pyriproxyfen, Methoprene, Fenoxycarb; d) Lipid-Biosyntheseinhibitoren wie Spirodiclofen;
- 20
 - Neonicotinoide wie Flonicamid, Clothianidin, Dinotefuran, Imidacloprid, Thiamethoxam, Nitenpyram, Nithiazin, Acetamiprid, Thiacloprid;
- 25
 - Weitere unklassifizierte Insektizide wie Abamectin, Acequinocyl, Acetamiprid, Amitraz, Azadirachtin, Bensultap Bifenazate, Cartap, Chlorfenapyr, Chlordimeform, Cyromazine, Diafenthiuron, Dinotefuran, Diofenolan, Eamectin, Endosulfan, Ethiprole, Fenazaquin, Fipronil, Formetanate, Formetanate hydrochlorid, gamma-HCH Hydramethylnon, Imidacloprid, Indoxacarb, Isoprocarb, Metolcarb, Pyridaben, Pymetrozine, Spinosad, Tebufenpyrad, Thiamethoxam, Thiocyclam, Pyridalyl, Flonicamid, Fluacypirim, Milbemectin, Spiromesifen, Flupyrazofos, NC 512, Tolfenpyrad, Flubendamide, Bistrifluron, Benclothiaz, Pyrafluprole, Pyriprole, Amidoflumet, Flufenerim, Cyflumetofen, Acequinocyl, Lepimectin, Profluthrin, Dimefluthrin, Amidrazone, Metaflumizone, N-R'-2,2-Dihalo-1-R"-cyclopropanecarboxamid-2-(2,6-dichlor- α,α -tri-fluor-p-tolyl)hydrazon, N-R'-2,2-di(R'')propionamid-2-(2,6-dichlor- α,α -trifluor-p-tolyl)-hydrazon, wobei halo für Chlor oder Brom, R' für Methyl oder Ethyl, R'' für Wasserstoff oder Methyl und
- 30
- 35

- N-Phenylsemicarbazone, wie sie in EP-A 462 456 durch die allgemeine Formel I beschrieben werden, insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel V



(V),

5

- worin R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, CN, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Haloalkyl oder C_1 - C_4 -Haloalkoxy stehen und R^{13} für C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Haloalkyl oder C_1 - C_4 -Haloalkoxy steht, z. B. Verbindung IV, worin R^{11} für 3- CF_3 und R^{12} für 4-CN stehen und R^{13} 4- OCF_3 bedeutet (Metaflumizone).

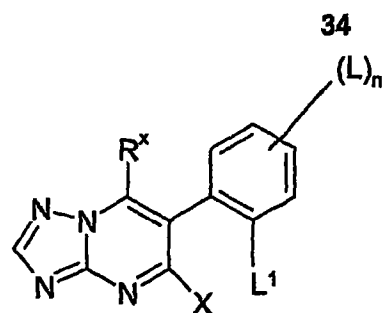
10

- Brauchbare Wachstumsregulatoren sind z. B. Chlormequat-chlorid, Mepiquatchlorid, Prohexadion-Calcium oder die Gruppe der Gibberelline. Dazu gehören z. B. die Gibberelline GA_1 , GA_3 , GA_4 , GA_5 und GA_7 etc. und die entsprechenden exo-16,17-Dihydrogibberelline sowie die Derivate davon, z. B. die Ester mit C_1 - C_4 -Carbonsäuren. Erfindungsgemäß bevorzugt ist das exo-16,17-Dihydro- GA_5 -13-acetat, weiterhin 1-Naphthylacetamid, 1-Naphthylessigsäure, 2-Naphthoxyessigsäure, 3-CPA, 4-CPA, Ancymidol, Anthrachinon, BAP, Butifos; Tribufos, Butralin, Chlorflurenol, Clofencet, Cyclanilide, Daminozide, Dicamba, Dikegulac sodium, Dimethipin, Chlorfenethol, Etacelasil, Ethephon, Ethychlozate, Fenoprop, 2,4,5-TP, Fluoridamid, Flurprimidol, Flutriafol, Guazatin, Imazalil, Indolylbuttersäure, Indolylessigsäure, Karetazan, Kinetin, Lactidichlor-ethyl, Maleic hydrazide, Mefluidide, Naptalam, Paclobutrazole, Quinmerac, Sinterfen, Tetcyclacis, Thidiazuron, Trilodobezoicacid, Triapenthenol, Triazethan, Tribufos, Trinexapac-ethyl und Uniconazole.

25

- Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen zur Herstellung von Wirkstoffzusammensetzungen, insbesondere wässriger Wirkstoffzusammensetzungen von Fungiziden, insbesondere Strobilurinen, Azolen und 6-Aryltriazolo[1,5a]pyrimidinen, wie sie z. B. in WO 98/46608, WO 99/41255 oder WO 03/004465 jeweils durch die allgemeine Formel I beschrieben werden, insbesondere für Wirkstoffe der allgemeinen Formel VI,

30



worin

- 5 R^x für eine Gruppe $NR^{14}R^{15}$ steht, oder lineares oder verzweigtes C_1 - C_8 -Alkyl, das gegebenenfalls durch Halogen, OH, C_1 - C_4 -Alkoxy, Phenyl oder C_3 - C_6 -Cycloalkyl substituiert ist, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkenyl, Phenyl oder Naphthyl, wobei die 4 zuletzt genannten Reste 1, 2, 3 oder 4 Substituenten ausgewählt unter Halogen, OH, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, C_1 - C_4 -Alkoxy und C_1 - C_4 -Halogenalkyl aufweisen können;

- 10 R^{14} , R^{15} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Halogenalkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_3 - C_6 -Halogenocycloalkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_4 - C_{10} -Alkadienyl, C_2 - C_8 -Halogenalkenyl, C_3 - C_6 -Cycloalkenyl, C_2 - C_8 -Halogenocycloalkenyl, C_2 - C_8 -Alkinyl, C_2 - C_8 -Halogenalkinyl oder C_3 - C_6 -Cycloalkinyl,

- 20 R^{14} und R^{15} zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, fünf- bis achtgliedriges Heterocycl, welches über N gebunden ist und ein, zwei oder drei weitere Heteroatome aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Halogenalkenyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, C_3 - C_6 -Alkenyloxy, C_3 - C_6 -Halogenalkenyloxy, (exo)- C_1 - C_6 -Alkylen und Oxy- C_1 - C_3 -alkylenoxy tragen kann;

- 25 L ausgewählt ist unter Halogen, Cyano, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy und C_1 - C_6 -Alkoxycarbonyl;

- 30 L^1 Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Halogenalkyl und insbesondere Fluor oder Chlor bedeutet;

- X für Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, Cyano, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl und vorzugsweise für Halogen oder Methyl steht und insbesondere Chlor bedeutet.

- 35 Beispiele für Verbindungen der Formel VI sind

- 5-Chlor-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin,
5-Chlor-7-(4-methylpiperazin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin,
5-Chlor-7-(morpholin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin,
5-Chlor-7-(piperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin,
5 5-Chlor-7-(morpholin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin,
5-Chlor-7-(isopropylamino)-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin,
5-Chlor-7-(cyclopentylamino)-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin,
5-Chlor-7-(2,2,2-trifluorethylamino)-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin,
10 5-Chlor-7-(1,1,1-trifluoropropan-2-ylamino)-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin,
5-Chlor-7-(3,3-dimethylbutan-2-ylamino)-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin,
5-Chlor-7-(cyclohexylmethyl)-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin,
15 5-Chlor-7-(cyclohexyl)-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin,
5-Chlor-7-(2-methylbutan-3-yl)-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin,
5-Chlor-7-(3-methylpropan-1-yl)-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin,
5-Chlor-7-(4-methylcyclohexan-1-yl)-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin,
20 5-Chlor-7-(hexan-3-yl)-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin,
5-Chlor-7-(2-methylbutan-1-yl)-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin,
5-Chlor-7-(3-methylbutan-1-yl)-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin,
5-Chlor-7-(1-methylpropan-1-yl)-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin,
5-Methyl-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin,
25 a]pyrimidin,
5-Methyl-7-(4-methylpiperazin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin,
5-Methyl-7-(morpholin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin,
5-Methyl-7-(piperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin,
30 5-Methyl-7-(morpholin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin,
5-Methyl-7-(isopropylamino)-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin,
5-Methyl-7-(cyclopentylamino)-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin,
5-Methyl-7-(2,2,2-trifluorethylamino)-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin,
35 5-Methyl-7-(1,1,1-trifluoropropan-2-ylamino)-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin,
5-Methyl-7-(3,3-dimethylbutan-2-ylamino)-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin,
5-Methyl-7-(cyclohexylmethyl)-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin,
40 5-Methyl-7-(cyclohexyl)-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin,

- 5-Methyl-7-(2-methylbutan-3-yl)-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin,
5-Methyl-7-(3-methylpropan-1-yl)-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin,
5-Methyl-7-(4-methylcyclohexan-1-yl)-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin,
5 5-Methyl-7-(hexan-3-yl)-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin,
5-Methyl-7-(2-methylbutan-1-yl)-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin,
5-Methyl-7-(3-methylbutan-1-yl)-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin
und 5-Methyl-7-(1-methylpropan-1-yl)-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin.

10

- Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft demnach auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen zur Stabilisierung bzw. Solubilisierung von Fungiziden, insbesondere Strobilurinen, Azolen und 6-Aryltriazolo[1,5a]pyrimidinen, wie sie z. B. in WO 98/46608, WO 99/41255 oder WO 03/004465
15 jeweils durch die allgemeine Formel I beschrieben werden, insbesondere für Wirkstoffe der allgemeinen Formel VI, in wässriger Phase.

20

- Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen zur Herstellung von Wirkstoffzusammensetzungen, insbesondere zur Herstellung wässriger Wirkstoffzusammensetzungen von Insektiziden, insbesondere von Arylpyrrolen wie Chlorfenapyr, von Pyrethroiden wie Bifenthrin, Cyfluthrin, Cycloprothrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Esfenvalerate, Ethofenprox, Fenpropathrin, Fenvalerate, Cyhalothrin, Lambda-Cyhalothrin, Permethrin, Silafluofen, Tau-Fluvalinate, Tefluthrin, Tralomethrin, alpha-Cypermethrin,
25 Zeta-Cypermethrin und Permethrin, von Neonicotinoiden und von Semicarbazonen der Formel V.

30

- Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft demnach auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen zur Stabilisierung bzw. Solubilisierung von Insektiziden, insbesondere von Arylpyrrolen, von Pyrethroiden, von Neonicotinoiden und von Semicarbazonen der allgemeinen Formel V, in wässriger Phase.

35

- Außerdem eignen sich die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen zur Herstellung von Wirkstoffzusammensetzungen, insbesondere wässriger Wirkstoffzusammensetzungen von pharmazeutischen Wirkstoffen und Pro-Drugs. Hierzu zählen Benzodiazepine, Antihypertensiva, Vitamine, Cytostatika - insbesondere Taxol, Anästhetika, Neuroleptika, Antidepressiva, Antibiotika, Antimykotika, Fungizide, Chemotherapeutika, Urologika, Thrombozytenaggregationshemmer, Sulfonamide, Spasmolytika,
40 Hormone, Immunglobuline, Sera, Schilddrüsentherapeutika, Psychopharmaka, Parkin-

sonmittel und andere Antihyperkinetika, Ophthalmika, Neuropathiepräparate, Calciumstoffwechselregulatoren, Muskelrelaxantia, Narkosemittel, Lipidsenker, Lebertherapeutika, Koronarmittel, Kardiaka, Immuntherapeutika, regulatorische Peptide und ihre Hemmstoffe, Hypnotika, Sedativa, Gynäkologika, Glitchmittel, Fibrinolytika, Enzympräparate und Transportproteine, Enzyminhibitoren, Emetika, Durchblutungsfördernde Mittel, Diuretika, Diagnostika, Corticoide, Cholinergika, Gallenwegstherapeutika, Antiasthmatika, Broncholytika, Betarezeptorenblocker, Calciumantagonisten, ACE-Hemmer, Arteriosklerosemittel, Antiphlogistika, Antikoagulantia, Antihypotonika, Antihypoglykämika, Antihypertonika, Antifibrinolytika, Antiepileptika, Antiemetika, Antidota, Antidiabetika, Antiarrhythmika, Antianämika, Antiallergika, Anthelmintika, Analgetika, Analeptika, Aldosteronantagonisten, Abmagerungsmittel. Beispiele für geeignete pharmazeutische Wirkstoffe sind die insbesondere die in den Absätzen 0105 bis 0131 der US 2003/0157170 genannten Wirkstoffe.

Weiterhin eignen sich die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen zur Herstellung von Zubereitungen, insbesondere wässriger Zubereitungen von kosmetischen Wirkstoffen, insbesondere von kosmetischen Öle und Fetten wie Erdnussöl, Jojobaöl, Kokosnussöl, Mandelöl, Olivenöl, Palmöl, Ricinusöl, Sojaöl oder Weizenkeimöl, ätherische Öle wie Latschenkiefernöl, Lavendelöl, Rosmarinöl, Fichtennadelöl, Kiefernadelöl, Eukalyptusöl, Pfefferminzöl, Salbeiöl, Bergamottöl, Terpentinöl, Melissenöl, Salbeiöl, Wacholderöl, Zitronenöl, Anisöl, Kardamonöl; Pfefferminzöl, Campheröl etc. oder für Mischungen aus diesen Ölen.

Außerdem eignen sich die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen zur Herstellung von Zubereitungen, insbesondere wässriger Zubereitungen von Nahrungsergänzungsmitteln wie wasserunlöslichen Vitaminen und Provitaminen wie Vitamin A, Vitamin A-Acetat, Vitamin D, Vitamin E, Tocopherol-Derivate wie Tocopherolacetat und Vitamin K.

Dementsprechend eignen sich die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen auch zur Stabilisierung der vorgenannten Wirkstoffe in wässriger Phase.

Beispiele für Effektstoffe, die als erfindungsgemäße wässrige Wirkstoffzusammensetzung formuliert werden können, sind:

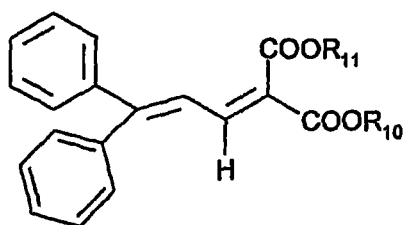
Farbstoffe: z. B. die in DE-A 102 45 209 beschriebenen Farbstoffe sowie die gemäß Colour-Index als Disperse-Farbstoffe und als Solvent-Farbstoffe bezeichneten Verbindungen, die auch als Dispersionsfarbstoffe bezeichnet werden. Eine Zusammenstellung geeigneter Dispersionsfarbstoffe findet sich beispielsweise in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 10, S. 155-165 (siehe auch Bd. 7,

S. 585ff - Anthrachinonfarbstoffe; Bd. 8, S. 244ff - Azofarbstoffe; Bd. 9, S. 313ff - Chinophthalonfarbstoffe). Auf diese Literaturstelle und die darin genannten Verbindungen wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen. Erfindungsgemäß geeignete Dispersionsfarbstoffe und Solvent-Farbstoffe umfassen verschiedenste Farbstoffklassen mit unterschiedlichen Chromophoren, beispielsweise Anthrachinonfarbstoffe, Monoazo- und Disazofarbstoffe, Chinophthalone, Methin- und Azamethinfarbstoffe, Naphthalimidfarbstoffe, Naphthochinonfarbstoffe und Nitrofarbstoffe. Beispiele für erfindungsgemäß geeignete Dispersionsfarbstoffe sind die Dispersionsfarbstoffe der folgenden Colour-Index Liste: C. I. Disperse Yellow 1 - 228, C. I. Disperse Orange 1 - 148, C. I. Disperse Red 1 - 349, C. I. Disperse Violet 1 - 97, C. I. Disperse Blue 1 - 349, C. I. Disperse Green 1 - 9, C. I. Disperse Brown 1 - 21, C. I. Disperse Black 1 - 36. Beispiele für erfindungsgemäß geeignete Solvent-Farbstoffe sind die Verbindungen der folgenden Colour-Index Liste: C. I. Solvent Yellow 2 - 191, C. I. Solvent Orange 1 - 113, C. I. Solvent Red 1 - 248, C. I. Solvent Violet 2 - 61, C. I. Solvent Blue 2 - 143, C. I. Solvent Green 1 - 35, C. I. Solvent Brown 1 - 63, C. I. Solvent Black 3 - 50. Erfindungsgemäß geeignete Farbstoffe sind weiterhin Derivate des Naphthalins, des Anthracens, des Perylens, des Terylens, des Quarterylens, sowie Diketopyrrolpyrrolfarbstoffe, Perinonfarbstoffe, Cumarinfarbstoffe, Isoindolin- und Isoindolinonfarbstoffe, Porphyrinfarbstoffe, Phthalocyanin- und Naphthalocyaninfarbstoffe; und

UV-Absorber: Insbesondere Verbindungen aus den nachfolgend genannten Gruppen a bis g

- a) 4,4-Diarylbutadiene,
- b) Zimtsäureester,
- c) Benzotriazole,
- d) Hydroxybenzophenone,
- e) Diphenylcyanacrylate,
- f) Oxamide,
- g) 2-Phenyl-1,3,5-triazine;

Zur Gruppe a) der 4,4-Diarylbutadiene zählen beispielsweise Verbindungen der Formel A.



(A)

Die Verbindungen sind aus der EP-A-916 335 bekannt. Die Substituenten R₁₀ und/oder R₁₁ bedeuten bevorzugt C₁-C₈-Alkyl und C₅-C₈-Cycloalkyl.

- 5 Zur Gruppe b) der Zimtsäureester zählen beispielsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-isoamylester, 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, Methyl- α -methoxycarbonyl-cinnamat, Methyl- α -cyano- β -methyl-p-methoxycinnamat, Butyl- α -cyano- β -methyl-p-methoxy-cinnamat und Methyl- α -methoxycarbonyl-p-methoxycinnamat.
- 10 Zur Gruppe c) der Benzotriazole zählen beispielsweise 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazol wie 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octyloxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol und 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)-phenyl)benzotriazol, 2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phenol]; das Produkt der Veresterung von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl]-2H-benzotriazol mit Polyethylenglycol 300; [R-CH₂CH₂-COO(CH₂)₃]₂, mit R = 3'-tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-yl-phenyl und Gemische davon.
- 25
- 30 Zur Gruppe d) der Hydroxybenzophenone zählen beispielsweise 2-Hydroxybenzophenone wie 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon, 2,4-Dihydroxybenzophenon, 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-(2-ethylhexyloxy)benzophenon, 2-Hydroxy-4-(n-octyloxy)benzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2-Hydroxy-3-carboxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und deren Natriumsalz, 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon-5,5'-bissulfonsäure und deren Natriumsalz.
- 35

61
61

Zur Gruppe e) der Diphenylcyanacrylate zählen beispielsweise Ethyl-2-cyan-3,3-diphenylacrylat, das beispielsweise im Handel unter dem Namen Uvinul® 3035 der Fa. BASF AG, Ludwigshafen erhältlich ist, 2-Ethylhexyl-2-cyan-3,3-diphenylacrylat, das
 5 beispielsweise im Handel als Uvinul® 3039 der Fa. BASF AG, Ludwigshafen, erhältlich ist und 1,3-Bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methylpropan, das beispielsweise im Handel unter dem Namen Uvinul® 3030 der Fa. BASF AG, Ludwigshafen erhältlich ist.

10 Zur Gruppe f) der Oxamide zählen beispielsweise 4,4'-Dioctyloxyoxanilid, 2,2'-Diethoxyoxanilid, 2,2'-Dioctyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilid, 2,2'-Didecyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyloxanilid, N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)oxamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethoxanilid und dessen Mischung mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butoxanilid sowie Mischungen von ortho-, para-Methoxy-disubstituierten Oxaniliden
 15 und Mischungen von ortho- und para-Ethoxy disubstituierten Oxaniliden.

Zur Gruppe g) der 2-Phenyl-1,3,5-triazine zählen beispielsweise 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazin wie 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-tridecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propoxy)-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-(Dodecyloxy/tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxy-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodecyloxy-propoxy)phenyl]-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-hexyloxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxy-propoxy)phenyl]-1,3,5-triazin und 2-(2-Hydroxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-1,3,5-triazin.

Neben den vorgenannten Bestandteilen können die erfindungsgemäßen wässrigen Wirkstoffzusammensetzungen auch konventionelle oberflächenaktive Substanzen und
 35 sonstige Additive enthalten. Zu den oberflächenaktiven Substanzen zählen Tenside, Dispergierhilfsmittel und Netzmittel. Zu den sonstigen Additiven zählen insbesondere Verdickungsmittel, Entschäumer, Konservierungsmittel, Frostschutzmittel Stabilisierungsmittel, etc.

Prinzipiell brauchbar sind anionische, kationische, nichtionische und amphotere Tenside, wobei Polymer-Tenside sowie Tenside mit Heteroatomen in der hydrophoben Gruppe eingeschlossen sind.

- 5 Zu den anionischen Tensiden gehören beispielsweise Carboxylate, insbesondere Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze von Fettsäuren, z. B. Kallumstearat, die üblicherweise auch als Seifen bezeichnet werden; Acylglutamate; Sarkosinate, z. B. Natriumlauroylsarkosinat; Taurate; Methylcellulosen; Alkylphosphate, insbesondere Mono- und Diphosphorsäurealkylester; Sulfate, insbesondere Alkylsulfate und Alkylethersulfate;
- 10 Sulfonate, weitere Alkyl- und Arylsulfonate, insbesondere Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze von Arylsulfonsäuren sowie alkylsubstituierten Arylsulfonsäuren, Alkylbenzolsulfonsäuren, wie beispielsweise Lignin- und Phenolsulfonsäure, Naphthalin- und Dibutyl-naphthalinsulfonsäuren, oder Dodecylbenzolsulfonate, Alkyl-naphthalinsulfonate, Alkylmethylestersulfonate, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin
- 15 und Derivaten davon mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonsäuren, Phenol- und/oder Phenolsulfonsäuren mit Formaldehyd oder mit Formaldehyd und Harnstoff, Mono- oder Dialkylbernsteinsäureestersulfonate; sowie Eiweißhydrolysate und Lignin-Sulfitablaugen. Die zuvor genannten Sulfonsäuren werden vorteilhaft-erweise in Form ihrer neutralen oder gegebenenfalls basischen Salze verwendet.
- 20 Zu den kationischen Tensiden gehören beispielsweise quaternierte Ammoniumverbindungen, insbesondere Alkyltrimethylammonium- und Dialkyldimethylammonium-Halogenide und -alkylsulfate sowie Pyridin- und Imidazolin-Derivate, insbesondere Alkylpyridinium-Halogenide.
- 25 Zu den nichtionischen Tensiden gehören beispielsweise:
- Fettalkohol-polyoxyethylen-ester, beispielsweise Laurylalkohol-polyoxyethylenetheracetat,
 - 30 - Alkyl-Polyoxyethylen- und -polyoxypropylen-ether, z. B. von iso-Tridecylalkohol und Fettalkohol-Polyoxyethylenether,
 - Alkylarylalkohol-Polyoxyethylenether, z. B. Octylphenol-Polyoxyethylenether,
 - alkoxylierte tierische und/oder pflanzliche Fette und/oder Öle, beispielsweise Maisölethoxylate, Rizinusölethoxylate, Talgfettethoxylate,
 - 35 - Glycerinester, wie beispielsweise Glycerinmonostearat,
 - Fettalkoholalkoxylate und Oxoalkoholalkoxylate, insbesondere vom Typ $RO-(R_{18}O)_r(R_{18}O)_sR_{20}$ mit R_{18} und R_{19} unabhängig voneinander = C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 und R_{20} = H, oder C_1 - C_{12} -Alkyl, R = C_3 - C_{30} -Alkyl oder C_6 - C_{30} -Alkenyl, r und s unabhängig voneinander 0 bis 50, wobei nicht beide für 0 stehen können, wie
 - 40 iso-Tridecylalkohol und Oleylalkohol-polyoxyethylenether,

63

- Alkylphenolalkoxylate, wie beispielsweise ethoxyliertes Iso-Octyl-, Octyl- oder Nonyl-phenol, Tributylphenol-polyoxyethylenether,
- Fettaminalkoxylate, Fettsäureamid- und Fettsäurediethanol-amidalkoxylate, insbesondere deren Ethoxylate,
- 5 - Zuckertenside, Sorbitester, wie beispielsweise Sorbitanfettsäureester (Sorbitanmonooleat, Sorbitantristearat), Polyoxy-ethylensorbitanfettsäureester, Alkylpolyglycoside, N-Alkylgluconamide,
- Alkylmethylsulfoxide,
- Alkyldimethylphosphinoxide, wie beispielsweise Tetradecyldimethylphosphinoxid.

10

Zu den amphoteren Tensiden gehören beispielsweise Sulfobetaine, Carboxybetaine und Alkyldimethylaminoxide, z. B. Tetradecyldimethylaminoxid.

- Weitere Tenside, die hier beispielhaft genannt werden sollen, sind Perfluortenside,
- 15 Silikontenside, Phospholipide, wie beispielsweise Lecithin oder chemisch modifizierte Lecithine, Aminosäuretenside, z. B. N-Lauroylglutamat.

- Sofern nicht spezifiziert, handelt es sich bei den Alkylketten der oben aufgeführten Tenside um lineare oder verzweigte Reste mit üblicherweise 8 bis 20 Kohlenstoffatomen.
- 20

- In einer Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen wässrigen Wirkstoffzusammensetzung nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 3 Gew.-%, z. B. 0,01 bis 5 Gew.-% oder 0,1 bis
- 25 3 Gew.-% an konventionellen oberflächenaktiven Substanzen, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Wirkstoff und Polymerzusammensetzung. Die konventionellen oberflächenaktiven Substanzen machen dann vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 3 Gew.-%, z. B. 0,01 bis 5 Gew.-% oder 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung aus.

30

- Je nach Anwendung kann es jedoch von Vorteil sein, wenn die erfindungsgemäßen Wirkstoffzusammensetzungen mit oberflächenaktiven Substanzen formuliert werden. Dann liegt der Anteil an konventioneller oberflächenaktiver Substanz häufig im Bereich von 0,5 bis 30 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf
- 35 die Gesamtmenge an Wirkstoff und Polymerzusammensetzung, bzw. im Bereich von 0,2 bis 20 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der formulierten Zusammensetzung.

- Auch wenn ein Vorteil der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ihr geringer Gehalt an flüchtigen organischen Substanzen ist, kann es für einige Anwendungen er-
- 40

wünscht sein, die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mit organischen Lösungsmitteln, Ölen und Fetten, vorzugsweise solchen Lösungsmitteln oder Ölen und Fetten, die umweltverträglich oder biokompatibel sind, z.B. die vorgenannten mit Wasser mischbaren Lösungsmittel oder Lösungsmittel, Ölen oder Fetten die mit Wasser
 5 nicht oder nur sehr begrenzt mischbar sind, zu formulieren, z. B. mit einer oder mehreren der im Folgenden genannten Substanzen:

- Paraffinöle, aromatische Kohlenwasserstoffe und aromatische Kohlenwasserstoffgemische, z. B. Xylole, Solvesso 100, 150 oder 200, und dergleichen,
- 10 - Phenole und Alkylphenole, z.B. Phenol, Hydrochinon, Nonylphenol, etc.
- Ketone mit mehr als 4 C-Atomen wie Cyclohexanon, Isophoron, Isopheron, Acetophenon, Acetonaphthon,
- Alkohole mit mehr als 4 C-Atomen wie acetylierter Lanolinalkohol, Cetylalkohol, 1-Decanol, 1-Heptanol, 1-Hexanol, Isooctadecanol, Isopropylalkohol, Oleylalkohol, Benzylalkohol,
- 15 - Carbonsäureester, z.B. Adipinsäuredialkylester wie Adipinsäurebis(2-ethylhexyl)ester, Phthalsäuredialkylester wie Phthalsäurebis(2-ethylhexyl)ester, Essigsäurealkylester (auch verzweigte Alkylgruppen) wie Ethylacetat und Acetoessigsäureethylester, Stearate wie Butylstearat, Glycerinmonostearat, Citrate wie Acetyltributylcitrat, weiterhin Cetyloctanoat, Methyloleat, Methyl-p-hydroxybenzoat, Methyltetradecanoat, Propyl-p-hydroxybenzoat, Methylbenzoat, Milchsäureester wie Isopropylactat, Butylactat und 2-Ethylhexylactat,
- 20 - Pflanzenöle wie Palmöl, Rapsöl, Rizinusöl und Derivate davon wie z.B. oxydiert, Kokosnussöl, Lebertran, Maiskeimöl, Sojabohnenöl, Leinsamenöl, Olivenöl, Erdnussöl, Färberdistelöl, Sesamsamenöl, Grapefruitöl, Basilikumöl, Aprikosenöl, Ingweröl, Geranienöl, Orangenöl, Rosmarinenöl, Macadamiaöl, Zwiebelöl, Mandarinenöl, Kiefernöl, Sonnenblumenöl,
- hydrogenierte Pflanzenöle wie hydrogeniertes Palmöl, hydrogeniertes Rapsöl, hydrogeniertes Sojabohnenöl,
- 25 - tierische Öle wie Schweinefettöl, Fischöle,
- Dialkylamide mittel bis langkettiger Fettsäuren z. B. Hallcomide sowie
- Pflanzenölester wie Rapsölmethylester.
- 30

Gelegnete Verdicker sind Verbindungen, die der Formulierung ein pseudoplastisches
 35 Fließverhalten verleihen, d. h. hohe Viskosität im Ruhezustand und niedrige Viskosität im bewegten Zustand. Hier sind beispielsweise Polysaccharide bzw. organische Schichtmineralien wie Xanthan Gum® (Kelzan® der Fa. Kelco), Rhodopol® 23 (Rhone Poulenc) oder Veegum® (Firma R.T. Vanderbilt) oder Attaclay® (Firma Engelhardt) zu nennen, wobei Xanthan-Gum® bevorzugt verwendet wird.

65
65

Als für die erfindungsgemäßen Dispersionen geeignete Antischaummittel kommen beispielsweise Silikonemulsionen (wie z. B. Silikon® SRE, Firma Wacker oder Rhodorsil® der Firma Rhodia), langkettige Alkohole, Fettsäuren, fluororganische Verbindungen und deren Gemische in Betracht.

5

Bakterizide können zur Stabilisierung den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gegen Befall mit Mikroorganismen zugesetzt werden. Geeignete Bakterizide sind beispielsweise Proxel® der Fa. ICI oder Acticide® RS der Fa. Thor Chemie und Kathon® MK der Firma Rohm & Haas.

10

Geeignete Frostschutzmittel sind organische Polyole, z. B. Ethylenglycol, Propylenglycol oder Glycerin. Diese werden üblicherweise in Mengen von nicht mehr als 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Wirkstoffzusammensetzung eingesetzt um den gewünschten Gehalt an flüchtigen Verbindungen nicht zu überschreiten. In einer Ausführungsform der Erfindung beträgt der Anteil hiervon verschiedener flüchtiger organischer Verbindungen vorzugsweise nicht mehr als 1 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 1000 ppm.

15

Gegebenenfalls können die erfindungsgemäßen wässrigen Wirkstoffzusammensetzungen 1 bis 5 Gew.-% Puffer bezogen auf die Gesamtmenge der hergestellten Formulierung zur pH-Wert Regulation enthalten, wobei sich die Menge und Art des eingesetzten Puffers nach den chemischen Eigenschaften des Wirkstoffes bzw. der Wirkstoffe richtet. Beispiele für Puffer sind Alkalisalze schwacher anorganischer oder organischer Säuren wie z. B. Phosphorsäure, Borsäure, Essigsäure, Propionsäure, Citronensäure, Fumarsäure, Weinsäure, Oxalsäure und Bernsteinsäure.

20

25

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin feste Wirkstoffzusammensetzung, umfassend wenigstens eine amphiphile Polymerzusammensetzung wie hier beschrieben und wenigstens einen in der Polymerzusammensetzung fein verteilten Wirkstoff und/oder Effektstoff, der in Wasser bei 25 °C/1013 mbar eine Löslichkeit unterhalb 10 g/l aufweist und der typischerweise unter den vorgenannten Wirkstoffen ausgewählt ist. Die erfindungsgemäßen festen Wirkstoffzusammensetzungen können in Wasser dispergiert werden und ergeben dann die erfindungsgemäßen wässrigen Wirkstoffzusammensetzungen. Überraschenderweise zeichnen sich die auf diese Weise erhaltenen wässrigen Wirkstoffzusammensetzungen ebenfalls durch sehr feine Verteilung der Wirkstoffe in der kontinuierlichen wässrigen Phase auf, wobei die oben angegebenen Teilchengrößen erhalten und im wesentlichen nicht überschritten werden.

30

35

Die festen Wirkstoffzusammensetzungen enthalten den Wirkstoff und/oder Effektstoff und die amphiphile Polymerzusammensetzung in der Regel in einem Gewichtsverhältnis von 1:10 bis 3:1 und insbesondere im Bereich von 1:5 bis 2:1.

- 5 Die erfindungsgemäßen festen Wirkstoffzusammensetzungen sind beispielsweise durch Trocknen einer erfindungsgemäßen wässrigen Wirkstoffzusammensetzung, durch Lösen des Wirkstoffs in einer Wirkstoffschmelze, oder durch Lösen des Wirkstoffs und der amphiphilen Polymerzusammensetzung in einem Lösungsmittel und Entfernen des Lösungsmittels erhältlich.
- 10 Bevorzugt sind erfindungsgemäße festen Wirkstoffzusammensetzungen, die durch Trocknen der wässrigen Wirkstoffzusammensetzungen erhalten werden. Hierbei handelt es sich um feste Materialien, die üblicherweise in partikelförmig anfallen. Je nach Art des Trocknungsverfahren erhält man z.B. Pulver oder Granulate.
- 15 Zur Trocknung entfernt man die flüchtigen Bestandteile, d.h. Wasser und etwaige Lösungsmittel oder flüchtige Basen, nach üblichen Methoden. Zu nennen sind insbesondere die konvektive Trocknungsmethoden wie die Sprühtrocknung, Sprühwirbelschicht-trocknung, Stromtrocknung, Mahltrocknung, Bandtrocknung und Mischformen dieser
- 20 Trocknungsmethode, durch Kontakt Trocknungsverfahren wie Walzentrocknung, Kam-mertrocknung, Dünnschichttrocknung, Trocknung in einem Schaufeltrockner oder in einem Trommeltrockner, Gefriertrocknung, und Strahlungstrocknung. Derartige Verfah-ren sind dem Fachmann geläufig, z.B. aus C. M. van't Land "Industrial Drying Equip-ment" Marcel Decker, Inc. 1991; O. Krischer, W. Kast, K. Kröll, "Trocknungstechnik",
- 25 Bd. 1 bis 3, Springer-Verlag 1978, 1959 und 1989; K. Masters, Spraydrying Handbook Longman Scientific and Technical; H. Uhlmann/ Lothar Mörl, Wirbelschicht/-Sprühgranulat, Springer-Verlag 2000. Vorzugsweise erfolgt die Trocknung der wässri-gen Wirkstoffzusammensetzungen bei Temperaturen unterhalb des Glaspunktes des Polymers und insbesondere im Bereich von -20°C bis 100°C.
- 30 Je nach Art des enthaltenen Wirkstoffs bzw. Effektstoffs können die erfindungsgemä-ßen Wirkstoff- bzw. Effektstoffzusammensetzungen in an sich vergleichbare Weise konventionelle Formulierungen des jeweiligen Wirk- bzw. Effektstoffs eingesetzt wer-den. Beispielsweise können Wirkstoffzusammensetzungen, die wenigstens einen In-
- 35 sektiziden, akariziden oder nematiziden Wirkstoff enthalten, zur Bekämpfung von schädlichen Insekten, Acariden, oder Nematoden eingesetzt werden. Wenn die erfin-dungsgemäßen Wirkstoffzusammensetzungen wenigstens einen fungiziden Wirkstoff enthalten, können sie zur Bekämpfung von Schadpilzen eingesetzt werden. Wenn die erfindungsgemäßen Wirkstoffzusammensetzungen einen herbiziden Wirkstoff enthal-
- 40 ten, können sie zur Bekämpfung von Ungräsern und dergleichen eingesetzt werden.

- Je nach Art des Wirkstoffs werden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen insbesondere zum Schutz von Pflanzen vor einem Befall mit Schadorganismen wie Insekten, Acarina, Nematoden, oder zum Schutz vor einem Befall mit pflanzenpathogenen Pilzen und dergleichen, oder bei der Saatgutbehandlung oder im Materialschutz eingesetzt, beispielsweise zum Schutz von Lignocellulosematerialien wie Holz, vor einem Befall mit Schadinsekten, wie holzerstörende Käfer, Termiten, Ameisen und dergleichen, oder vor einem Befall mit holzverfärbenden oder holzerstörenden Pilzen.
- 10 Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auch in der Kosmetik oder in der Medizin oder in technischen Anwendungen eingesetzt werden.

Die Erfindung soll nun anhand der folgenden Beispiele näher erläutert werden.

15 I. Herstellung der Polymerzusammensetzung:

I.1 Herstellungsbispiel 1:

20 a) 4000 g eines Methyl-terminierten Polyethylenoxids (zahlenmittleres Molekulargewicht 2000 Dalton, KOH-Zahl 33 mg/g Festsubstanz) und 573 g eines handelsüblichen Biurets des Hexamethylendiisocyanat (NCO-Gehalt von 22 %, Viskosität bei 23 °C von 4,0 Pa.s) wurden in 4573 g Tetrahydrofuran gelöst und die Lösung auf 60 °C erhitzt. Man gab 0,08 g Dibutylzinndilaurat zu und rührte die Reaktionsmischung unter Beibehaltung der Temperatur so lange, bis der NCO-Gehalt der Mischung auf 0,46 % gefallen ist.

30 b) 1500 g Tetrahydrofuran wurden unter Rückfluss erhitzt. Innerhalb von 2 Stunden, gab man gleichzeitig Zulauf 1a, bestehend aus 1400,1 g 2-(Dimethylaminoethyl)methacrylat, 850,6 g Methylmethacrylat und 632,3 g n-Butylmethacrylat, sowie Zulauf 1b, bestehend aus 1500 g Tetrahydrofuran (THF), 15,59 g Azobisisobutyronitril (AIBN) und 58,42 g Mercaptoethanol, zu und hielt die Mischung so lange unter Rückfluss, bis die Monomermenge auf weniger als 3 Gew.-% der ursprünglich eingesetzten Menge abgesunken war (bestimmt durch Gaschromatographie). Dann gab man 6859 der Reaktionsmischung aus Stufe a zu und rührte so lange bei 65 °C, bis der NCO-Gehalt auf 0 % abgesunken war. Anschließend verdünnte man mit 8573 g Tetrahydrofuran.

40 c) Zu der Polymerlösung aus Schritt b. Dann gab man Innerhalb von 30 min 15 kg Wasser zu und destillierte Tetrahydrofuran unter vermindertem Druck ab. Auf diese Weise erhielt man eine 30 gew.-%ige wässrige Dispersion der Poly-

merzusammensetzung mit einer mittleren Teilchengröße von 244 nm (bestimmt durch dynamische Lichtstreuung bei pH = 7).

1.2 Herstellungsbeispiel 2:

5

a) 1500 g Tetrahydrofuran wurden unter Rückfluss erhitzt. Innerhalb von 2 Stunden, gab man gleichzeitig Zulauf 1a, bestehend aus 1112 g 2-Vinylpyridin, 1059,1 g Methylmethacrylat und 751,9 g n-Butylmethacrylat, sowie Zulauf 1b, bestehend aus 1500 g Tetrahydrofuran (THF), 18,59 g Azobisisobutyronitril (AIBN) und 58,42 g Mercaptoethanol, zu und hielt die Mischung so lange unter Rückfluss, bis die Monomermenge auf weniger als 3 Gew.-% der ursprünglich eingesetzten Menge abgesunken war (bestimmt durch Gaschromatographie). Dann gab man 6859 der Reaktionsmischung aus Beispiel 1, Stufe a zu und rührte so lange bei 65 °C, bis der NCO-Gehalt auf 0 % abgesunken war. Anschließend verdünnte man mit 8573 g Tetrahydrofuran.

15

b) Zu der so erhaltenen Polymerlösung gab man innerhalb von 30 min 15 kg Wasser zu und destillierte Tetrahydrofuran unter vermindertem Druck ab. Auf diese Weise erhielt man eine 30 gew.-%ige wässrige Dispersion der Polymerzusammensetzung mit einer mittleren Teilchengröße von 196 nm (bestimmt durch dynamische Lichtstreuung bei pH = 7).

20

1.3 Herstellungsbeispiel 3:

a) 1444 g Tetrahydrofuran (THF) wurden unter Rückfluss erhitzt. Innerhalb von zwei Stunden wurde gleichzeitig Zulauf 1a, bestehend aus 1631,6 g 3-(N,N-Dimethylamino)propylmethacrylat (DMPMA), 719,8 g Methylmethacrylat (MMA) und 460,7 g 2-Phenoxyethylacrylat (POEA), sowie Zulauf 1b, bestehend aus 1444 g THF, 18,57 g Azobisisobutyronitril (AIBN) und 58,36 g Mercaptoethanol zugegeben und das Gemisch anschließend so lange unter Rückfluss erhitzt, bis die Monomermenge auf weniger als 3 Gew.-% der ursprünglich eingesetzten Menge abgesunken war (bestimmt durch Gaschromatographie). Dann wurden 6859 g der Reaktionsmischung aus Beispiel 1, Stufe a, hinzugefügt und der Ansatz nachfolgend so lange auf 65 °C erhitzt, bis der Isocyanat-Gehalt auf 0 % abgesunken war. Schließlich wurde das Reaktionsgemisch mit 7760 g THF verdünnt.

25

30

35

Zu der so erhaltenen Polymerlösung wurden innerhalb von 30 Minuten 15 kg Wasser zugegeben und das THF anschließend unter vermindertem Druck abdestilliert. Auf diese Weise wurde eine 30 Gew.-%ige wässrige Dispersion der

Polymerzusammensetzung mit einer mittleren Teilchengröße von <20 nm (laut dynamischer Lichtstreuung bei pH = 7) erhalten.

II. Herstellung erfindungsgemäßer wässriger Wirkstoffzubereitungen

5

II.1 Analytik:

Die hier angegebenen Viskositäten wurden in einem Rotationsviskosimeter nach DIN 53019-2 bestimmt.

10

Die Bestimmung der mittleren Teilchendurchmesser erfolgte nach der Methode der statischen Lichtstreuung an einer verdünnten Probe der wässrigen Wirkstoffformulierung bei 20 °C.

15

Zur Prüfung der Lagerungsstabilität wurden die wässrigen Wirkstoffzusammensetzungen 2 Wochen bei Raumtemperatur 2 Wochen bei 54 °C und 2 Wochen bei 5 °C gelagert. Außerdem wurden die Wirkstoffzusammensetzungen eingefroren und wieder aufgetaut. Lagerstabilität ist dann gegeben, wenn unter diesen Bedingungen weder Sedimentation noch ein Aufrahmen beobachtet wird.

20

II.2 Allgemeine Herstellungsvorschriften:

1. Solubilisierungsmethode (flüssige Wirkstoffe und Wirkstoffschmelzen):
10 g Wirkstoff werden in 90 g einer wässrigen Dispersion einer Polymerzusammensetzung, enthaltend 30 g Polymer, bei einer Temperatur eingerührt, bei welcher der Wirkstoff als niedrigviskose Schmelze vorliegt (beispielsweise bei 60 bis 80 °C). Je nach Viskosität von Polymerlösung und Wirkstoffschmelze erfolgt das Einrühren unter Verwendung eines Magnetrührers oder eines Ultraturrax. Die erforderliche Zeit bis zum Solubilisierungsgleichgewicht ist abhängig von der Polymerzusammensetzung und vom Wirkstoff und kann wenige Sekunden aber auch einige Stunden dauern. Das Solubilisierungsgleichgewicht ist erreicht, wenn sich der Wirkstoff gleichmäßig in der Mischung verteilt hat und trotz weiterem Energieeintrag keine Änderung der Teilchengröße beobachtet wird.

25

30

35

2. Phaseninversionsmethode:

13,33 g einer 15%igen Lösung des flüssigen oder festen Wirkstoffs in THF werden mit 20 g der 30%igen Polymerlösung in Tetrahydrofuran vermischt. Dann wird unter Rühren Wasser zugegeben und anschließend wird das organische Lösemittel destillativ entfernt. Es wird soviel Wasser zugegeben,

40

69
69

dass die resultierende wässrige Formulierung 10 gew.-%ig an Wirkstoff und 30 gew.-%ig an Polymer ist.

3. Methode der festen Lösung:
- 5 0, g der Polymerzusammensetzung (Polymergehalt > 95 Gew.-%) und 0,1 des Wirkstoffs werden in ca. 20 ml eines organischen Lösemittels (vorzugsweise Tetrahydrofuran, Dimethylformamid) gelöst. Anschließend wird das Lösemittel vollständig entfernt (z. . am Rotationsverdampfer), so dass eine feste Lösung aus hydrophobem Wirkstoff und Polymerzusammensetzung zurückbleibt. Eine gepufferte wässrige Lösung (100 ml, pH 6,8) wird zugegeben und die Mischung 24 Stunden gerührt. Nach Filtrieren wird die Lösung mittels HPLC (UV-Detektor) analysiert und die Konzentration des Wirkstoffs bestimmt.
- 10
4. Düsenfällung:
- 15 Eine 30 %ige wässrige Polymerdispersion wird mit einer 40 %igen Wirkstoff/THF-Lösung mittels zwei Pumpen in einer Mischvorrichtung über eine Mischdüse zusammengemischt. Der Durchsatz der Polymerdispersion beträgt 12 kg/h, der Durchsatz der THF-Lösung beträgt 3 kg/h, so dass der Gesamtdurchsatz bei 15 kg/h liegt. Die Mischvorrichtung ist vergleichbar mit der in „Handbook of Industrial Crystallization“ (A. S. Myerson, 1993 Butterworth-Heinemann, Seite 139, ISBN 0-7506-9155-7) beschriebene Apparatur. Man erhielt eine hellgelbe milchige Suspension mit 8 % Wirkstoff und 24 % Polymer. Anschließend wird THF und ein Teil des Wassers destillativ entfernt, so dass eine wässrige nanopartikuläre Formulierung mit 10 % Wirkstoff und 30 % Polymer entsteht.
- 20
- 25
- II.3 Formulierungsbeispiel 1: Solubilisierung von Pyraclostrobin mit Polymerzusammensetzung aus Herstellbeispiel 1b nach der Phaseninversionsmethode (allgemeine Vorschrift 2)
- 30
- 35 13,33 g einer 15%igen Lösung von Pyraclostrobin in THF wurden mit 20 g Polymerlösung in THF (30%ig) aus Beispiel 1b vermischt. Dann gab man unter Rühren Wasser zu und entfernte das THF unter vermindertem Druck. Die Menge an Wasser war so gewählt, dass die resultierende wässrige Formulierung 10 Gew.-% Wirkstoff und 30 Gew.-% der Polymerzusammensetzung enthielt.

Die erhaltene Wirkstoffzusammensetzung war homogen, nahezu visuell transparent, und ließ sich mit Wasser (sowohl mit vollentsalztem Wasser und Wasser

10°dH) verdünnen, ohne dass eine Sedimentation oder eine Kristallisation des Wirkstoffs auftrat.

5 In analoger Weise können auch die anderen in Tabelle 1 angegebenen Wirkstoffe formuliert werden.

Tabelle 1

Wirkstoff	Löslichkeit in destilliertem Wasser [mg/l]
Epoxyconazol	6,63
Boscalid	4,6
Pyraclostrobin	2,4
Metconazol	15
alpha-Cypermethrin	0,01

10 II.4 Formulierungsbeispiel 2: Redispersierung einer festen Wirkstoff-Formulierung aus Formulierungsbeispiel 1

15 Eine 40%ige wässrige Flüssigformulierung mit Pyraclostrobin (Formulierungsbeispiel 2) wurde gefriergetrocknet. Die erhaltene feste Formulierung ist über Monate stabil (keine Wirkstoffkristalle optisch erkennbar) und ließ sich mit Wasser (sowohl mit vollentsalztem Wasser und Wasser 10°dH) verdünnen, ohne dass eine Sedimentation oder eine Kristallisation des Wirkstoffs auftrat.

20 II.5 Formulierungsbeispiel 3: Solubilisierung von Pyraclostrobin mit Polymerzusammensetzung aus Herstellbeispiel 1b nach der Methode der festen Lösung (allgemeine Vorschrift 3)

25 Pyraclostrobin wurde nach der Methode der festen Lösung mit Polymerzusammensetzung aus Herstellbeispiel 1b formuliert. Die entstandene feste Lösung ist mindestens mehrere Monate stabil (keine Wirkstoffkristalle optisch erkennbar) und ließ sich mit Wasser (sowohl mit vollentsalztem Wasser und Wasser 10°dH) verdünnen, ohne dass eine Sedimentation oder eine Kristallisation des Wirkstoffs auftrat.

30 II.6 Formulierungsbeispiel 4: Solubilisierung von Pyraclostrobin mit Polymerzusammensetzung aus Herstellbeispiel 1b nach der Solubilisierungsmethode (allgemeine Vorschrift 1)

72
72

5 Die erhaltene Wirkstoffzusammensetzung war homogen, nahezu visuell transparent, mindestens mehrere Monate sedimentationsstabil und ließ sich mit Wasser (sowohl mit vollentsalztem Wasser und Wasser 10°dH) verdünnen, ohne dass eine Sedimentation oder eine Kristallisation des Wirkstoffs auftrat.

10 II.7 Formulierungsbeispiel 5: Solubilisierung von Metconazol mit Polymerzusammensetzung aus Herstellbeispiel 2b nach der Phaseninversionsmethode (allgemeine Vorschrift 2)

15 13,33 g einer 15%igen Lösung von Metconazol in THF wurden zusammen mit 20 g 30%igen Polymerlösung in THF aus Beispiel 1b vermischt. Dann gab man unter Rühren Wasser zu und entfernte das THF unter vermindertem Druck. Die Menge an Wasser war so gewählt, dass die resultierende wässrige Formulierung 10 Gew.-% Wirkstoff und 30 Gew.-% der Polymerzusammensetzung enthielt.

20 Die erhaltene Wirkstoffzusammensetzung war homogen, nahezu visuell transparent, und ließ sich mit Wasser (sowohl mit vollentsalztem Wasser und Wasser 10°dH) verdünnen, ohne dass eine Sedimentation oder eine Kristallisation des Wirkstoffs auftrat.

25 In analoger Weise können auch die anderen in Tabelle 1 angegebenen Wirkstoffe formuliert werden .

II.8 Formulierungsbeispiel 6: Redispergierung einer festen Formulierung, die aus Formulierungsbeispiel 5 hergestellt wurde

30 Eine 40%ige Flüssigformulierung mit Pyraclostrobin (Formulierungsbeispiel 5) wurde gefriergetrocknet. Die erhaltene feste Formulierung ist über Monate stabil und ließ sich mit Wasser (sowohl mit vollentsalztem Wasser und Wasser 10°dH) verdünnen, ohne dass eine Sedimentation oder eine Kristallisation des Wirkstoffs auftrat.

35 II.9 Formulierungsbeispiel 7: Solubilisierung von Pyraclostrobin mit Polymerzusammensetzung aus Herstellbeispiel 2b nach der Methode der festen Lösung (allgemeine Vorschrift 3)

40 Pyraclostrobin wurde nach der Methode der festen Lösung mit Polymerzusammensetzung aus Herstellbeispiel 2b solubilisert. Die entstandene feste Lösung

83
73

ist mindestens mehrere Monate stabil (keine Wirkstoffkristalle optisch erkennbar) und ließ sich mit Wasser (sowohl mit vollentsalztem Wasser und Wasser 10°dH) verdünnen, ohne dass eine Sedimentation oder eine Kristallisation des Wirkstoffs auftrat.

5

II.10 Formulierbeispiel 8: Solubilisierung von Pyraclostrobin mit Polymerzusammensetzung aus Herstellbeispiel 2b nach der Solubilisierungsmethode (allgemeine Vorschrift 1)

10

Die erhaltene Wirkstoffzusammensetzung war homogen, nahezu visuell transparent, mindestens mehrere Monate sedimentationsstabil und ließ sich mit Wasser (sowohl mit vollentsalztem Wasser und Wasser 10°dH) verdünnen, ohne dass eine Sedimentation oder eine Kristallisation des Wirkstoffs auftrat.

15

II.11 Formulierbeispiel 9: Solubilisierung von Metconazol mit Polymerzusammensetzung aus Herstellbeispiel 2b nach der Phaseninversionsmethode (allgemeine Vorschrift 2)

20

13,33 g einer 15%igen Lösung von Metconazol in Tetrahydrofuran wurden zusammen mit 20 g einer 30%igen Polymerlösung in Tetrahydrofuran aus Beispiel 1b und einem nichtionischen Tensid (s. Tabelle 3) vermischt. Dann gab man unter Rühren Wasser zu und entfernte Tetrahydrofuran unter vermindertem Druck. Die Menge an Wasser war so gewählt, dass die resultierende wässrige Formulierung 10 Gew.-% Wirkstoff und 30 Gew.-% der Polymerzusammensetzung enthielt.

25

Tabelle 3: Wirkstoffformulierungen, die eine niedermolekulare Verbindung enthält

Formulierung	Tensid	Tensidmenge [g]
9a	A	1 g
9b	A	6 g
9c	B	1 g
9d	B	6 g

A: ethoxiliertes Isotridecanol mit einem Ethoxyllierungsgrad von 8
B: ethoxiliertes C₉-C₁₁-Alkanol mit einem Ethoxyllierungsgrad von 3

30

Die erhaltenen Wirkstoffzusammensetzung waren homogen, nahezu visuell transparent, und ließen sich mit Wasser (sowohl mit vollentsalztem Wasser und Wasser 10°dH) verdünnen, ohne dass eine Sedimentation oder eine Kristallisation des Wirkstoffs auftrat.

29
21

III Anwendungstechnische Prüfung

III.1 Überprüfung der fungiziden Wirksamkeit

5

Die wässrige Wirkstoffzusammensetzung aus Formulierungsbeispiel 5 (Metconazol) wurde mit einer kommerziellen Formulierung des gleichen Wirkstoffs Metconazol bezüglich ihrer Aktivität gegen Braunrost (*Puccinia recondita*) an Weizenpflanzen im Gewächshaus gemäß folgender Vorschrift verglichen:

10

Kurative Wirksamkeit gegen Weizenbraunrost verursacht durch *Puccinia recondita*

15

Der Wirkstoff Metconazol wurde als Stammlösung mit einer Konzentration von 64 ppm Wirkstoff aufbereitet und anschliessend mit Wasser zu der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration verdünnt (Tabelle 4).

20

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizensämlingen der Sorte "Kanzler" wurden mit einer Sporensuspension des Braunrostes (*Puccinia recondita*) inokuliert. Danach wurden die Töpfe für 24 Stunden in eine Kammer mit hoher Luftfeuchtigkeit (90 bis 95 %) und 20 bis 22° C gestellt. Während dieser Zeit keimten die Sporen aus und die Keimschläuche drangen in das Blattgewebe ein. Die infizierten Pflanzen wurden am nächsten Tag mit einer wässrigen Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Die Suspension wurde wie oben beschrieben hergestellt. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Versuchspflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22° C und 65 bis 70 % relativer Luftfeuchte für 7 Tage kultiviert. Dann wurde das Ausmaß der Rostpilzentwicklung auf den Blättern ermittelt.

25

30

Die Ergebnisse der biologischen Prüfung sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Die Ergebnisse zeigen, dass mit Polymeren stabilisierter Wirkstoff eine fungizide Aktivität auf dem Niveau kommerzieller Produkte aufweist.

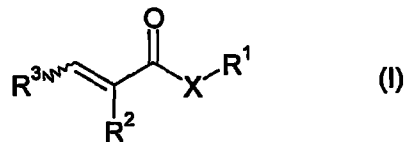
Tabelle 4:

	Befall [%]	Befall [%]	Befall [%]	Befall [%]
Aufwandmenge [ppm]	Formulierbeispiel 5	Formulierbeispiel 9c	Formulierbeispiel 9d	konventionelle Formulierung ¹⁾
64	0	0	0	0

76
70

Patentansprüche:

1. Polymerzusammensetzung, erhältlich durch Umsetzung von
 - 5 a) wenigstens einem Polymer P1, das gegenüber Isocyanatgruppen reaktive funktionelle Gruppen R1 trägt und das aus ethylenisch ungesättigten Monomeren M1 aufgebaut ist, wobei die Monomere M1 mehr als 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere M1, Monomere M1a umfassen, die wenigstens eine funktionelle Gruppe FG aufweisen, die unter tertiären Aminogruppen, Iminogruppen, Carboxyamidgruppen, Nitrilgruppen,
10 Lactamgruppen, Ketogruppen, Aldehydgruppen, Harnstoffgruppen, Polyethergruppen, Carboxylgruppen, Sulfonylgruppen, Hydroxysulfonylgruppen und Sulfonamidgruppen ausgewählt ist,
 - 15 b) wenigstens einem Poly-C₂-C₄-alkylenether P2, der gegenüber Isocyanatgruppen reaktive funktionelle Gruppen R2 trägt,
 - c) mit wenigstens einer Isocyanatgruppen enthaltenden Verbindung V, die bezüglich der Isocyanatgruppen eine Funktionalität von wenigstens 1,5 aufweist.
20
2. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Polymer P1 bezüglich der funktionellen Gruppen R1 eine Funktionalität F1 im Bereich von 0,3 bis 3 besitzt.
25
3. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, worin das Polymer P1:
 - a1) > 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere M1, monoethylenisch ungesättigte Monomere M1a;
 - 30 a2) 10 bis < 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere M1, Monomere M1b, deren Wasserlöslichkeit bei 25 °C weniger als 30 g/l beträgt die von den Monomeren M1a verschieden sind; und
 - a3) 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere M1, ethylenisch ungesättigte Monomeren M1c, die von den Monomeren M1a und
35 M1b verschieden sind, umfasst.
4. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 3, worin die Monomere M1b ausgewählt sind unter Monomeren der allgemeinen Formel I



worin

5

- X für Sauerstoff oder eine Gruppe N-R⁴ steht;
 R¹ C₁-C₂₀-Alkyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, Phenyl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl oder Phenoxy-C₁-C₄-alkyl steht;
 R² Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet;
 10 R³ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet; und
 R⁴ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet.

15

5. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 3 oder 4, worin die Monomere M1a ausgewählt sind unter
- Amiden und C₁-C₄-Alkyloxyalkylamiden monoethylenisch ungesättigter C₃-C₈-Monocarbonsäuren;
 - monoethylenisch ungesättigten Nitrilen;
 - N-Vinylamiden aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Carbonsäuren;
 - 20 - N-Vinylactamen mit 5 bis 7 Ringatomen;
 - vinyl-substituierten Stickstoffheteroaromaten;
 - monoethylenisch ungesättigten, Harnstoffgruppen tragende Monomeren;
 - Aldehyd- oder Ketogruppen aufweisenden, monoethylenisch ungesättigten Monomeren; und
 - 25 - monoethylenisch ungesättigten Monomeren mit einer primären, sekundären oder tertiären Aminogruppe.

30

6. Polymerzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin das Polymer P1 ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 20000 Dalton aufweist.

35

7. Polymerzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin der Poly-C₂-C₄-alkylenether P2 zu wenigstens 70 Gew.-% aus Ethylenoxid-Gruppen aufgebaut ist.

8. Polymerzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin der Poly-C₂-C₄-alkylenether P2 bezüglich der funktionellen Gruppen R₂ eine

Funktionalität F2 im Bereich von 0,5 bis 3,0 besitzt.

- 5 9. Polymerzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin der Poly-C₂-C₄-alkylenether P2 ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 20000 Dalton aufweist.
- 10 10. Polymerzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin man das Polymer P1 und den Poly-C₂-C₄-alkylenether P2 in einem Gewichtsverhältnis P1:P2 im Bereich von 1:10 bis 10:1 einsetzt.
- 15 11. Verfahren zur Herstellung einer amphiphilen Polymerzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend die Umsetzung
- 15 i) wenigstens eines Polymers P1 und
- 15 ii) wenigstens einen Poly-C₂-C₄-alkylenether P2 mit
- 15 iii) wenigstens einer Isocyanatgruppen enthaltenden Verbindung V, die bezüglich der Isocyanatgruppen eine Funktionalität von wenigstens 1,5 aufweist.
- 20 12. Verfahren nach Anspruch 11, worin man das Polymer P1 und den Poly-C₂-C₄-alkylenether P2 nacheinander mit der Verbindung V umsetzt.
13. Verfahren nach Anspruch 11, worin man das Polymer P1 und den Poly-C₂-C₄-alkylenether P2 in einem Schritt mit der Verbindung V umsetzt.
- 25 14. Verwendung einer Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Stabilisierung von Wirkstoffen und/oder Effektstoffen, die in Wasser bei 25 °C/1013 mbar eine Löslichkeit unterhalb 10 g/l aufweisen, in einem wässrigen Medium.
- 30 15. Verwendung einer Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung von Formulierungen von Wirkstoffen und/oder Effektstoffen, die in Wasser bei 25 °C/1013 mbar eine Löslichkeit unterhalb 10 g/l aufweisen.
- 35 16. Verwendung einer Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung wässriger Formulierungen von Wirkstoffen und Effektstoffen, die in Wasser bei 25 °C/1013 mbar eine Löslichkeit unterhalb 10 g/l aufweisen.
17. Wirkstoffzusammensetzung, umfassend wenigstens einen Wirkstoff und/oder Effektstoff, der in Wasser bei 25 °C/1013 mbar eine Löslichkeit unterhalb 10 g/l

aufweist, und wenigstens eine Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10.

- 5 18. Wässrige Wirkstoffzusammensetzung, umfassend ein wässriges Medium als kontinuierliche Phase, wenigstens einen in der kontinuierlichen Phase solubilierten oder dispergierten Wirkstoff und/oder Effektstoff, der in Wasser bei 25 °C/1013 mbar eine Löslichkeit unterhalb 10 g/l aufweist, und wenigstens eine amphiphile Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10.
- 10 19. Wirkstoffzusammensetzung nach Anspruch 18, wobei die in der wässrigen Phase enthaltenen Wirk- und Effektstoffe Aggregate oder Partikel bilden, deren mittlere Teilchengröße, bestimmt mittels dynamischer Lichtstreuung, einen Wert von 300 nm nicht überschreiten.
- 15 20. Wirkstoffzusammensetzung nach Anspruch 17 bis 19, enthaltend den Wirkstoff und/oder Effektstoff und die Polymerzusammensetzung in einem Gewichtsverhältnis von 1:10 bis 3:1.
- 20 21. Wirkstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 17 bis 20, mit einem Gehalt an flüchtigen organischen Verbindungen von weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.
- 25 22. Verfahren zur Herstellung einer Wirkstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 17 bis 21, umfassend die Herstellung einer homogenen, nichtwässrigen Mischung, umfassend die amphiphile Polymerzusammensetzung und wenigstens einen Wirkstoff und/oder Effektstoff.
- 30 23. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Wirkstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 18 bis 20, umfassend:
- a) Herstellung einer homogenen, nichtwässrigen Mischung, bestehend aus amphiphiler Polymerzusammensetzung und Wirkstoff und/oder Effektstoff, und
- 35 b) Dispergieren der so erhaltenen Mischung mit Wasser.
24. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Wirkstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 18 bis 20, umfassend:

80
80

- a) Herstellung einer Lösung von Wirkstoff und/oder Effektstoff und gegebenenfalls amphiphiler Polymerzusammensetzung in einem organischen Lösungsmittel, das einen Siedepunkt unter dem von Wasser aufweist und
- 5 b) Vermischen der Lösung des Wirkstoffs und/oder Effektstoffs mit Wasser oder einer wässrigen Lösung des amphiphilen Copolymeren und
- c) Entfernen des organischen Lösungsmittels.
- 10 25. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Wirkstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 18 bis 21, umfassend das Einarbeiten des Wirkstoffs und/oder des Effektstoffs in eine wässrige Lösung der amphiphilen Polymerzusammensetzung bei einer Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur des Wirkstoffs.
- 15 26. Feste Wirkstoffzusammensetzung, umfassend wenigstens eine amphiphile Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 und wenigstens einen in der Polymerzusammensetzung fein verteilten Wirkstoff und/oder Effektstoff, der in Wasser bei 25 °C/1013 mbar eine Löslichkeit unterhalb 10 g/l aufweist.
- 20 27. Feste Wirkstoffzusammensetzung nach Anspruch 26, enthaltend den Wirkstoff und/oder Effektstoff und die amphiphile Polymerzusammensetzung in einem Gewichtsverhältnis von 1:10 bis 3:1.
- 25 28. Feste Wirkstoffzusammensetzung, erhältlich durch Trocknen einer flüssigen, insbesondere einer Wirkstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 17 bis 21.
- 30

COMPOSICIONES POLIMÉRICAS Y SU USO PARA LA PREPARACIÓN DE COMPOSICIONES DE PRINCIPIOS ACTIVOS O COMPUESTOS EFICACES

Descripción

La presente invención se refiere a composiciones poliméricas novedosas, a un procedimiento para su preparación, así como a su empleo con el fin de estabilizar principios activos o compuestos eficaces insolubles o mal solubles en agua en una fase acuosa, así como con el fin de preparar composiciones de principios activos o compuestos eficaces insolubles en agua, en particular, de principios activos fitoprotectores.

Los principios activos, es decir las sustancias que pueden desarrollar un efecto fisiológico aún hallándose en concentración baja, son formulados o aplicados a menudo en forma de composiciones acuosas. Así por ejemplo, en la fitoprotección se formulan y se venden con frecuencia los principios activos que se aplican para combatir agentes dañinos, por ejemplo insecticidas, funguicidas y herbicidas, pero también reguladores del crecimiento, en forma de concentrados, por ejemplo, concentrados acuosos tales como suspensiones o emulsiones, pero también en forma de concentrados sólidos, tales como polvos, polvillo o granulados, a los cuales se los diluye, antes de su aplicación, adicionándoles una gran cantidad de agua, hasta que alcancen la concentración deseada para aplicarlos (el llamado "caldo para pulverización"). Las composiciones acuosas de principios activos han probado su eficacia también en el caso de sustancias activas farmacéuticas y cosméticas, así como en el caso de suplementos alimentarios, por ejemplo, vitaminas, provitaminas, etc. Lo mismo cabe decir de la formulación de compuestos eficaces, es decir, de los compuestos de bajo peso molecular, los cuales tienen un efecto técnico definido aún cuando la cantidad que se aplique sea exigua, por ejemplo, colorantes y estabilizadores frente a luz UV.

Un problema fundamental en las composiciones acuosas de principios activos, es la normalmente escasa solubilidad en agua de esos principios, que asciende con frecuencia a menos de 10 g/l a 23° C /1013 milibares. Las formulaciones acuosas de tales principios activos y asimismo, las preparaciones acuosas listas para ser usadas, son por consiguiente sistemas heterogéneos, en los cuales el principio activo está dado en forma de fase emulsionada o, en su caso, dispersa, en una fase acuosa continua. Al efecto de estabilizar esos sistemas que son, en sí, metaestables, se

82
82

aplican por lo común emulgentes o agentes coadyuvantes de dispersión. El efecto estabilizador de éstos, empero, a menudo no resulta ser satisfactorio, de modo tal que puede presentarse una separación del principio activo, por ejemplo, la formación de una capa superficial o una sedimentación de éste, en particular, cuando la formulación acuosa se almacena durante un tiempo prolongado a temperatura elevada y/o a temperaturas fuertemente cambiantes, o en la cercanía del punto de congelación. Ese problema se manifiesta en forma particularmente pronunciada, cuando el principio activo propende a cristalizarse. Con frecuencia, la separación de partículas sólidas del principio activo se produce también cuando una formulación que contiene el principio activo en forma concentrada, es diluida con agua.

Frecuentemente, se aplican disolventes orgánicos para preparar formulaciones de principios activos no hidrosolubles. Así por ejemplo, se emplean con frecuencia como intermediarios de solubilidad disolventes miscibles con agua, es decir, con el fin de aumentar la solubilidad del principio activo o, en su caso, del compuesto eficaz, en la fase acuosa. Disolventes no miscibles con agua sirven a su vez para llevar un principio activo que a temperatura de aplicación es sólido, a una fase líquida, que luego puede emulsionarse con más facilidad. A diferencia de las suspensiones del principio activo sólido, en las emulsiones, el principio activo está disuelto en forma molecular en las gotitas del disolvente; por consiguiente, en el momento de la aplicación está más disponible y es por ende más eficaz. Sin embargo, la aplicación de cantidades mayores de disolventes orgánicos no es deseable por razón de la conocida problemática de los VOC (compuestos orgánicos volátiles), por razones de higiene laboral, ambientales y en parte también toxicológicas.

Otra desventaja de las composiciones acuosas convencionales de principios activos es el tamaño comparativamente grande de las partículas o, en su caso, gotitas del principio activo, que están suspendidas o, en su caso, emulsionadas en la fase acuosa, tamaño que de ordinario es de varios μm . Son empero deseables las formulaciones acuosas en las cuales el principio activo se encuentra en una forma en lo posible finamente distribuida o es transformado en una forma de distribución fina cuando se lo diluye con agua, con el fin, por un lado, de garantizar que la formulación esté distribuida uniformemente y por ende sea más manuable y dosificable y, al mismo tiempo, de aumentar la biodisponibilidad del principio activo en la formulación o, en su caso, en la composición lista para ser usada. Bueno es aspirar a lograr formulaciones que, al diluírselas con agua, proporcionen una composición de principios activos, en las cuales la fase que contiene el principio activo presente magnitudes medias de las

partículas que estén por debajo de 500 nm y en particular, por debajo de 300 nm.

En diversas ocasiones, se propuso emplear copolímeros en bloque anfifílicos en un vehículo acuoso con el fin de solubilizar principios activos que son insolubles en agua. El concepto de "solubilización" designa una distribución uniforme estable del principio activo o, en su caso, compuesto eficaz, insoluble en agua, lograda por medio del empleo de sustancias (coadyuvantes) intermediarias de la solubilidad, en la fase acuosa, siendo las partículas de la fase dispersa del principio activo con frecuencia tan pequeñas, que apenas dispersan la luz visible y la mezcla parece, en mayor o menor grado, ser transparente. Los copolímeros en bloque anfifílicos presentan normalmente por lo menos un bloque polimérico hidrófilo y por lo menos un bloque polimérico hidrófobo.

Así por ejemplo, la US 2003/0009004 propone a tal fin copolímeros en bloque anfifílicos que comprendan un bloque hidrófilo de polietilenimina y un bloque hidrófobo consistente en un poliéster alifático biodegradable. Es inconveniente, empero, que se necesiten, en comparación, grandes cantidades de polímero con referencia al principio activo, a fin de obtener composiciones acuosas de principio activo que sean estables.

La solicitud US 2003/0157170 describe composiciones de principio activo exentas de agua, que contienen un copolímero anfifílico en dibloque con un poliéster como componente hidrófobo, y un aditivo. Al diluírselas con agua, las composiciones forman micelas que contienen el principio activo. También aquí se presenta el inconveniente de que para estabilizar el principio activo en la fase acuosa se necesitan cantidades relativamente grandes de polímero.

La solicitud WO 02/82900 describe el empleo de copolímeros en bloque anfifílicos para a la preparación de suspensiones acuosas de principios activos fitoprotectores insolubles en agua. Los copolímeros en bloque que se aplican son preparados por medio de la copolimerización en bloque por radicales "viviente" o, en su caso, "controlada" de monómeros etilénicamente insaturados. Aún prescindiendo de que esos procedimientos sean relativamente costosos, las formulaciones acuosas de principios activos contienen cantidades considerables de disolventes orgánicos hidrosolubles. Además, ese procedimiento requiere la aplicación de catalizadores de metales de transición que son tóxicos y quedan en el producto. Los copolímeros en bloque tienden también a cobrar un tinte pardo.

En resumen, puede decirse que, pese a las ventajas que tienen en principio los copolímeros en bloque para la formulación de principios activos y compuestos eficaces insolubles en agua, los copolímeros en bloque que se conocen del estado de la

técnica no son enteramente satisfactorios, ya sea, porque su preparación resulta muy compleja, o porque no es satisfactoria la estabilidad de las formulaciones acuosas o, en su caso, de las preparaciones de los principios activos, porque se ejerce una influencia negativa sobre la acción de los principios activos, o por las grandes cantidades de polímero que son necesarias para estabilizar el principio activo en la fase acuosa, lo cual, a más de los mayores costos que origina, puede también causar inconvenientes en el empleo de esas preparaciones.

La presente invención tiene pues por objetivo, proporcionar sustancias que posibiliten una solubilización efectiva de principios activos no hidrosolubles en un medio acuoso. Esas sustancias deberían ser aptas para preparar formulaciones que permitan una estabilización eficaz del principio activo en la fase acuosa. En particular, esas sustancias deberían ser aptas también para proporcionar composiciones acuosas de principios activos no hidrosolubles, que no presenten, o presenten sólo un contenido exiguo de sustancias orgánicas volátiles. Asimismo, es deseable un alto grado de estabilidad en las composiciones acuosas de principios activos preparados haciendo uso de esas sustancias, teniendo en mira los procesos de separación de mezclas que se dan en caso de almacenamiento prolongado, por la adición de electrolitos y de dilución con agua.

Este problema es resuelto sorprendentemente por una composición polimérica que puede obtenerse transformando

- a) por lo menos un polímero P1, que con respecto a los grupos isocianato porta grupos funcionales reactivos R1 y que está sintetizado a base de monómeros M1 etilénicamente insaturados . comprendiendo los monómeros M1 más del 20% en peso referido a la cantidad total de monómeros M1, monómeros M1a, que presenten por lo menos un grupo funcional FG, seleccionado de entre grupos amino terciarios, grupos imino, grupos carboxiamida, grupos nitrilo, grupos lactama, grupo ceto, grupos aldehído, grupos urea, grupos poliéter, grupos carboxilo, grupos sulfonilo, grupos hidroxisulfonilo y grupos sulfonamida;
- b) por lo menos un éter P2 Poli-C₂-C₄-alquilénico, que con respecto a los grupos isocianato porta grupos funcionales reactivos R2;
- c) con por lo menos un compuesto V que contiene grupos isocianato, que, tomando como referencia a los grupos isocianato, presenta una funcionalidad de por lo menos 1,5.

La invención se refiere pues a las composiciones poliméricas que aquí se

45
85

describen, así como al procedimiento para su preparación.

Las composiciones poliméricas conformes a la invención son ventajosamente aptas para estabilizar en fase acuosa principios activos y compuestos eficaces que son poco solubles o incluso insolubles en agua, y posibilitar así la preparación de formulaciones acuosas de principios activos y compuestos eficaces de esa índole, así como la preparación de formulaciones no acuosas que, al diluirlas con agua, conducen a una distribución extremadamente fina del principio activo o, en su caso, del compuesto eficaz en la fase acuosa. A diferencia de los copolímeros en bloque descritos en el estado de la técnica, con ellos pueden solubilizarse de manera estable en la fase acuosa grandes cantidades del principio activo, referido al polímero.

Objeto de la presente invención es pues también el empleo de las composiciones poliméricas que se describen aquí y en lo que sigue, destinadas a estabilizar en un medio acuoso los principios activos y/o los compuestos eficaces poco solubles o insolubles en agua.

Objeto de la presente invención es igualmente el empleo de las composiciones poliméricas aquí descritas con el fin de preparar formulaciones de principios activos y compuestos eficaces insolubles o poco solubles en agua. Solubilidad baja es, en este contexto, una solubilidad en agua del principio activo o compuesto eficaz que está por debajo de los 10 g/l, frecuentemente por debajo de los 5 g/l y en particular por debajo de 1 g/l y especialmente por debajo de 0,1 g/l a 25° C y 1013 milibares.

Objeto de la invención son asimismo las composiciones de principios activos o, en su caso, de compuestos eficaces que contienen por lo menos un principio activo y/o un compuesto eficaz poco soluble o, en su caso, insoluble en agua y por lo menos una composición polimérica conforme a la invención tal como se la describe aquí y en lo que sigue.

Las composiciones de principios activos o, en su caso, de compuestos eficaces conformes a la invención, pueden ser sólidas o líquidas. Una forma de realización preferida de composición de esa índole se refiere a una composición de principio activo acuosa, es decir líquida, que presenta como medio acuosa una fase continua y por lo menos una fase dispersa, conteniendo la fase dispersa por lo menos un principio activo y/o compuesto eficaz que presente en agua a 25° C y 1013 milibares una solubilidad inferior a 10 g/l, y por lo menos una composición polimérica conforme a la invención.

Las composiciones acuosas preparadas empleando las composiciones poliméricas conformes a la invención, de principios activos o, en su caso, de

AB
86

compuestos eficaces insolubles en agua, comprenden, aparte de un medio acuoso como fase continua, por lo menos una fase que contiene un principio activo o de efecto, en la que el principio activo o, en su caso, el compuesto eficaz y la composición polimérica anfifílica están dados en forma de agregados consistentes en principio activo o, en su caso, compuesto eficaz y los componentes poliméricos de la composición polimérica conforme a la invención. Esa fase que contiene un principio activo o, en su caso, un compuesto eficaz constituye pues una fase dispersa, que contiene el principio activo o, en su caso, el compuesto eficaz y por lo menos una composición polimérica de efecto.

El principio activo está dado en la fase acuosa continua en forma de partículas extremadamente finas hasta el punto de estar disuelto en forma molecular. Se supone que, en la fase acuosa, el principio activo forma agregados con la composición polimérica anfifílica conforme a la invención. Esos agregados presentan de ordinario tamaños de partículas medianos, por debajo de 1 μm , frecuentemente por debajo de los 500 nm, en particular por debajo de los 400 nm, especialmente por debajo de los 300 nm y muy especialmente por debajo de los 200 nm. Según la especie de los polímeros y del principio activo o, en su caso, del compuesto eficaz, así como según las condiciones de concentración, los agregados pueden también llegar a ser tan pequeños, que ya no estén dados en forma de partículas discretas, verificables, sino en forma de disolución (tamaño de las partículas $< 20 \text{ nm}$ ó $< 5 \text{ nm}$). En cuanto los agregados estén dados en forma de partículas discretas, el tamaño medio de las partículas está con frecuencia en el intervalo de 5 a 400 nm, preferentemente en el intervalo de 10 a 300 nm y, de manera particularmente preferida, en el intervalo de 20 a 200 nm.

Otra forma de realización preferida de la invención se refiere a una composición de principio activo no acuosa, de ordinario sólida o semisólida, que contiene por lo menos un principio activo y/o un compuesto eficaz que presente en agua, a 25° C y 1013 milibares, una solubilidad inferior a 10 g/l, y por lo menos una composición polimérica anfifílica, y que no contiene sustancialmente agua o la contiene sólo en cantidades exiguas, es decir $< 10\%$ en peso. Otros componentes de esas composiciones pueden ser agentes coadyuvantes y aditivos típicos para la finalidad del caso.

Las composiciones conformes a la invención, es decir tanto las composiciones acuosas como las no acuosas, proporcionan, cuando se las diluye, preparaciones acuosas del principio activo o, en su caso, del compuesto eficaz, que comprenden una

77
87

fase acuosa continua y por lo menos una fase que contiene un principio activo o, en su caso, un compuesto eficaz, con tamaños medios de partículas que están nítidamente por debajo de 1 μm , típicamente no superan los 500 nm, con frecuencia no son superiores a los 300 nm, en particular no superiores a los 200 ó 150 nm y especialmente no superiores a los 100 nm, por ejemplo en el intervalo de 10 a 300 nm, preferentemente en el intervalo de 10 a 250 nm, en particular en el intervalo de 20 a 200 nm ó de 20 a 150 nm y, de manera particularmente preferida, en el intervalo de 30 a 100 nm.

Los tamaños de partículas que aquí se indican son tamaños de peso medio, tal como puede determinárselos mediante dispersión dinámica de la luz. Para el especialista en la materia, los procedimientos para lograr esto son de uso corriente, véase por ejemplo H. Wiese en D. Distler, *Wässrige Polymerdispersionen*, Wiley-VCH 1999, capítulo 4.2.1, pp. 40 y ss. y la bibliografía allí citada así como H. Auweter, D. Horn, *J. Colloid Interf. Sci.* 105 (1985) 399, D. Lilge, D. Horn, *Colloid Polym. Sci.* 269 (1991) 704 o bien H. Wiese, D. Horn, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 6429.

Los conceptos de "medio acuoso" y de "fase acuosa" comprenden aquí y en lo que sigue agua, mezclas acuosas de agua con hasta 10% en peso, tomando como referencia a la mezcla, en disolventes orgánicos miscibles con agua, y disolventes de sólidos en agua o en mezclas acuosas. Ejemplos de los disolventes miscibles con agua comprenden las cetonas- $\text{C}_3\text{-C}_4$, tales como la acetona y la metiletilcetona, éteres cíclicos tales como el dioxano y el tetrahydrofurano, alcoholes- $\text{C}_1\text{-C}_4$ tales como el metanol, el etanol, el n-propanol, el isopropanol, el n-butanol, el ter-butanol, los polioles y sus éteres monometílicos y dimetílicos tales como el glicol, el propandiol, el éter dimetílico de etilenglicol, el dietilenglicol, el éter monometílico de dietilenglicol, el éter dietilenglicoldimetílico, la glicerina, como asimismo los nitrilos- $\text{C}_2\text{-C}_3$, tales como el acetonitrilo y el propionitrilo, el dimetilsulfóxido, la dimetilformamida, la formamida, la acetamida, la dimetilacetamida, la butirrolactona, la 2-pirrolidona y la N-metilpirrolidina.

El concepto de "funcionalidad" representa aquí y en lo que sigue el número medio de los correspondientes grupos funcionales R_1 o, en su caso, R_2 por molécula o, en su caso, por cadena polimérica.

El concepto de composición de principios activos se emplea aquí y en lo que sigue como sinónimo del concepto de formulación y preparación, es decir en el sentido de una composición que contiene el principio activo en forma concentrada y que, dado el caso, es diluida hasta alcanzar la concentración deseada para su aplicación con agua o con líquidos acuosos.

Las composiciones acuosas de principios activos conformes a la invención, pero también las preparaciones de principio activo obtenidas por dilución con agua de una composición de principio activo acuosa o no acuosa, se destacan por un grado de estabilidad extremadamente alto frente a las separaciones de mezclas. Se las puede almacenar, sin separar las mezclas, por un período prolongado de hasta varios meses, aun a temperatura elevada y/o a temperaturas que sufren fuertes oscilaciones. Asimismo, las preparaciones más concentradas pueden ser diluidas con agua sin problemas, sin que se produzcan fenómenos propios de la separación de mezclas tales como la coagulación, la cristalización, la floculación o la sedimentación. Además, las composiciones presentan un alto grado de tolerancia frente a los electrolitos. A ello se añade que por causa de la distribución extremadamente fina, aparece aumentada, en comparación con las formulaciones convencionales, la acción de los principios activos o, en su caso, el efecto de los compuestos eficaces, conforme al muy bajo diámetro aparente de las partículas de los agregados del principio activo / compuesto eficaz. Otra ventaja está en que las composiciones de principio activo conforme a la invención pueden formularse también con pocos disolventes (contenido de disolventes volátiles < 10 % en peso, tomando como referencia el peso de la composición de principio activo) o aun sin disolventes (contenido de disolventes volátiles < 1% en peso, tomando como referencia al peso de la composición de principio activo).

Otra ventaja de las composiciones poliméricas de principios activos está en que los principios activos pueden formularse en forma sólida. Así por ejemplo, las composiciones líquidas de principios activos conformes a la invención, por ejemplo composiciones acuosas de principios activos, pero también soluciones del principio activo o, en su caso, del compuesto eficaz y de la composición polimérica, pueden secarse en un disolvente orgánico para convertirlo en un material sólido redispersable, como por ejemplo polvos o granulados. Esto quiere decir que por eliminación de la fase acuosa o, en su caso, del disolvente orgánico durante el secado, se obtiene, según las condiciones del secado, polvos en forma de partículas finas, o bien granulados en forma de partículas gruesas, que pueden disolverse o dispersarse sin más en agua, sin que el tamaño de las partículas aumente de alguna manera digna de mención.

Hay que considerar como otra ventaja de los polímeros anfífilos el que, según la configuración de la composición polimérica, se puedan manejar las cualidades solubilizantes a través del valor pH. Si, por ejemplo, el polímero P1 presenta grupos carboxilo, se puede reducir el efecto solubilizante aumentando el valor pH, con lo cual

89
89

se logra una liberación espontánea del principio activo. A la inversa, por medio de grupos básicos en el polímero se puede lograr que la solubilización se reduzca reduciendo el valor pH.

Los polímeros P1 como también los éteres polialquilénicos- C_2-C_4 P2, que se aplican para la preparación de la composición polimérica conforme a la invención presentan, frente a grupos isocianato, grupos funcionales reactivos R1 o, en su caso, R2, que reaccionan con el compuesto V del grupo isocianato, con formación de enlace. Ejemplos de grupos funcionales apropiados son grupos hidroxilo, grupos mercapto (SH) así como grupos amino primarios y secundarios. Ejemplos funcionales preferidos son los grupos hidroxilo, en particular grupos hidroxilo ligados a un átomo de carbono alifático o cicloalifático.

Puesto que el compuesto V que contiene grupos isocianato presenta en promedio por molécula por lo menos 1,5 grupos isocianato, al transformarse el compuesto V con los polímero P1 y el éter polialquilénico- C_2-C_4 P2, se forman al menos en parte copolímeros en bloque, que presentan tanto por lo menos un bloque polimérico derivado del polímero P1, como también por lo menos un bloque polimérico distinto de éste, hidrófilo, derivado del éter polialquilénico- C_1-C_4 P2. A diferencia de los copolímeros en bloque anfifílicos del estado de la técnica, los bloques no están enlazados directamente entre sí, sino a través de un enlace que presenta por lo menos dos grupos uretano y/o urea. A diferencia de copolímeros en bloque del estado de la técnica, las composiciones poliméricas obtenidas presentan de ordinario todavía en medida subordinada polímeros P1 y/o P2 no transformados, así como productos de transformación simétricos, que presentan o bien exclusivamente bloques poliméricos derivados de polímeros P1, o bien exclusivamente bloques poliméricos derivados de éteres polialquilénicos- C_2-C_4 P2. Pese a ello, las cualidades ventajosas de la composición polimérica se conservan.

Se supone que, en las composiciones poliméricas conformes a la invención, los copolímeros en bloque forman, en la fase acuosa, agregados con los principios activos, sobre la base de la afinidad que tienen los grupos funcionales FG existentes en los bloques poliméricos P1 con los principios activos o, en su caso, los compuestos eficaces. Se supone igualmente que los bloques poliméricos P1 forman junto con los principios activos el meollo de esos agregados, mientras que las cadenas polietéricas hidrófilas P2 forman las zonas externas de los agregados, estabilizando así los agregados en el medio acuoso. La afinidad de los grupos funcionales FD con el principio activo a formular puede deberse por ejemplo a interacciones iónicas, a

80
90

interacciones dipolar-dipolar no iónicas, a enlaces por puentes de hidrógeno, a interacciones de sistemas π o también a formas mixtas de esas interacciones.

Como polímeros P1 entran en cuenta en principio todos los polímeros sintetizados a base de monómeros M1 etilénicamente no saturados, que presentan el número requerido de grupos reactivos R1 y cuyos monómeros constituyentes M1 comprenden más del 20% en peso, en particular por lo menos 25% en peso, de manera particularmente preferida por lo menos 30% en peso y de manera muy particularmente preferida por lo menos 35% en peso de monómeros funcionalizados M1a. La proporción de los monómeros M1a en los monómeros M1 pueden llegar a ser de hasta el 100% en peso y es ventajoso que esté en el intervalo de 25 a 90% en peso, en particular en el intervalo de 30 a 80% en peso, de manera particularmente preferida en el intervalo de 30 a 70% en peso y, de manera muy particularmente preferida, en el intervalo de 35 a 60% en peso.

De acuerdo con la invención, los monómeros M1a poseen, por ejemplo, a más del doble enlace etilénico no saturado, uno o más grupos funcionales FG. Esto les confiere a los monómeros M1a, de ordinario, una mayor hidrosolubilidad. La hidrosolubilidad de los monómeros M1a es, por consiguiente, a menudo de por lo menos 50 g/l y en particular de por lo menos 80 g/l a 25° C y 1013 milibares.

Los monómeros M1a pueden ser tanto ácidos o, en su caso, aniónicos, como también básicos o neutros.

En una primera forma de realización preferida, los monómeros M1a comprenden, en lo esencial, sólo monómeros M1a neutros.

En una segunda forma de realización preferida, los monómeros M1a comprenden, en lo esencial, sólo monómeros M1a básicos.

En una tercera forma de realización preferida, los monómeros M1a comprenden, en lo esencial, sólo monómeros M1a ácidos.

En una cuarta forma de realización preferida, los monómeros M1a comprenden, en lo esencial, una mezcla de monómeros M1a neutros y básicos. En esa forma de realización la relación ponderal entre monómeros neutros y básicos está preferentemente en el intervalo de 1:10 a 10:1 y particularmente en el intervalo de 5:1 a 1:2.

En una quinta forma de realización preferida, los monómeros M1a comprenden, en lo esencial, una mezcla de monómeros M1a neutros y ácidos. En esa forma de realización, la relación ponderal entre monómeros neutros y ácidos está preferentemente en el intervalo de 1:10 a 10:1 y particularmente en el intervalo de 5:1

91
91

a 1:2.

De las formas de realización 1 a 5, son particularmente preferidas las formas 1, 2 y 4.

"En lo esencial" significa aquí por lo menos 90% en peso y en particular por lo menos 95% en peso, tomando como referencia el peso de los monómeros M1a.

Entre los monómeros M1a neutros se cuentan, por ejemplo:

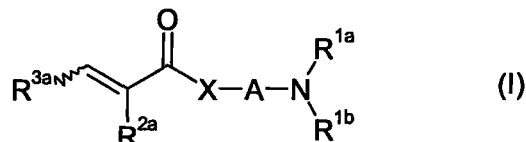
- amidas y alquiloxi-C₁-C₄-alquilamidas de ácidos monocarboxílicos-C₃-C₈ monoetilénicamente no saturados tales como acrilamida, metacrilamida, N-(metoximetil)(met)acerilamida, N-(etoximetil)(met)acerilamida, N-(2-metoximetil)(met)acerilamida, N-(2-etoximetil)(met)acerilamida y similares;
- nitrilos etilénicamente no saturados tales como acrilnitrilo y metacrilnitrilo;
- N-vinilamidas de ácidos carboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, en particular N-vinilamidas de ácidos carboxílicos alifáticos con 1 a 4 átomos de carbono tales como N-vinilformamida, N-vinilacetamida, amida de ácido N-vinilpropiónico y N-vinilbutiramida;
- N-vinillactamas con 5 a 7 átomos anulares, por ejemplo N-vinilpirrolidina, N-vinilpiperidona, N-vinilmorfolinona y N-vinilcaprolactama;
- Monómeros monoetilénicamente insaturados portadores de grupos urea tales como la urea N-vinílica y la urea N-alílica así como derivados de la imidazolidin-2-ona, por ejemplo,
N-vinil- y N-alilimidazolidin-2-ona;
N-viniloxietilimidazolidin-2-ona;
N-aliloxietilimidazolidin-2-ona;
N-(2-acrilamidoetil)imidazolidin-2-ona;
N-(2-acriloxietil)imidazolidin-2-ona;
N-(2-metacrilamidoetil)imidazolidin-2-ona;
N-(2-metacriloxietil)imidazolidin-2-ona (=metacrilato de urea);
N-[2-(acriloxiacetamido)etil]imidazolidin-2-ona;
N-[2-(2-acriloxiacetamido)etil]imidazolidin-2-ona;
N-[2-2-metacriloxiacetamido)etil]imidazolidin-2-ona;
- Monómeros monoetilénicamente insaturados que presentan grupos aldehído o ceto tales como 3-(acrilamido)-3-metilbutan-2-ona (diacetonaacrilamida), 3-(metacrilamido)-3-metilbutan-2-ona, 2,4-dioxapentilacrilato y 2,4-dioxapentilmetacrilato.

Son monómeros neutros preferidos las N-vinillactamas, en particular la N-

vinilpirrolidona, así como monómeros portadores de grupos urea, en particular N-(2-acrilamidoetil)-imidazolin-2-ona y N-(2-metacrilamidoetil)-imidazolin-2-ona.

Entre los monómeros M1a básicos se cuentan, por ejemplo:

- compuestos heteroaromáticos nitrogenados sustituidos por vinilo, así como 2-, 3- y 4- vinilpiridina, N-vinilimidazol; y
- monómeros monoetilénicamente insaturados con un grupo amino primario, secundario o terciario, en particular monómeros de la fórmula general I



en la que

X representa oxígeno o un grupo N-R^{4a};

A representa alquileo-C₂-C₈, por ejemplo 1,2-etandiilo, 1-, 2- ó 3-propandiilo; 1,4-butandiilo o 2-metil-1,2-propandiilo, que, dado el caso, es interrumpido por 1, 2 ó 3 átomos de oxígeno no vecinales, como en el 3-oxapentan-1,5-diilo;

R^{1a}, R^{1b} representan, independientemente el uno del otro, hidrógeno, alquilo-C₁-C₁₀, cicloalquilo-C₅-C₁₀, fenilo o fenilalquilo-C₁-C₄, y en particular ambos significan en cada caso alquilo-C₁-C₄,

R^{2a} significa hidrógeno o alquilo-C₁-C₄, en particular hidrógeno o metilo;

R^{3a} significa hidrógeno o alquilo-C₁-C₄ y en particular hidrógeno; y

R^{4a} significa hidrógeno o alquilo-C₁-C₄, y en particular hidrógeno.

Ejemplos de monómeros de la fórmula I son el acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, 2-(N,N-dimetilamino)etilacrilamida, acrilato de 3-(N,N-dimetilamino)propilo, metacrilato de 3-(N,N-dimetilamino)propilo, 3-(N,N-dimetilamino)propilacrilamida, 3-(N,N-dimetilamino)propilmetacrilamida y 2-(N,N-dimetilamino)etilmetacrilamida, siendo particularmente preferido el metacrilato de 3-(N,N-dimetilamino)propilo.

Son monómeros M1a básicos preferidos los monómeros de la fórmula general

I.

Entre los monómero M1a se cuentan asimismo monómeros monoetilénicamente insaturados aniónicos o, en su caso, ácidos. Ejemplos de ello son:

- monómeros monoetilénicamente insaturados que presentan un grupo ácido

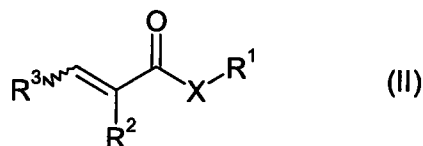
sulfónico, así como sales de esos monómeros, en particular las sales de metales alcalinos, por ejemplo las sales de sodio o de potasio así como las sales de amonio. Entre éstas se cuentan las sales sulfónicas monoetilénicamente insaturadas, en particular ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, ácido 2-acriloxietansulfónico y ácido 2-metacriloxietansulfónico, ácido 3-acriloxi- y 3-metacriloxipropansulfónico, ácido vinilbencensulfónico y sus sales; y

- ácidos fosfónicos etilénicamente insaturados, tales como el ácido vinilfosfónico y dimetiléster de ácido vinilfosfónico y sus sales; y
- monómeros monoetilénicamente insaturados que portan uno o dos grupos carboxílicos, por ejemplo ácidos monocarboxílicos-C₃-C₈ y dicarboxílicos-C₄-C₈ α, β-etilénicamente insaturados, en particular el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotonico, el ácido maleico, el ácido fumárico y el ácido itacónico.

Son monómeros M1a ácidos preferidos los monómeros antedichos monoetilénicamente insaturados con uno o dos grupos carboxílicos.

Junto a los monómeros M1a, el polímero puede contener también hasta < 80% en peso de monómeros etilénicamente insaturados introducidos por polimerización, que son diferentes de los monómeros M1a. Preferentemente se trata aquí de monómeros M1b neutros, monoetilénicamente insaturados, que presentan una solubilidad limitada en agua con preferentemente no más de 30 g/l y en particular no más de 20 g/l a 25° y 1 bar. Se supone que estos monómeros promueven la formación de agregados de principio activo y polímero por causa de las interacciones hidrófobas. Por lo tanto, los polímeros P1 contienen, tomando como referencia al peso total de los monómeros M1, preferentemente hasta 10 a 75% en peso, en particular hasta 20 a 70% en peso, de manera particularmente preferida 30 a 70% en peso y especialmente 40 a 65% en peso de monómeros M1b, introducidos por polimerización.

Entre los monómeros M1b se cuentan en particular monómeros de la fórmula general II



en la que

54
9a

- X representa oxígeno o un grupo N-R⁴;
- R¹ representa alquilo-C₁-C₂₀, cicloalquilo-C₅-C₁₀, fenilo, fenilalquilo-C₁-C₄ o fenoxialquilo-C₁-C₄,
- R² significa hidrógeno o alquilo-C₁-C₄;
- R³ significa hidrógeno o alquilo-C₁-C₄; y
- R⁴ significa hidrógeno o alquilo-C₁-C₄.

Son monómeros preferidos de la fórmula general II aquellos en los cuales R³ representa hidrógeno en la fórmula II. En la fórmula II R² representa preferentemente hidrógeno o metilo, X representa en la fórmula II preferentemente O, NH, NCH₃ y NCH₂H₅ y, de manera particularmente preferida, O.

R¹ representa en la fórmula II preferentemente

- alquilo-C₁-C₂₀, particularmente alquilo-C₁-C₁₀, tal como etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo, isobutilo, terbutilo, 1-pentilo, 2-pentilo, neopentilo, n-hexilo, 2-hexilo, n-octilo, 2-etilhexilo, 2-propilheptilo, n-decilo, laurilo o estearilo,
- cicloalquilo-C₅-C₁₀, tal como ciclopentilo, ciclohexilo o metilciclohexilo,
- fenilalquilo-C₁-C₄, tal como bencilo, 1- ó 2-feniletilo, 1-,2- ó 3-fenilpropilo, o bien
- fenoxialquilo-C₁-C₄, tal como 2-fenoxietilo.

En particular, R¹ representa alquilo-C₂-C₁₀. De manera igualmente preferida, R¹ representa metilo o 2-fenoxietilo.

Son monómeros particularmente preferidos de la fórmula II los ésteres del ácido acrílico con alcoholes-C₂-C₁₀ (= acrilatos de alquilo-C₂-C₁₀) tales como el acrilato de etilo, el acrilato de n-butilo, el acrilato de isobutilo, el acrilato de ter-butilo, el acrilato de n-hexilo, el acrilato de 2-etilhexilo y el acrilato de 3-propilheptilo, los ésteres del ácido metacrílico con alcoholes-C₁-C₁₀, tales como el metacrilato de metilo, el metacrilato de etilo, el metacrilato de n-butilo, el metacrilato de isobutilo, el metacrilato de ter-butilo y el metacrilato de n-hexilmetilo. Son además monómeros M1b preferidos los ésteres del ácido acrílico y del ácido metacrílico con 2-fenoxietanol, tal como el acrilato de 2-fenoxietilo. Son asimismo monómeros M1b preferidos las N-(alquil-C₂-C₁₀)amidas del ácido acrílico y del ácido metacrílico, por ejemplo la N-etilacrilamida, la N,N-dietilacrilamida, la N-butilacrilamida, la N-metil-N-propilacrilamida, la N-(n-hexil)acrilamida, la N-(n-octilacrilamida) y las metacrilamidas correspondientes. En particular, los monómeros M1b comprenden por lo menos 50% en peso, en particular por lo menos 70% en peso con referencia a la cantidad total de los monómeros M1a de por lo menos un metacrilato de alquilo-C₁-C₄ (R¹ = alquilo-C₁-C₄, R² = CH₃ y R³ = H)

98
95

y siendo, entre éstos, particularmente preferidos el metacrilato de metilo y el metacrilato de ter-butilo.

Entre los monómeros M1b se cuentan igualmente

- monómeros vinilaromáticos como el estireno, el α -metilestireno, el viniltolueno, etc.,
- olefinas con 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente α -olefinas con 3 a 10 átomos de carbono, tales como el propeno, el 1-buteno, el 1-penteno, el 1-hexeno, el 1-octeno, el diisobuteno y el 1-deceno;
- vinilésteres de ácidos carboxílicos alifáticos, tales como el acetato de vinilo, el propionato de vinilo, el laurato de vinilo, el nonanoato de vinilo, el decanoato de vinilo, el laurato de vinilo y el estearato de vinilo,
- olefinas halogenadas tales como el cloruro de vinilo,
- ésteres de alquilo- C_{11} - C_{20} de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados con preferentemente 3 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, acrilatos de alquilo- C_{11} - C_{20} , y metacrilatos de alquilo- C_{11} - C_{20} , tales como el acrilato de laurilo, el metacrilato de laurilo, el acrilato de isotridecilo, el metacrilato de isotridecilo, el acrilato de estearilo, el metacrilato de estearilo,
- ésteres de dialquilo- C_1 - C_{20} de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados con preferentemente 4 a 8 átomos de carbono, por ejemplo ésteres de dialquilo- C_1 - C_{20} de ácido fumárico y de ácido maleico, tales como el fumarato de dimetilo, el maleato de dimetilo, el fumarato de dibutilo y el maleato de dibutilo,
- ésteres glicidílicos de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados con preferentemente 3 a 6 átomos de carbono, tales como el acrilato de glicidilo y el metacrilato de glicidilo.

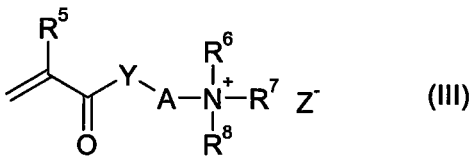
Son monómeros preferidos M1b los monómeros de la fórmula general II así como monómeros vinilaromáticos, entre ellos particularmente el estireno. Son también monómeros M1b preferidos las mezclas de los antedichos monómeros M1b, que comprenden preponderantemente, en particular por lo menos 60% en peso y, de manera particularmente preferida, 70% en peso, por ejemplo 60 a 99% en peso ó 70 a 99% en peso, tomando como referencia la cantidad total de monómeros M1b, monómeros de la fórmula general II o una mezcla de los monómeros II con estireno, así como por lo menos un monómero M1b diverso de aquéllos.

Junto a los monómeros M1a y M1b, los polímeros P1 pueden contener, introducidos por polimerización, hasta un 20% en peso, en particular no más de un

96
96

10% en peso, con referencia a la cantidad total de monómeros M1, monómeros M1c etilénicamente insaturados, diversos de los monómeros M1a y M1b.

Entre los monómeros M1c se cuentan monómeros M1c.k monoetilénicamente insaturados que presentan por lo menos un grupo catiónico. Entre los monómeros M1c.k se cuentan en particular aquellos que presentan un grupo amonio cuaternario o un grupo imino cuaternarizado. Ejemplos de monómeros con un grupo imino cuaternarizado son las sales de N-alquilvinilpiridinio y sales de N-alquil-N'-vinilimidazolinio tales como el cloruro de N-metil-N'-vinilimidazolinio o el metosulfato. Entre los monómeros M1c.k se prefieren en particular los monómeros de la fórmula general III



- en la que
- R⁵ representa hidrógeno o alquilo-C₁-C₄. en particular hidrógeno o metilo;
 - R⁶, R⁷ y R⁸ representan, independientemente el uno del otro, alquilo-C₁-C₄. en particular metilo, y
 - Y representa oxígeno, NH o NR⁹ con R⁹ = alquilo-C₁-C₄;
 - A representa alquileno-C₂-C₈, por ejemplo 1,2-etandiilo, 1,2- ó 1,3-propandiilo, 1,4-butandiilo o 2-metil-1,2-propandiilo que, dado el caso, es interrumpido por 1, 2 ó 3 átomos de oxígeno no vecinales, como en el 3-oxapentan-1,5-diilo, y
 - Z⁻ representa un equivalente de aniones, por ejemplo Cl⁻, HSO₄⁻, ½ SO₄²⁻ o CH₃OSO₃⁻, etc.

Ejemplos de monómeros M1c.k de esa índole son
 cloruro de acrilato de 2-(N.N.N-trimetilamonio)etilo,
 cloruro de metacrilato de 2-(N.N.N-trimetilamonio)etilo,
 cloruro de 2-(N.N.N-trimetilamonio)etilmetacrilamida,
 cloruro de acrilato de 2-(N.N.N-trimetilamonio)propilo,
 cloruro de metacrilato de 2-(N.N.N-trimetilamonio)propilo,
 cloruro de 2-(N.N.N-trimetilamonio)propil-acrilamida,
 cloruro de 2-(N.N.N-trimetilamonio)propil-metalcrilamida,
 cloruro de 2-(N.N.N-trimetilamonio)etilacrilamida, así como los
 correspondientes metosulfatos y sulfatos.

La participación de los monómeros M1c.k en los monómeros M1 es, y ello es una ventaja, de no más del 20% en peso, por ejemplo 0,1 a 20 % en peso, en particular 0,5 a 15% en peso y especialmente 1 a 10% en peso. En una forma de realización preferida, el polímero P1 no contiene monómeros o no contiene más de 0,1% en peso, introducidos por polimerización.

Entre los monómeros M1c se cuentan también los monómeros M1c.v, que presentan dos o más enlaces dobles insaturados etilénicamente no conjugados. La participación de esos monómeros M1c.v no será de ordinario mayor del 2% en peso y en particular no mayor del 0,5% en peso, tomando como referencia la cantidad total de monómeros M1. Ejemplos de esto son los ésteres vinílicos y alílicos de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados tales como el acrilato de alilo y el metacrilato de alilo, los di- y poliacrilatos de di- o polioles tales como el diacrilato de etilenglicol, el dimetacrilato de etilenglicol, el diacrilato de butandiol, el dimetacrilato de butandiol, el diacrilato de hexandiol, el dimetacrilato de hexandiol, el diacrilato de trietilenglicol, el trimetacrilato de trietilenglicol, el triacrilato y el trimetacrilato de tris(hidroximetil)etano, el triacrilato y el trimetacrilato de pentaeritrito, así como los ésteres alílicos y metalílicos de ácidos carboxílicos polifuncionales, tales como el maleato de dialilo, el fumarato de dialilo, el ftalato de dialilo. Monómeros M1c.3 típicos son también compuestos tales como el divinilbenceno, la divinilurea, la dialilurea, el cianurato de trialilo, la N,N'-divinil- y la N,N'-dialilimidazolidin-2-ona, así como la metilenbisacrilamida y la metilenbismetacrilamida.

En una forma de realización particularmente preferida 2a, el polímero P1 contiene, tomando como referencia la cantidad total de monómeros M1, 20 a 80% en peso, en particular 25 a 60% en peso, de monómeros básicos M1a, y 20 a 80% en peso, en particular 40 a 75% en peso, de monómeros M1b, introducidos por polimerización.

En la forma de realización 2a, los monómeros M1a preferidos son compuestos heteroaromáticos nitrogenados sustituidos con vinilo, especialmente las antedichas vinilpiridinas y los monómeros de la fórmula I. Son monómeros M1a particularmente preferidos los monómeros de la fórmula I.

En la forma de realización 2a, son monómeros M1b preferidos los monómeros de la fórmula general II, así como también monómeros vinilaromáticos y entre ellos particularmente el estireno. Son también monómeros M1b preferidos las mezclas de los antedichos monómeros M1b, que comprenden preponderantemente - en particular por lo menos 60% en peso y, de manera particularmente preferida, 70% en peso, por

ejemplo 60 a 99% en peso ó 70 a 99% en peso, tomando como referencia la cantidad total de monómeros M1b, monómeros de la fórmula general II o una mezcla de los monómeros II con estireno, así como por lo menos un monómero M1b distinto de aquéllos. En particular, los monómeros M1b comprenden exclusivamente o casi exclusivamente (> 95% en peso) de monómeros de la fórmula general II y especialmente una mezcla de dos o más ésteres de ácido acrílico o de ácido metacrílico ($R^2 = H$ o metilo, $R^3 = H$ y $X = O$).

En una forma de realización preferida, los monómeros M1b son una mezcla de un metacrilato de alquilo- C_1 - C_4 tales como el metacrilato de metilo con un (met)acrilato de fenilalquilo- C_1 - C_4 o (met)acrilato de fenoxi alquilo- C_1 - C_4 , por ejemplo con metacrilato de 2-fenoxietilo.

En otra forma de realización preferida 3a, el polímero P1, tomando como referencia la cantidad total de los monómeros M1, contiene:

20 a 80% en peso, particularmente 25 a 60% en peso de monómeros M1a que portan grupos carboxílicos, y 20 a 80% en peso, particularmente 40 a 75% en peso, de monómeros M1b, introducidos por polimerización.

En la forma de realización 3a, son monómeros M1a preferidos los ácidos mono- y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados, especialmente el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido itacónico, el ácido maleico y el ácido fumárico.

En la forma de realización 3a, son monómeros M1b preferidos los monómeros de la fórmula general II, las olefinas- C_2 - C_{10} , y los compuestos aromáticos vinílicos, en particular el estireno, los metacrilatos de alquilo- C_1 - C_8 , tales como el metacrilato de metilo, el metacrilato de n-butilo, el metacrilato de ter-butilo, el metacrilato de n-hexilo y el metacrilato de 2-etilhexilo.

De acuerdo con la invención, los polímeros P1 portan grupos funcionales reactivos R1, que se hacen reaccionar con grupos de isocianato con formación de enlaces. La cantidad media de esos grupos por molécula de polímero (funcionalidad) es de ordinario no mayor de 3, frecuentemente no mayor de 2 y está por ejemplo en el intervalo de 0,3 a 3, con frecuencia en el intervalo de 0,5 a 2, o preferentemente en el intervalo de 0,3 a 1,8, en particular en el intervalo de 0,5 a 1,5 y especialmente en el intervalo de 0,6 a 1,4. El grupo funcional R1 puede estar dispuesto en la cadena polimérica y se halla preferentemente al final de la cadena polimérica.

En lo que toca al empleo de la composición polimérica conforme a la invención para la formulación de principios activos, el polímero hidrófobo P1 presenta preferentemente un peso molecular promedio que está en el intervalo de 500 a 20.000

99
99

daltonios y particularmente en el intervalo de 1500 a 15.000 daltonios.

Los polímeros P1 son, en principio, conocidos en el estado de la técnica, por ejemplo por la US 5,556,918 y EP-A 742 238. Su preparación se lleva a cabo por lo común mediante una polimerización de solución radicalmente iniciada de los monómeros M1 en presencia de un iniciador y, dado el caso, de un regulador, en la inteligencia de que el iniciador, en el caso de descomposición, genera un radical hidroxilo (radical OH) o un fragmento que presente un grupo OH, y/o el regulador contiene un grupo OH o un grupo NH₂. Iniciadores apropiados son los peróxidos de hidrógeno orgánicos tales como el hidroperóxido de ter-butilo, el hidroperóxido de tetrahidrofurano, el hidroperóxido de cumeno o iniciadores de azo que portan grupos OH tales como la 2,2'-azobis(2-metil-N-(2-hidroxietil)propionamida. Son reguladores apropiados los aminoalcoholes, los aminomercaptanos, los aminofenoles y particularmente los tioalcanoles así como el 3-hidroxipropiantol, el éster de ácido 2-hidroxietil-3-mercaptopropiónico y sobre todo el 2-hidroxietantol (mercaptoetanol) y la mercaptoglicerina, pero también aminomercaptanos tales como la cisteamina (= 2-aminoetantol). En cuanto se aplique un regulador de esa índole, la polimerización puede llevarse a cabo también en presencia de un iniciador convencional, por ejemplo de un iniciador convencional azo o de un peróxido orgánico tal como azobis(isobutironitrilo), di-(ter-butil)peróxido, peróxido de didecanoilo, peróxido de dibenzoilo, éster ter-butilico de ácido peracético o éster ter-butilico de ácido 2-metilperpropiónico. En cuanto la polimerización se lleve a cabo en presencia de uno de los reguladores antedichos, el regulador se aplicará por lo común en una cantidad de 0,1 a 5% en peso, frecuentemente 0,2 a 4% en peso y particularmente 0,5 a 3% en peso, tomando como referencia la cantidad total de los monómeros M1. Los iniciadores se aplican de ordinario en una cantidad de 0,05 a 5% en peso, frecuentemente de 0,1 a 4% en peso y, de manera particularmente preferida, en una cantidad de 0,2 a 3% en peso, tomando como referencia los monómeros M1 que han de polimerizarse.

Ejemplos de disolventes apropiados para la polimerización de los monómeros M1 son alcoholes tales como el metanol, el etanol, el n-propanol y el isopropanol, las cetonas alifáticas tales como la acetona, la metiletilcetona, la ciclohexanona, los ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos alifáticos tales como el acetato de metilo, el acetato de etilo, el propionato de metilo, el propionato de etilo, el acetato de n-butilo, éteres alicíclicos y cíclicos tales como el éter dietílico, el éter diisopropílico, el éter metil-ter-butilico, el tetrahidrofurano, los hidrocarburos aromáticos, alifáticos y alicíclicos tales como el tolueno, los xilenos, el hexano, el ciclohexano, los nitrilos tales

100
100

como el acetonitrilo así como las N-alquillactamas tales como la N-metilpirrolidona, la N-etilpirrolidona y mezclas de esos disolventes.

Para ver mayores detalles, se remite en particular a la página 3 de la EP 742 238, a cuyas revelaciones se hace referencia.

En los polímeros P2 se trata, de acuerdo con la invención, de éteres polialquilénicos-C₂-C₄, lineales o ramificados, o sea de polímeros que están sintetizado esencialmente, es decir en por lo menos 90% en peso, tomando como referencia el peso de los polímeros P2, a unidades repetitivas de la fórmula IV

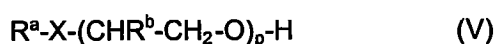


en donde A representa un grupo alquileo-C₂-C₄, tal como el etan-1,2-diilo, el propan-1,2-diilo, el propan-1,3-diilo, el butan-1,2-diilo o el butan-1,3-diilo. De entre los polímeros P2 se prefieren aquellos que están sintetizados en por lo menos 50% en peso, ventajosamente en por lo menos 70% en peso, particularmente por lo menos en 80% en peso y especialmente en por lo menos 90% en peso a base de una unidad de etilenóxido, es decir a base de grupos de la fórmula IV, en la que A representa el 1,2-etandiilo. A más de esto, los poliéteres alifáticos pueden presentar unidades estructurales derivadas de alquilenóxidos-C₃-C₄.

De entre los polímeros P2 se prefieren particularmente aquellos que presentan, con respecto a los grupos funcionales R₂ una funcionalidad F₂ que está en el intervalo de 0,5 a 3 y particularmente en el intervalo de 0,6 a 2,5.

El peso molecular medio de los polímeros P2, determinado por medio de GPC según métodos usuales, está preferentemente en el intervalo de 500 a 20.000 daltonios y particularmente en el intervalo de 800 a 15.000 daltonios.

Son poliéteres P2 particularmente preferidos los de la fórmula general V



en la que

R^a representa hidrógeno, alquilo-C₁-C₂₀, o bencilo,

X significa hidrógeno o NH,

R^b significa hidrógeno o metilo, representando por lo menos 50% en moles, en particular por lo menos 70% en moles y preferentemente por lo menos 90% en moles de los grupos R^b representan hidrógeno,

P significa un número entero, cuyo valor medio está en el intervalo de 10 a 500, preferentemente 20 a 250 y particularmente 25 a 100 (promedio).

El especialista conoce poliéteres P2 apropiados, que en su mayor parte pueden adquirirse en el comercio, bajo las denominaciones comerciales Pluriol® y Pluronic®

101

(poliéteres de la BASF Aktiengesellschaft).

La participación total de los polímeros P1 en la composición polimérica conforme a la invención, es decir la cantidad total del polímero P1, transformado y no transformado, es preferentemente de 9 a 90 y particularmente de 20 a 68% en peso del peso total del polímero P1, del poliéter P2 y del compuesto V.

La proporción total del poliéter P2 en la composición polimérica conforme a la invención, es decir la cantidad total de poliéter P2 transformado y no transformado es preferentemente de 9 a 90 y particularmente de 30 a 78% en peso del peso total del polímero P1, del poliéter P2 y del compuesto V.

La proporción total del compuesto V en la composición polimérica conforme a la invención, es decir la cantidad total del compuesto V aplicado, es preferentemente de 1 a 20 y particularmente de 2 a 15% en peso del peso total del polímero P1, del poliéter P2 y del compuesto V.

La relación ponderal del polímero P1 respecto al poliéter P2 en la composición polimérica conforme a la invención, siempre computada como la cantidad total de los polímeros aplicados para la preparación, está preferentemente en el intervalo de 1:10 a 10:1 y particularmente en el intervalo de 1:4 a 2,2:1.

Los compuestos V apropiados que posean una funcionalidad en cuanto a los grupos isocianato de por lo menos 1,5 particularmente 1,5 a 4,5 y especialmente de 1,8 a 3,5, comprenden di- y poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, así como isocianuratos, alofabatos, uretdionas y biuretes de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos.

Preferentemente, los compuestos V presentan en promedio 1,8 a 3,5 grupos isocianato por molécula. Ejemplos de compuestos V apropiados son los diisocianatos aromáticos tales como el tolueno-2,4-diisocianato, tolueno-2,6-diisocianato, mezclas adquiribles en el comercio de tolueno-2,4-diisocianato y de tolueno-2,6-diisocianato (TDI), n-fenilenodiisocianato, 3,3'-difenil-4,4'-bifenilenodiisocianato, 4,4'-bifenilenodiisocianato, 4,4'-difenilenometanodiisocianato, 3,3'-dicloro-4,4'-bifenilenodiisocianato, cumen-2,4-diisocianato, 1,5-naftalenodiisocianato, p-xililenodiisocianato, p-xililenodiisocianato, p-fenilenodiisocianato, 4-metoxi-1,3-fenilenodiisocianato, 4-cloro-1,3-fenilenodiisocianato, 4-etoxi-1,3-fenilenodiisocianato, 2,4-dimetileno-1,3-fenilenodiisocianato, 5,6-dimetil-1,3-fenilenodiisocianato, éter 2,4-diisocianatodifenílico, diisocianatos alifáticos, tales como el etilenodiisocianato, el etilidenodiisocianato, el propileno-1,2-diisocianato, el 1,6-hexametilenodiisocianato, 1,4-tetrametilenodiisocianato, 1,10-decametilenodiisocianato y diisocianatos alifáticos,

tales como el isoforondiisocianato (IPDI), el ciclohexileno-1,2-diisocianato, el ciclohexileno-1,4-diisocianato y el bis(4,4'-isocianatociclohexil)metano, De entre los diisocianatos se da preferencia a aquellos cuyos grupos isocianato se distinguen en cuanto a su reactividad, tales como el tolueno-2,4-diisocianato, el tolueno-2,6-diisocianato, las mezclas de éstos, y el cis- y el trans-isoforondiisocianato.

En una forma de realización preferida de la invención, se aplican, para la preparación de una composición polimérica conforme a la invención un biuret y un isocianurato de un compuesto alifático o cicloalifático de diisocianato, por ejemplo el cianurato de tetrametilenodiisocianato o de hexametilenodiisocianato.

Con el fin de preparar la composición polimérica conforme a la invención, se transforman, sucesiva o simultáneamente, el polímero hidrófobo P1 y el poliéter hidrófilo P2 con el compuesto V, bajo condiciones de reacción en las cuales los grupos R1 o, en su caso, R2 reaccionan con los grupos isocianato formando enlaces.

La transformación puede llevarse a cabo en ausencia o en presencia de pequeñas cantidades de catalizadores usuales para estos fines, que favorecen la formación de uretanos o, en su caso, de ureas. Son catalizadores apropiados, a guisa de ejemplo, las aminas terciarias, por ejemplo la trietilamina, la tri-n-propilamina, la N-metilpirrolidina, la N-metilpiperidina y el diazabicyclooctano (DABCO), compuestos orgánico-estañosos, en particular las sales de estaño dialquílico(IV) de ácidos carboxílicos alifáticos tales como dilaurato de dibutil-estaño y dioctoato de dibutil-estaño, dialcanoatos de estaño(II) como el dioctoato de estaño, ortotitanatos de tetraalquilo como el ortotitanato de tetrabutilo, así como sales de cesio como el acetato de cesio. En cuanto se lo desee, se aplicará el catalizador en una cantidad de no más de 0,1% en peso, tomando como referencia el compuesto V, por ejemplo en una cantidad de 0,01 a 0,1% en peso, en particular de hasta 0,05% en peso.

Las temperaturas de reacción necesarias dependen naturalmente de la reactividad del grupo funcional R1 o, en su caso, R2 así como del compuesto V de isocianato y, en cuanto se lo aplique, de la especie y cantidad del catalizador empleado. La temperatura estará de ordinario en el intervalo de 10 a 120° C y particularmente en el intervalo de 15 a 85° C.

Se entiende por sí solo que la transformación de los polímeros P1 y P2 se lleva a cabo con el compuesto V de isocianato en ausencia de humedad (contenido de agua: preferentemente < 10.000 ppm y particularmente < 2.000 ppm).

La transformación de P1 y P2 con el compuesto V puede llevarse a cabo en la sustancia o en un disolvente orgánico que sea inerte frente a los grupos isocianato del

compuesto V. Ejemplos de disolventes apropiados son las cetonas alifáticas como la acetona, la metiletilcetona, la ciclohexanona, ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos alifáticos tales como el acetato de metilo, el acetato de etilo, el propionato de metilo, el propionato de etilo, el acetato de n-butilo, éteres alicíclicos y cíclicos tales como el éter dietílico, el éter diisopropílico, el éter metil-ter-butílico, el tetrahidrofurano, hidrocarburos aromáticos, alifáticos y alicíclicos tales como el tolueno, los xilenos, el hexano, el ciclohexano, nitrilos tales como el acetonitrilo así como N-alquillavctamas tales como la N-metilpirrolidona, la N-etilpirrolidona y mezclas de esos disolventes.

La transformación del polímero P1 y del polímero P2 con el compuesto V puede llevarse a cabo sucesiva o simultáneamente, es decir el polímero P1 y el polímero P2 pueden ser transformados sucesivamente o al mismo tiempo con el compuesto V.

En cuanto los polímeros P1 y P2 se transformen sucesivamente con el compuesto V, se puede tanto transformar primeramente el polímero P1 con el compuesto V y seguidamente el poliéter P2 con el compuesto V, o proceder también a la inversa.

En cuanto se transformen los polímeros P1 y P2 con el compuesto V de manera sucesiva, la transformación se lleva a cabo preferentemente de modo tal de que cuando se haya terminado la transformación con el primer polímero P1 o P2, se hayan hecho reaccionar por lo menos 10% en moles a 90% en moles, en particular 20% en moles a 80% en moles de los grupos isocianato en V con los grupos funcionales R¹ o, en su caso, R² y aún estén dados 10 a 90% en moles, particularmente 20 a 80% en moles de los grupos isocianato. Seguidamente se lleva a cabo entonces la transformación con el segundo polímero, sea P1 o P2. Preferentemente se aplica por ende el primer polímero P1 o P2 en una cantidad de que la relación molar de los grupos reactivos R1 o, en su caso, R2 respecto al número de grupos isocianato por molécula V esté en el intervalo de 0,1:1 a 0,9:1 y particularmente en el intervalo de 0,2:1 a 0,8:1. A continuación, se aplica el producto así obtenido con el segundo polímero, aplicando preferentemente el segundo polímero P1 o P2 en una cantidad tal que la cantidad total de grupos reactivos R1+R2 corresponda por lo menos al número de grupos isocianato del compuesto V. Se prefiere que la relación R1 + R2 respecto a la cantidad total de grupos isocianato no supere el valor de 1,2:1.

En tanto que los polímeros P1 y P2 se transformen simultáneamente con el compuesto de isocianato V preferentemente se aplicaran los polímeros P1 y P2 en una

cantidad, que contenga la relación molar de grupos reactivos R1+R2 a al menos 1:1 de los grupos de isocianato. Es aconsejable que no se supere la relación R1+R2 a la cantidad total de grupos de isocianatos en un valor de 1,2:1.

En la transformación, el compuesto de isocianato V puede aplicarse como tal. Es posible también, sin embargo, aplicar el compuesto de isocianato V en una forma en la que una parte de los grupos isocianato quede bloqueado de manera reversible por un grupo protector. Compuestos que bloquean los grupos isocianato (tapando o protegiéndolos), han sido descritos en muchas oportunidades en la literatura especializada (cfr. por ejemplo Z. W. Wicks, Prog. Org. Coat. 3 (1975) 73-99 así como 9(1981) 3-28 o Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, tomo XIV/2, pp. 61 y ss., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963). Como agentes de bloqueo de grupos isocianato cabe mencionar por ejemplo los fenoles, la caprolactama, el imidazol, los pirazoles, las pirazolinonas, 1,2,4-triazoles, diquetopiperazinas, el éster de ácido malónico y las oximas. Para lograr el resultado conforme a la invención no es empero necesario aplicar isocianatos bloqueados de manera parcialmente reversible.

En una forma de realización particularmente preferida de la invención, se genera, en un primer paso de la reacción, el polímero hidrófobo P1 mediante polimerización radical de disolventes de la manera descrita *supra*, y luego se lleva a cabo, en la mezcla de reacción líquida así obtenida, la transformación con el isocianato V de la manera que se describe aquí, sin aislar previamente el polímero P1. A continuación, se procede a transformar la mezcla de reacción así obtenida con el polímero P2, preferentemente un poliéter. Como alternativa, se puede adicionar la cantidad deseada de poliéter 2 al polímero P1 así producido, y luego llevar a cabo la transformación con el compuesto V.

Para la preparación de formulaciones acuosas del principio activo, la composición polimérica preparada de acuerdo con la invención puede aislarse de la mezcla de reacción. Pero es posible también aplicar la mezcla de reacción como tal.

En una forma de realización preferida de la invención, el disolvente aplicado para preparar la composición polimérica es reemplazado total o parcialmente por agua, obteniéndose así una dispersión acuosa de la composición polimérica. Esto puede lograrse, a guisa de ejemplo, separando primeramente el disolvente por destilación y dispersando a continuación el residuo en agua o en un medio acuoso. También puede añadirse agua a la solución de la composición polimérica y eliminar el disolvente luego de haberse adicionado el agua o paralelamente a ese añadido.

La preparación de la composición de principio activo conforme a la invención

105
163

puede llevarse a cabo de maneras diversas. Típicamente, la preparación de la composición conforme a la invención del principio activo o del compuesto eficaz, comprende preparar o, en su caso, proporcionar una mezcla homogénea no acuosa que comprenda la composición polimérica conforme a la invención y por lo menos un principio activo y/o compuesto eficaz.

En una primera forma de realización de la presente invención, se prepara la composición acuosa del principio activo, preparando primeramente una mezcla homogénea, no acuosa, consistente en la composición polimérica y el principio activo y/o el compuesto eficaz y dispersando luego la mezcla así obtenida en agua o en un medio acuoso. Para preparar la mezcla homogénea no acuosa, se procederá de ordinario a introducir el principio activo en una forma líquida de la composición polimérica, por ejemplo una colada o caldo de fusión, o preferentemente una solución, en un disolvente orgánico. En cuanto se haga uso de un disolvente, se procederá luego a eliminarlo, en lo posible en gran medida y preferentemente por completo, obteniéndose así una solución sólida del principio activo en la composición polimérica. Disolventes apropiados para tal fin son en principio aquellos que pueden disolver tanto el principio activo como también el polímero, a guisa de ejemplo nitrilos alifáticos como el acetonitrilo y el propionitrilo, N,N-dialquilamidas de ácidos carboxílicos alifáticos tales como la dimetilformamida y la dimetilacetamida, N-alquillactamas tales como la N-metilpirrolidona, los éteres alifáticos y alicíclicos antedichos, a guisa de ejemplo el tetrahidrofurano, hidrocarburos halogenados tales como el diclorometano, el dicloroetano y mezclas de los disolventes antedichos. Con el fin de preparar la composición acuosa conforme a la invención, se dispersará seguidamente la solución sólida del principio activo así obtenida en la composición polimérica, por agitación en un medio acuoso. La agitación puede llevarse a cabo a temperaturas dentro del ámbito de la temperatura ambiente como también a temperaturas más elevadas, por ejemplo a una temperatura en el intervalo de 10 a 80° C y particularmente en el intervalo de 20 a 50° C.

En una segunda forma de realización de la presente invención, la preparación de la composición acuosa del principio activo se lleva a cabo introduciendo el principio activo y/o el compuesto eficaz en una solución acuosa / dispersión de la composición polimérica. A tal fin se procede por lo común de tal manera que esa introducción se lleve a cabo a una temperatura que esté por encima de la temperatura de fusión del principio activo o, en su caso, del compuesto eficaz, y preferentemente a una temperatura a la que el principio activo o, en su caso, el compuesto eficaz, sea de

viscosidad baja, es decir una viscosidad en el intervalo de 1 a 1000 mPa.s (según DIN 53019-2 a 25° C). Preferentemente, la introducción se efectúa aplicando potentes cargas de cizallamiento, por ejemplo en un Ultraturrax.

En una tercera forma de realización de la invención, la preparación de la composición acuosa del principio activo se lleva a cabo mediante un procedimiento que comprende los siguientes pasos de (a) a (c):

- a) Preparación de una solución del principio activo y/o del compuesto eficaz y, dado el caso, de la composición polimérica en un disolvente orgánico que presente un punto de ebullición inferior al del agua, y
- b) mezcla de la solución del principio activo y/o compuesto eficaz con agua o con una solución acuosa del copolímero anfifílico y
- c) eliminación del disolvente.

Como alternativa, puede procederse también de manera tal que la solución del principio activo contenga la composición polimérica y que esa solución sea mezclada con agua, o que la solución del principio activo contenga sólo una parte de la composición polimérica o nada de ella, y que esa solución sea mezclada con una solución acuosa o dispersión de la composición polimérica. La mezcla puede llevarse a cabo en vasos de agitación apropiados, tanto colocándose primeramente el agua o la solución acuosa de la composición polimérica y adicionando la solución del principio activo y/o compuesto eficaz, o bien, alternativamente, poniendo primeramente la solución del principio activo o compuesto eficaz y adicionando a ésta el agua o, en su caso, la solución acuosa de la composición polimérica. Seguidamente se elimina el disolvente orgánico, por ejemplo por destilación, añadiéndosele eventualmente agua.

En una variante preferida de esta forma de realización, la solución del principio activo y el agua o, en su caso, la solución acuosa de la composición polimérica, se pone de manera continuada en una zona de mezclado y se saca de manera continuada de ésta la mezcla, de la cual se elimina luego el disolvente. La zona de mezclado puede configurarse a discreción. En principio, son aptos para esto todos los aparatos que permiten una mezcla continua de corrientes de líquidos. Aparatos de esa índole son conocidos, por ejemplo por Continuous Mixing of Fluids (J.-H. Henzler) en Ullmanns Enciclopedia, 5ª edición, en CD-ROM, wiley-VCH. Las zonas de mezclado pueden tener la forma de mezcladoras estáticas o dinámicas, o ser formas mixtas de éstas. Como zonas de mezclado entran también en cuenta en particular los mezcladores a chorro o mezcladoras similares con toberas. En una configuración preferida, la zona de mezclado es el aparato descrito en el "Handbook of Industrial

Crystallization" (A. S. Myerson, 1993 Butterworth-Heinemann, pág. 139, ISBN 0-7506-9155-7) u otros similares.

La relación de volumen de la solución del principio activo respecto al agua o, en su caso, la solución acuosa de la composición polimérica conforme a la invención puede variarse en amplios intervalos y está preferentemente en el intervalo de 10:1 a 1:20 y particularmente en el intervalo de 5:1 a 1:10.

Por naturaleza, el disolvente debería ser apto para disolver la composición polimérica conforme a la invención y el principio activo en las proporciones cuantitativas que se deseen. El especialista puede determinar cuáles son los disolventes apropiados mediante experimentos de rutina. Ejemplos de disolventes apropiados son los alcanos C_2 - C_4 , tales como el etanol, el n-propanol, el n-butanol, el isobutanol, los antedichos éteres alifáticos y alicíclicos tales como el éter dietílico, el éter diisopropílico, el éter metil-ter-butílico, el dioxano, el tetrahidrofurano, cetonas tales como la acetona, la metiletilcetona, lactonas tales como la gamma-butirolactona; carbonatos tales como el carbonato de dietilo, el carbonato de etileno, el carbonato de propileno, lactamas como la pirrolidona, la N-metilpirrolidona, la N-etilpirrolidona, la caprolactama; amidas de ácidos carboxílicos alifáticos como la cetamida, la N,N-dimetilacetamida, la N,N-dimetilformamida, nitrilos tales como el acetonitrilo y el propionitrilo y similares.

En otra forma de realización de la presente invención, se prepara una composición no acuosa del principio activo, preparando una mezcla homogénea no acuosa de la composición polimérica conforme a la invención y del principio activo y/o compuesto eficaz. Esa composición, si no contiene componentes líquidos, es de ordinario sólida. En cuanto a la preparación de esas composiciones vale análogamente lo dicho anteriormente en conexión con la primera forma de realización para la preparación de una mezcla homogénea no acuosa, compuesta de composición polimérica anfífila y principio activo y/o compuesto eficaz, pero en este lugar pueden eventualmente introducirse en el procesamiento de la composición aditivos y coadyuvantes deseados de manera en sí conocida. Esa variante se presta en particular para preparar composiciones no acuosas, exentas de disolventes, pero también para preparar formulaciones que los contienen.

En las composiciones de principios activos conformes a la invención, ha probado ser conveniente que la relación ponderal de principio activo y/o compuesto eficaz respecto a la composición polimérica esté dentro del intervalo de 1:10 a 3:1 y en particular dentro del intervalo de 1:5 a 2:1.

208
108

El contenido de principio activo y/o compuesto eficaz puede variarse en amplios intervalos. En particular, las composiciones poliméricas posibilitan la preparación de los llamados concentrados de principio activo, que contienen el principio activo en una cantidad de por lo menos 5% en peso, por ejemplo en una cantidad de 5 a 50% en peso y en particular en una cantidad de 5 a 20% en peso tomando como referencia el peso total de la composición.

Resulta conveniente que las composiciones conformes a la invención, en particular las composiciones acuosas de principios activos, sean formuladas sin disolventes, o con pocos disolventes, o sea que la proporción de componentes volátiles en la composición de principios activos sea con frecuencia de no más de 10% en peso, en particular no más del 5% en peso y en especial no más del 1% en peso respecto al peso total de la composición. Los componentes volátiles son en esos casos aquellos que bajo presión normal presentan un punto de ebullición inferior a los 200° C.

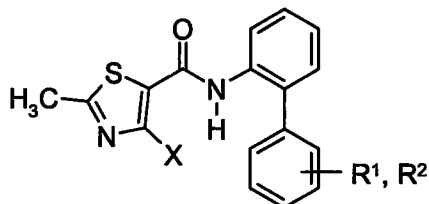
En las composiciones conformes a la invención se pueden formular una pluralidad de principios activos y compuestos eficaces diversos. En particular, las composiciones poliméricas conformes a la invención se prestan para las formulaciones de principios activos orgánicos, en particular de principios activos de bajo peso molecular, inferior a los 500 daltonios. Una forma de realización particular de la invención se refiere a la formulación de principios activos para la fitoprotección, es decir de herbicidas, fungicidas, nematocidas, acaricidas, insecticidas así como a principios activos que regulan el crecimiento de las plantas.

Ejemplos de principios activos fungicidas que pueden formularse como composición de principios activos conforme a la invención comprenden los siguientes compuestos orgánicos:

- Acilalaninas como benalaxyl, metalaxyl, ofurace, oxadixyl;
- Derivados de amina como aldimorph, dodine, dodemorph, fenpropimorph, fenpropidin, guazatine, iminodactine, spiroxamin, tridemorph;
- anilopirimidinas como pyrimethanil, mepanipyrim o cyrodinyl;
- antibióticos como cicloheximida, griseofulvina, kasugamicina, natamicina, polioxina, estreptomycin y validamicina A;
- azoles como bitertanol, bromuconazol, cyazofamid, cyproconazole, difenoconazol, dinitroconazol, epoxiconazol, etridazole, fenbuconazol, fluquinconazol, flusinazol, flutriafol, fuberidazol, hexaconazol, hymexazol, imazalil, ipconazol, imibidenconazol, metconazole, myclobutanil, penconazol,

perfuazorate, propiconazole, prochloraz, prothioconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, thiabendazol, triadimefon, triadimenol, triflumizol, triticonazol, 2-butoxi-6-iodo-3-propilcromen-4-ona, dimetilamida de ácido 3-(3-bromo-6-fluoro-2-metilindol-1-sulfonyl)-[1,2,4]triazol-1-sulfónico;

- 2-metoxibenzofenonas, tal como se las describe en EP-A 897904 mediante la fórmula general I, por ejemplo metrafenona;
- dicarboximidas como iprodion, myclozolin, procymidone, vinclozolin;
- ditiocarbamatos como ferbam, nabam, maneb, mancozeb, metm, metiram, propineb, policarbamato, thiram, ziram, zineb;
- compuestos heterocíclicos como anilazine, benomyl, boscalid, carbendazim, carboxina, oxicarboxina, cyazofamid, dazomet, dithianon, ethirimol, dimethirimol, famoxadon, fenamidon, fenamirol, fuberidazole, flutolanil, furametpyr, isoprothiolane, mepronil, nuarimol, othilinone, picobezamid, probenazole, proquinazid, pyrifenoxy, pyroquilon, quinoxifen, silthiofam, thiabendazole, thifluzamid, tiofanato-metilo, tiadinil, tricyclazole, triforine, 3-[5-(4-clorofenil)-2,3-dimetil-isoxazolidin-3-il]-piridinas, y bupirimate;
- derivados de nitrofenilo como binapacryl, dinocap, dinobuton, nitroftal-isopropilo;
- fenilpirroles como fenpiclonil así como fludioxonil;
- fungicidas no clasificados como acibenzolar-S-metilo, benthiavalicarb, carpropamid, chlorothalonil, cyflufenamid, cymoxanil, diclomezin, diclocymet, diethofencarb, edifenphos, ethaboxam, fenhexamida, fentin-acetato, fenoxanil, ferimzone, fluazinam, fosetyl, fosetyl-aluminio, iprovalicarb, hexaclorobenceno, metrafenona, pencycuron, propamocarb, ftalidas, toloclofos-metilo, quintozone, zoxamid, isoprothiolan, fluopicolide (picobenzamid); carpropamid, mandipropamid, N-(2-{4-[3-(4-clorofenil)-prop-2-iniloxy]-3-metoxifenil}etil)-2-metanosulfonilamino-3-metil-butiramida, N-(2-{4-[3-(4-clorofenil)-prop-2-iniloxy]-3-metoxifenil}etil)-2-etanosulfonilamino-3-metil-butiramida, furametpyr, thifluzamide, penthiopyrad, fenhexamid, (2-ciano-fenil)-amidas de ácido 3-4-dicloroisotiazol-5-carboxílico, flubenthiavalicarb, éster metílico de ácido 3-(4-clorofenil)-3-(2-isopropoxycarbonilamino-3-metil-butirilamino)-propiónico, éster metílico de ácido {2-cloro-5-[1-(3-metilbenciloximino)-etil]-bencil}-carbamínico, éster metílico de ácido {2-cloro-5-[1-(3-metilbenciloximino)-etil]-bencil}-carbamínico, flusulfamidas, amidas de la fórmula



en la que

X representa CHF_2 o CH_3 ; y

R^1 , R^2 , representan, independientemente el uno del otro, halógeno, metilo o halogenometilo, por ejemplo CF_3 ;

- estrobilurinas tal como se las describe en WO 03/075663 mediante la fórmula general I, por ejemplo azoxystrobina, dimoxystrobina, fluoxastrobina, kresoxima-metilo, metominostrobina, orysastrobina, picoxystrobina, pyraclostrobina así como trifloxystrobina;
- derivados de ácido sulfénico como captafol, captan, dichlofluanid, folpet, tolylfluanid;
- amidas de ácido cinámico y análogos como dimethomorph, flumetover, flumorp;
- 6-aryl-[1,2,4]triazol[1,5-a]pirimidinas como se las describe por ejemplo en WO 98/46608, WO 99,41255 ó WO 03/004465 siempre mediante la fórmula general I, por ejemplo 5-cloro-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazol[1,5-a]pirimidina;
- fungicidas amídicas como cyclofenamid así como (Z)-N-[α -(ciclopropilmetoxiimino)-2,3-difluoro-6-(difluorometoxi)encil]-3-fenilacetamida.

Ejemplos de herbicidas que pueden formularse como composición de principios activos conforme a la invención comprenden:

- 1,3,4-tiadiazoles como buthidazole y cyprazole;
- amidas como allidochlor, benzoilpropetilo, bromobutie, chlorthiamid, dimepiperate, dimethenamid, diphenamid, etobenzanid, flamproprmethtl, fosamin, isoxaben, metazachlor, monalide, naptalam, pronamid, propanil;
- ácidos aminofosfóricos como bilanafos, buminafos, glufosinateamonio, glyphosate, sulfosate;
- aminotriazoles como amitrol;
- anilidas como anilofos, mefenacet;
- ácido ariloxialcano como 2,4-D, 2,4-DB, clomeprop, dichlorprop, dichlorprop-P,

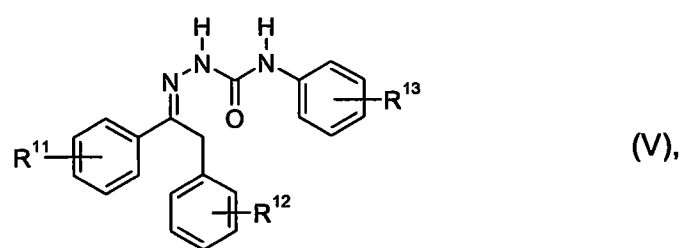
- fenoprop, fluroxypyr, MCPA, MCPB, mecoprop, mecoprop-P, napropamide, napropanilide, triclopyr;
- ácidos benzoicos como chloramben, dicamba;
 - benzotiadinonas como bentazon;
 - blanqueadores como clomazone, diflufenican, fluorocloridonas, flupoxam, fluridone, pirazolate, sulcotrione;
 - carbamatos como carbetamid, chlorbufam, chlorpropham, desmedipham, phenmedipham, vernolate;
 - ácidos quinolínicos como quinclozac, quinmerac;
 - ácidos dicloropropiónicos como dalapon;
 - dihidrobenzofuranos como ethofumesate;
 - dihidrofuran-3-ona como flurtamone;
 - dinitroanilinas como benefin, butralin, dinitramin, ethalfluralin, fluchloralin, isopropalin, nitratin, oryzalin, pendimethalin, prodiamine, profluralin, trifluralin,
 - dinitrofenoles como bromofenoxim, dinoseb, dinoseb-acetato, dinoterb, DNOC, minoterb-acetato;
 - éteres difenílicos como acifluorfen-sodio, aclonifen, binefox, chlornitrofen, difenoxuron, ethoxyfen, fluorodifen, fluoroglycofen-etilo, formesafen, furyloxyfen, lacofen, nitrofen, nitrofluorfen, oxyfluorfen;
 - dipiridilos como cyperquat, difenzoquat-metilsulfato, diquat, paraquat-dicloruro;
 - imidazoles como isocarbamid;
 - imidazolinonas como imazamethapyr, imazapyr, imazaquin, imazethabenz-metilo, imazethapyr, imazapic, imazamox;
 - oxadiazoles como methzole, oxadiargyl, oxadiazon;
 - oxiranos como tridiphane;
 - fenoles como bromoxynil, ioxynil;
 - ésteres de ácido fenoxifenoxipropiónico como clodinafop, cyhalofop-butilo, diclofop-metilo, fenoxaprop-etilo, fenoxaprop-p-etilo, fenthiapropethyl, fluazifop-butilo, fluazifop-p-butilo, haloxyfop-etoxi-etilo, haloxyfop-metilo, haloxyfop-p-metilo, isoxapyrifop, propaquizafop, quizalofop-etilo, quizalofop-p-etilo, quizalofop-tefurilo;
 - ácidos fenilacéticos como chlufenac;
 - ácidos fenilpropiónicos como chlorophenprop-metilo;
 - principios activos ppi como benzofenap, flumiclorac-pentilo, flumioxazin, flumipropyn, fluopropacil, pyrazoxyfen, sulfentrazone, thidiazimin;

- pirazoles como nipyraclufen;
- piridazinas como chloridazon, hidrazidas maleicas, norflurazon, pyridate;
- ácidos piridincarboxílicos como clopyralid, dithiopyr, picloram, thiazopyr;
- éteres pirimidílicos como ácido piritiobac, pyriothiobac-sodio, KIH-2023, KIH-6127;
- sulfonamidas como flumetsulam, metosulam;
- triazolcarboxamidas como triazofenamid;
- uracilos como bromacil, lenacil, terbacil;
- asimismo benazolin, benfuresate, bensulide, benzofluor, bentazon, butamifos, cafenstrole, chlorthal-dimetilo, cinmethylin, dichlobenil, endothall, fluorbentranil, mefluidide, perfluidone, piperophos, topramezone y prohexadion-calcio;
- ureas sulfonílicas coini anidosulfuron, azimsulfuron, bensulfuron-metilo, chlorimuron-etilo, chlorsulfuron, cinosulfuron, cyclosulfamuron, ethametsulfuron-metilo, flazasulfuron, halosulfuron-metilo, imazosulfuron, metsulfuron-metilo, nicosulfuron, primisulfuron, prosulfuron, pyrazosulfuron-etilo, rimsulfuron, sulfometuron-metilo, thifensulfuron-metilo, triasulfuron, tribenuron-metilo, triaflusulfuron-metilo, tritosulfuron;
- principios activos fitoprotectores del tipo ciclohexenona como alloxymid, clethodim, cloproxydim, cycloxydim, sethoxydim, y tralkoxydim. Principios activos preferidos de una manera muy especial del tipo ciclohexenona son: tepraloxymid (cfr. AGROW, N° 243, 3.11.95, pág. 21, caloxydim) y 2-(1-[2-(4-clorofenoxi)propil-oximino]butil)-3-hidroxi-5-(2H-tetrahidrotiopiran-3-il)-2-ciclohexen-1-ona y del tipo urea sulfonílica: N-(((54-metoxi-6-[trifluorometil]-1,3,5-triazin-2-il)amino)carbo-nil)-2-(trifluorometil)-benceno-sulfonamida.

Ejemplos de insecticidas que pueden formularse como composición de principios activos conforme a la invención comprenden:

- Organo(tio)fosfatos como acephate, azamethiphos, azinphos-metilo, chlorpyrifos, chlorpyrifos-metilo, chlorfenvinphos, diazinon, dichlorphos, dimethylvinphos, dioxabenzofos, dicrotophos, dimethoate, disulfoton, ethion, EPN, fenitrothion, fenthion, isoxathion, malathion, methamidophos, methidathion, metilo-parathion, mevinphos, monocrotophos, oxymedeton-metilo, paraoxon, parathion, phenthoate, phosalone, phosmet, phosphamidon, phorate, phoxim, primimiphos-metilo, profenofos, prothiofos, pirimiphos-etilo, pyraclofos, pyridaphenthion, sulprophos, triazophos, trichlorfon; tetraclorovinphos, vamidothion;

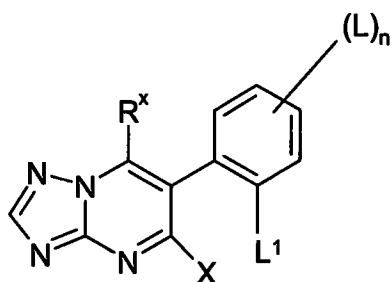
- carbamatos como alanycarb, benfuracarb, bendiocarb, carbaruyl, carbofuran, carbosulfan, fenoxycarb, furathiocarb, indoxacarb, methiocarb, methomyl, oxamyl, pirimicarb, propoxur, thiodicarb, triazamate;
- piretroides como allethrin, bifenthrin, cyfluthrin, cyphenothrin, cycloprothrin, cypermethrin, deltamethrin, esfenvalerate, ethonfenprox, fenpropathrin, fenvalerate, cyhalothrin, lambda-cyhalothrin, imoprothrin, permethrin, prallethrin, pyrethrin I, pyrethrin II, silafluofen, tau-fluvalinate, tefluthrin, tralomethrin, transfluthrin, alpha-cypermethrin, zeta-cypermethrin, permethrin;
- reguladores del crecimiento de artrópodos: a) inhibidores de la síntesis de la quitina, porejemplo ureas benzoílicas como chlorfluazuron, cyromacin, diflubenzuron, flucycloxuron, flufenoxuron, hexaflumuron, lufenuron, novaluron, teflubenzuron, triflumuron; buprofezin, diofenolan, hexythiazox, etoxazole, clofentazine; b) antagonistas de ecdysone como halofenozide, methoxyfenozide, tebufenozide; c) juvenoides como pyriproxyfen, methoprene. Fenoxycarb; d) inhibidores de la biosíntesis de lípidos como spirodiclofen;
- neonicotinoides como flonicamid, clothianidin, dinotefuran, imidacloprid, thiamethoxam, nitenpyram, nithiazin, acetamiprid, thiacloprid;
- otros insecticidas no clasificados como abamectin, cequinocyl, acetamiprid, amitraz, azadirachtin, bensultap, bifenazate, cartap, chlorfenapyr, chlordimeform, cyromazine, diafenthuron, dinotofuran, diofenolan, emamectin, endosulfan, ethiprole, fenazaquin, fipronil, formetanate, hidrocloruro de formetanate, hydramethylnon gamma-HCH, imidacloprid, indoxacarb, isoprocarb, metolcarb, pyridaben, pymetrozine, spinosad, tebufenpyrad, thiamethoxam, thiocyclam, pyridalyl, flonicamid, fluacypirim, milbemectin, spiromesifen, flupyrazofos, NC 512, tolfenpyrad, flubendiamine, bistrifluron, benclothiaz, pyrafluprole, pyriprole, amidoflumet, flufenerim, cyflumetofen, acequinocyl, lepimectin, profluthrin, dimefluthrin, amidrazone, metaflumizone, N-R'-2,2-dihalo-1-R"-ciclopropanocarboxamid-2-(2,6-dicloro- α,α,α -tri-fluoro-p-tolil)hidrazona, N-R'-etil-2,2-di(R'")propionamid-2-(2,6-dicloro- α,α,α -tri-fluoro-p-tolil)hidrazona, en las cuales fórmulas "halo" representa cloro o bromo, R' representa metilo o etilo, R" representa hidrógeno o metilo y R'" representa metilo o etilo, XMC y xylylcarb así como compuestos de la siguiente fórmula



en la que R^{11} y R^{12} representan, independientemente el uno del otro, hidrógeno, halógeno, CN, alquilo- C_1-C_4 , alcoxi- C_1-C_4 , haloalquilo- C_1-C_4 , o bien haloalcoxi- C_1-C_4 , y R^{13} representa alcoxi- C_1-C_4 , haloalquilo- C_1-C_4 , o haloalcoxi- C_1-C_4 , por ejemplo, compuesto IV, en el que R^{11} representa 3- CF_3 y R^{12} representa 4-CN, y R^{13} significa 4- OCF_3 (metaflumizone).

Son reguladores de crecimiento utilizables: por ejemplo, chlormequat-cloruro, mepiquat-cloruro, prohexadion-calcio o bien los del grupo de las giberelinas. A éstos pertenecen por ejemplo las giberelinas GA_1 , GA_3 , GA_4 , GA_5 y GA_7 , etc. y las correspondientes exo- 16,17-dihidrogiberelinas así como derivados de éstas, por ejemplo los ésteres con ácidos carboxílicos- C_1-C_4 . De acuerdo con la invención, se prefiere el exo- 16,17-dihidro- GA_5 -13-acetato, e igualmente la 1-naftilacetamida, el ácido 1-naftilacético, el ácido 2-naftiloxiacético, 3-CPA, 4-CPA, ancymidol, anthrachinon, BAP, butifos; tribufos, butralin, chlorflurenol, clofencet, cyclanilide, daminozide, dicamba, dikegulac sodio, dimethipin, chlorfenethol, etacelasil, ethephon, ethychlozate, fenoprop, 2,4,5-TP, fluoridamid, flurprimidol, flutriafol, guazatin, imazalil, ácido indolibutírico, ácido indoliacético, karetazan, kinetin, lactidichlor-etilo, hidracida maleica, mefluidide, naptalam, paclobutrazole, quinmerac, sintofen, tetcyclacis, thidiazuron, ácido triiodobenzoico, triapenthenol, triazethan, tribufos, trinexapc-etilo y uniconazole.

Una forma de realización preferida de la invención se refiere al empleo de composiciones poliméricas conformes a la invención para preparar composiciones de principios activos, en particular composiciones acuosas de principios activos de fungicidas, en particular estrobilurinas, azoles y 6-ariltriazol[1,5a]pirimidinas, tal como se los describe por ejemplo en WO 98/46608, WO 99/41255 o WO 03/004465 siempre por medio de la fórmula general I, en particular en lo que toca a los principios activos de la fórmula general VI



(VI)

en la que

R^x representa un grupo $NR^{14}R^{15}$, o bien alquilo- C_1-C_4 lineal o ramificado, eventualmente sustituido por halógeno, OH, alcoxi- C_1-C_4 , fenilo o cicloalquilo- C_3-C_6 , alqueno- C_2-C_6 , cicloalquilo- C_3-C_6 , cicloalqueno- C_3-C_6 , fenilo o naftilo, pudiendo los cuatro últimos restos mencionados presentar 1, 2, 3 ó 4 sustituyentes, seleccionados de entre halógeno, OH, alquilo- C_1-C_4 , haloalcoxi- C_1-C_4 , alcoxi- C_1-C_4 y haloalquilo- C_1-C_4 ;

R^{14} , R^{15} representan, independientemente el uno del otro, hidrógeno, alquilo- C_1-C_8 , haloalquilo- C_1-C_8 , cicloalquilo- C_3-C_{10} , halocicloalquilo- C_3-C_6 , alqueno- C_2-C_8 , alcadieno- C_4-C_{10} , haloalqueno- C_2-C_8 , cicloalqueno- C_3-C_6 , halocicloalqueno- C_2-C_8 , alquino- C_2-C_8 , haloalquino- C_2-C_8 o cicloalquino- C_3-C_6 ,

R^{14} y R^{15} , junto con el átomo de nitrógeno al cual están ligados, contienen heterociclilo de cinco a ocho miembros, ligado a través de N y uno, dos o tres otros heteroátomos del grupo O, N y S como miembros del anillo y/o pueden portar uno o más sustituyentes del grupo halógeno, alquilo- C_1-C_6 , haloalquilo- C_1-C_6 , alqueno- C_2-C_6 , haloalqueno- C_2-C_6 , alcoxi- C_1-C_6 , haloalcoxi- C_1-C_6 , alqueno- C_3-C_6 -oxi, haloalqueno- C_3-C_6 -oxi, (exo)-alqueno- C_1-C_6 y oxi-alqueno- C_1-C_4 -oxi;

L está seleccionado de entre halógeno, ciano, alquilo- C_1-C_6 , haloalquilo- C_1-C_4 , alcoxi- C_1-C_6 , haloalcoxi- C_1-C_4 y alcoxi- C_1-C_6 -carbonilo;

L^1 significa alquilo- C_1-C_6 , o bien haloalquilo- C_1-C_6 , y en particular flúor o cloro;

Y representa halógeno, alquilo- C_1-C_4 , ciano, alcoxi- C_1-C_4 o bien haloalquilo- C_1-C_4 y preferentemente halógeno o metilo y significa en particular cloro.

Son ejemplos de compuestos de la fórmula VI:

5-cloro-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazol[1,5a]pirimidina,

5-cloro-7-(4-metilpiperazin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazol[1,5a]pirimidina,

5-cloro-7-(morfolin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazol[1,5a]pirimidina,
 5-cloro-7-piperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazol[1,5a]pirimidina,
 5-cloro-7-(morfolin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazol[1,5a]pirimidina,
 5-cloro-7-(isopropilamino)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazol[1,5a]pirimidina,
 5-cloro-7-(ciclopentilamino)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazol[1,4a]pirimidina,
 5-cloro-7-(2,2,2-trifluoroetilamino)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazol[1,5a]pirimidina,
 5-cloro-7-(1,1,1-trifluoropropan-2-ilamino)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-
 [1,2,4]triazol[1,5a]pirimidina,
 5-cloro-7-(3,3-dimetilbutan-2-ilamino)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazol[1,5a]pirimidina,
 5-cloro-7-(ciclohexilmetil)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazol[1,5a]pirimidina,
 5-cloro-7-(ciclohexil)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazol[1,5a]pirimidina,
 5-cloro-7-(2-metilbutan-3-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazol[1,5a]pirimidina,
 5-cloro-7-(3-metilpropan-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazol[1,5a]pirimidina,
 5-cloro-7-(4-metilciclohexan-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazol[1,5a]pirimidina,
 5-cloro-7-(hexan-3-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazol[1,5a]pirimidina,
 5-cloro-7-(2-metilbutan-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazol[1,5a]pirimidina,
 5-cloro-7-(3-metilbutan-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazol[1,5a]pirimidina,
 5-cloro-7-(1-metilpropan-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazol[1,5a]pirimidina,
 5-metil-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazol[1,5a]pirimidina,
 5-metil-7-(4-metilpiperazin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazol[1,5a]pirimidina,
 5-metil-7-(morfolin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazol[1,5a]pirimidina,
 5-metil-7-(piperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazol[1,5a]pirimidina,
 5-metil-7-(morfolin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazol[1,5a]pirimidina,
 5-metil-7-(isopropilamino)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazol[1,5a]pirimidina,
 5-metil-7-(ciclopentilamino)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazol[1,5a]pirimidina,
 5-metil-7-(2,2,2-trifluoroetilamino)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazol[1,5a]pirimidina,
 5-metil-7-(1,1,1-trifluoropropan-2-ilamino)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-
 [1,2,4]triazol[1,5a]pirimidina,
 5-metil-7-(3,3-dimetilbutan-2-ilamino)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazol[1,5a]pirimidina,
 5-metil-7-(ciclohexilmetil)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazol[1,5a]pirimidina,
 5-metil-7-(ciclohexil)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazol[1,5a]pirimidina,
 5-metil-7-(2-metilbutan-3-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazol[1,5a]pirimidina,
 5-metil-7-(3-metilpropan-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazol[1,5a]pirimidina,
 5-metil-7-(4-metilciclohexan-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazol[1,5a]pirimidina,
 5-metil-7-(hexan-3-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazol[1,5a]pirimidina,

5-metil-7-(2-metilbutan-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazol[1,5a]pirimidina,
 5-metil-7-(3-metilbutan-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazol[1,5a]pirimidina, y
 5-metil-7-(1-metilpropan-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazol[1,5a]pirimidina.

Una forma de realización preferida de la invención se refiere por consiguiente al uso de las composiciones poliméricas conformes a la invención, con el fin de estabilizar o, en su caso, solubilizar los fungicidas, en particular la estrobilurinas, los azoles y las 6-ariltriazol[1,5a]pirimidinas

Otra realización preferida de la invención se refiere al uso de las composiciones poliméricas conforme a la invención para la preparación de composiciones de principio activo, en particular, de composiciones de principio acuosas de insecticidas, en particular, de arilpirroles como clorfenapir, de piretroides, como bifentrina, ciflutrina, cicloprotrina, cipermetrina, deltametrina, esfenvalerato, etofenprox, fenpropatrina, fenvalerato, cihalotrina, lambda-cihalotrina, permetrina, silafluofen, tau-fluvalinato, teflutrina, tralometrina, alfa-cipermetrina, zeta-cipermetrina y permetrina, de neonicotinoides y de semicarbazonas de la fórmula V.

Una forma de realización preferida de la invención se refiere por consiguiente también al uso de composiciones poliméricas conformes a la invención con el fin de estabilizar o, en su caso, solubilizar insecticidas, en particular arilpirroles, piretroides, neonicotinoides y semicarbazonas de la fórmula general V, en fase acuosa.

Además, las composiciones poliméricas conforme a la invención son apropiadas para la preparación de composiciones acuosas de principio activo, de principios activos farmacéuticos y de profármacos. A éstos pertenecen benzodiazepinas, antihipertensivos, vitaminas, citostáticos - en particular, taxol-, anestésicos, neurolépticos, antidepresivos, antibióticos, antimicóticos, fungicidas, quimioterápicos, agentes terapéuticos urológicos, inhibidores de la agregación de trombocitos, sulfonamidas, espasmolíticos, hormonas, inmunoglobulinas, sueros, agentes terapéuticos de la glándula tiroides, psicofármacos, agentes antiparkinsonianos, y otros antihipercinéticos, oftálmicos, preparados para neuropatías, reguladores del metabolismo del calcio, relajantes musculares, narcóticos, antilipemiantes, hepatoterápicos, agentes terapéuticos coronarios, agentes terapéuticos cardíacos, inmunoterápicos, péptidos reguladores y sus inhibidores, hipnóticos, sedantes, principios activos ginecológicos, agentes antigotosos, fibrinolíticos, preparados de enzimas y proteínas transportadoras, inhibidores de enzimas, eméticos, agentes promotores de la irrigación sanguínea, diuréticos, agentes de diagnóstico, corticoides, colinérgicos, agentes terapéuticos de las vías biliares, antiasmáticos, broncolíticos, bloqueadores de

receptores beta, antagonistas del calcio, inhibidores de ACE, agentes antiarterioescleróticos, antiflogísticos, anticoagulantes, antihipotónicos, antihipoglicémicos, antihipertónicos, antifibrinolíticos, antiepilépticos, antieméticos, antidotos, antidiabéticos, antiarrítmicos, antianémicos, antialérgicos, antihelmínticos, analgésicos, analépticos, antagonistas de la aldosterona, agentes adelgazantes. En particular, los principios activos citados en los párrafos 0105 a 0131 del documento US 2003/0157170 son ejemplos de principios activos farmacéuticos apropiados.

Además, las composiciones poliméricas conforme a la invención son apropiadas para preparar formulaciones, en particular formulaciones acuosas de principios activos cosméticos, en particular, de aceites y grasas cosméticos, como aceite de maní, aceite de jojoba, aceite de coco, aceite de almendras, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de ricino, aceite de soja o aceite de germen de trigo, aceites etéreos, como aceite de pino carrasco, aceite de lavanda, aceite de romero, aceite de hojas de abeto, aceite de hojas de pino, aceite de eucalipto, aceite de menta, aceite de salvia, aceite de bergamota, aceite de trementina, aceite de melisa, aceite de enebro, aceite de limón, aceite de anís, aceite de cardamomo, aceite de alcanfor, etc., o para mezclas de esos aceites.

Además, las composiciones poliméricas conforme a la invención son apropiadas para preparar formulaciones, en particular, de preparaciones acuosas de suplementos alimentarios como vitaminas y provitaminas hidrosolubles, como vitamina A, acetato de vitamina A, vitamina D, vitamina E, derivados de tocoferol como acetato de tocoferol y vitamina K.

Conforme a esto, las composiciones poliméricas conformes a la invención son aptas también para estabilizar los antedichos principios activos en fase acuosa.

Ejemplos de compuestos eficaces que pueden formularse como composición de principio activo conforme a la invención, son:

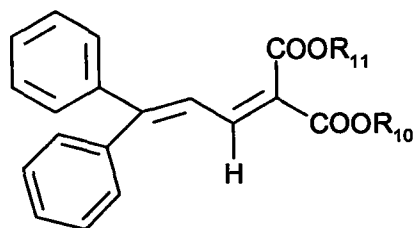
Colorantes: por ejemplo, los colorantes descritos en el documento DE-A 10245209, así como los compuestos descritos en el Colour-Index como colorantes dispersos y colorantes en disolvente, que también pueden denominarse colorantes de dispersión. Una composición de colorantes de dispersión apropiados se encuentra, por ejemplo, en *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, 4ª edición, tomo 10, págs. 155-165 (véanse también el tomo 7, págs. 585 y sigs.-*Anthrachinonfarbstoffe*; tomo 8, págs. 244 y sigs.-*Azofarbstoffe*; tomo 9, págs. 313 y sigs.-*Chinophthalonfarbstoffe*). De esta manera, a estos lugares de la bibliografía y los compuestos nombrados allí se hace expresa referencia. Los colorantes de dispersión y colorantes de disolvente

apropiados conforme a la invención comprenden las más diversas clases de colorantes con cromóforos diferentes, por ejemplo, colorantes antraquinónicos, monoazo- y diazo-colorantes, quinoftalonas, colorantes de metino y azametino, colorantes de naftalimida, colorantes naftoquinónicos, y nitrocolorantes. Ejemplos de colorantes de dispersión apropiados conformes a la invención, son los colorantes de dispersión de la siguiente lista del *Colour-Index*: C. I. amarillo disperso 1-228, C. I. anaranjado disperso 1-148, C. I. rojo disperso 1-349, C. I. violeta disperso 1-97, C. I. azul disperso 1-349, C. I. verde disperso 1-9, C. I. pardo disperso 1-21, C. I. negro disperso 1-36. Ejemplos de colorantes de disolvente apropiados conforme a la invención son los compuestos de la siguiente lista del *Colour Index*: C. I. amarillo de solvente 2-191, anaranjado de solvente 1-113, C. I. rojo de solvente 1-248, C. I. violeta de solvente 2-61, C. I. azul de solvente 2-143, C. I. verde de solvente 1-35, C. I. pardo de solvente 1-63, C. I. negro de solvente 3-50. Además son colorantes apropiados conforme a la invención derivados del naftaleno, del antraceno, del perileno, del terileno, del cuarterileno, así como colorantes de dicetopirrolpirrol, colorantes de perinona, colorantes de cumarina, colorantes de isoindolina e isoindolinona, colorantes de porfirina, colorantes de ftalocianina y naftalocianina; y

Absorbentes de la luz UV: en particular, compuestos de los grupos a a g, citados a continuación:

- a) 4,4-diarilbutadienos,
- b) ésteres del ácido cinámico,
- c) benzotriazoles,
- d) hidroxibenzofenonas,
- e) cianoacrilatos de difenilo,
- f) oxamidas,
- g) 2-fenil-1,3,5-triazinas;

Al grupo a), de los diarilbutadienos, por ejemplo, pertenecen compuestos de fórmula A.



(A)

121
121

Se conocen los compuestos del documento EP-A-916335. Los sustituyentes R_{10} y/o R_{11} preferentemente significan alquilo- C_1 - C_8 y cicloalquilo- C_5 - C_8 .

Al grupo b), de los ésteres de ácido cinámico, por ejemplo, pertenecen éster 2-isoamílico de ácido 4-metoxicinámico, éster 2-etilhexílico de ácido 2-metoxicinámico, cinamato de metil- α -metoxycarbonilo, p-metoxicinamato de metil- α -ciano- β -metilo, p-metoxicinamato de butil- α -ciano- β -metilo y p-metoxicinamato de metil- α -metoxycarbonilo.

Al grupo c), de los benzotriazoles, por ejemplo, pertenecen 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazoles, como 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol, 2-(3',5'-di-terbutil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(5'-terbutil-2'-hidroxifenil)-benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-ter-butil-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-ter-butil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-sec-butil-5'-ter-butil-2'-hidroxifenil)-benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-4'-octiloxifenil)-benzotriazol, 2-(3',5'-di-ter-amil-2'-hidroxifenil)-benzotriazol, 2-(3',5'-bis-(α,α -dimetilbencil)-2'-hidroxifenil)-benzotriazol, 2-(3'-ter-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxycarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-ter-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)-carboniletil]-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-ter-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxycarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-ter-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxycarboniletil)fenil)-benzotriazol, 2-(3'-ter-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxycarboniletil)fenil)-benzotriazol, 2-(3'-ter-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)carboniletil]-2'-hidroxifenil)-benzotriazol, 2-(3'-dodecil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol y 2-(3'-ter-butil-2'-hidroxi-5'-(2-isooctiloxycarboniletil)-fenil)benzotriazol, 2,2'-(metilen-bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-benzotriazol-2-il-fenil]; el producto de la esterificación de 2-(3'-ter-butil-5'-(2-metoxycarboniletil)-2'-hidroxifenil)-2H-benzotriazol con polietilenglicol 300; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$, con $R = 3'$ -ter-butil-4'-hidroxi-5'-2H-benzotriazol-2-il-fenil, y mezclas de éstos.

En el grupo d) de las hidroxibenzofenonas se cuentan por ejemplo:

2-hidroxibenzofenonas, tales como la 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, la 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona, la 2,4-dihidroxi-benz ofenona, la 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona, la 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona, la 2-hidroxi-4-(2-etilhexiloxi)benzofenona, la 2-hidroxi-4-(n-octiloxi)benzofenona, la 2-hidroxi-4-metoxi-4'-metilbenzofenona, la 2-hidroxi-3-carboxibenzofenona, la 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, el ácido 2-hidroxi-4-metoxibenzofenon-5-sulfónico y la sal sódica de éste, el ácido 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenon-5,5'-bisulfónico y la sal sódica de éste.

En el grupo e) de los cianoacrilatos de difenilo se cuentan por ejemplo:

122
122

El acrilato de etil-2-ciano-3,3-difenilo, que puede adquirirse por ejemplo en el comercio bajo el nombre de Uvinul® 3035 de la firma BASF AG, Ludwigshafen, el acrilato de 2-etilhexil-2-ciano-3,3-difenilo, que puede adquirirse por ejemplo en el comercio bajo el nombre de Uvinul® 3039 de la firma BASF AG, Ludwigshafen, y el 1,3-bis-[(2'-ciano-3',3'-difenilacroil)oxi]-2,2-bis{[2'-ciano-3',3'-difenilacriloi]oxi}metil}-propano, que puede adquirirse por ejemplo en el comercio bajo el nombre de Uvinul® 3030 de la firma BASF AG, Ludwigshafen.

En el grupo f) de las oxamidas se cuentan por ejemplo:

La 4,4'-dioctiloxioxanilida, la 2,2'-dietoxioxanilida, la 2,2'-dioctiloxi-5,5'-di-ter-butoxanilida, la 2,2'-didodeciloxi-5,5'-di-ter-butoxanilida, la 2-etoxi-2'-etiloxanilida, la N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)oxamida, la 2-etoxi-5-ter-butyl-2'-etoxanilida y su mezcla con la 2-etoxi-2'-etil-5,4'-di-ter-butoxanilida, así como mezclas de oxanilidas orto-, para-metoxi-disustituidas, y mezclas de oxanilidas orto- y para-etoxi-disustituidas.

En el grupo g) de las 2-fenil-1,3,5-triazinas se cuentan por ejemplo:

las 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazinas, como la 2,4,6-tris(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-1,3,5-triazina, la 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, la 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, la 2,4-bis(2-hidroxi-4-propiloxifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, la 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(4-metilfenil)-1,3,5-triazina, la 2-(2-hidroxi-4-dodeciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, la 2-(2-hidroxi-4-trideciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, la 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-butiloxi-propoxi)-fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triazina, la 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-octiloxi-propoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triazina, la 2-[4-(dodeciloxi/trideciloxi-2-hidroxipropoxi)-2-hidroxi-fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, la 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-dodeciloxi-propoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, la 2-(2-hidroxi-4-hexiloxifenil)-4,6-difenil-1,3,5-triazina, la 2-(2-hidroxi-4-metoxifenil)-4,6-difenil-1,3,5-triazina, la 2,4,6-tris[2-hidroxi-4-(3-butoxi-2-hidroxi-propoxi) fenil]-1,3,5-triazina, y la 2-(2-hidroxifenil)-4-(4-metoxifenil)-6-fenil-1,3,5-triazina.

A más de los componentes antedichos, las composiciones acuosas de principios activos conforme a la invención pueden contener también sustancias superficieactivas convencionales y otros aditivos. Entre las sustancias que actúan como agentes de superficie se cuentan los tensioactivos, los agentes dispersantes y los agentes humectantes. Entre los demás aditivos se cuentan en particular los espesantes, los desespumantes, los conservantes, los agentes de protección contra la helada, los agentes de estabilización.

1-733
123

Son útiles, en principio, los tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros, estando los tensioactivos poliméricos así como los tensioactivos con heteroátomos, incluidos en el grupo hidrófobo.

Entre los tensioactivos aniónicos se cuentan, a modo de ejemplo, los carboxilatos, en particular las sales alcalinas, alcalinotérreas y amónicas de ácidos grasos, por ejemplo los estearatos de potasio, que habitualmente son llamados jabones; los acilglutamatos; los sarcosinatos, por ejemplo el lauroílsarcosinato de sodio; los tauratos; las metilcelulosas; los fosfatos de alquilo, en particular, los ésteres de alquilo de los ácidos mono- y difosfórico; los sulfatos, en particular, los sulfatos de alquilo y los sulfatos de éter alquílico; los sulfonatos, otros sulfonatos de alquilo y de alquilarilo, en particular, las sales alcalinas, alcalinotérreas y amónicas de ácidos arilsulfónicos, así como ácidos arilsulfónicos sustituidos por alquilo, ácidos alquilbencenosulfónicos, como por ejemplo el ácido lignisulfónico y el ácido fenolsulfónico, los ácidos naftalenosulfónicos y dibutilnaftalenosulfónicos, o dodecibencenosulfonatos, alquilnaftalenosulfonatos, sulfonatos de ésteres alquilmetílicos, productos de condensación de naftaleno sulfonado y derivados de éste, con formaldehído, productos de condensación con ácidos naftalenosulfónicos, ácidos fenólicos y/o fenolsulfónicos con formaldehído o con formaldehilo y urea, sulfonatos de ésteres de ácido monoalquilsuccínico y dialquilsuccínico, así como hidrolizados de proteína y lejías residuales de ligninsulfito. Es conveniente emplear los ácidos sulfónicos antedichos en forma de sus sales neutras o eventualmente básicas.

A modo de ejemplo, pertenecen a los tensioactivos catiónicos los compuestos amónicos cuaternarizados, en particular los haluros y alquilsulfatos de alquiltrimetilamonio y de dialquildimetilamonio, así como los derivados de la piridina y la imidazolina, en particular, los haluros de alquilpiridinio.

Pertenecen a los tensioactivos no iónicos, por ejemplo:

- Los ésteres polioxietilénicos de alcoholes grasos, por ejemplo el acetato de éter polioxietilénico de alcohol laurílico;
- Los éteres polioxietilénicos y poliopxiopropilénicos de alquilo, por ejemplo de alcohol isotridecílico y el éter polioxietilénico de alcoholes grasos;
- Éteres polioxietilénicos de alcoholes alquilarílicos, por ejemplo el éter polioxietilénico de octilfenol;
- Grasas y/o aceites animales y/o vegetales alcoxilados, por ejemplo etoxilados de aceite de maíz, etoxilados de aceite de ricino, etoxilados de grasas de sebo;
- Ésteres de glicerina, como por ejemplo el monoestearatos de glicerina;

- 124
124
- Alcoxilatos de alcoholes grasos y alcoxilatos de oxoalcoholes, en particular del tipo $RO-(R_{18}O)_r(R_{19}O)_sR_{20}$, siendo R_{18} y R_{19} , independientemente el uno del otro, $= C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8$ y $R_{20} = H$, o alquilo- C_1-C_{12} , $R =$ alquilo- C_3-C_{30} o alqueno- C_6-C_{30} , r y s , independientemente el uno del otro, 0 a 50. no pudiendo los dos representar 0, como el alcohol isotridecílico o el éter polioxietilénico del alcohol oleílico;
 - Alcoxilatos de alquilfenoles, como por ejemplo isooctilfenol, octilfenol o nonilfenol, éter polioxietilénico de tributilfenol;
 - Alcoxilatos de aminas grasas, amidoalcoxilatos de amidas de ácidos grasos y ácido graso-dietanol, en particular, sus etoxilatos,
 - Tensioactivos de azúcares, ésteres de sorbitol como, por ejemplo, ésteres de ácidos grasos con sorbitan (monooleato de sorbitan, triestearato de sorbitan), ésteres de ácidos grasos con polioxietilensorbitan, alquilpoliglicósidos, N-alquilgluconamidas,
 - Alquilmetilsulfóxidos,
 - Alquil-dimetilfosfinóxidos como, por ejemplo, tetradecildimetilfosfinóxido.

Entre los tensioactivos anfóteros se hallan por ejemplo las sulfobetáinas, las carboxibetáinas y los aminóxidos alquildimetílicos, por ejemplo el aminóxido tetradecildimetílico.

Otros tensioactivos, que aquí se mencionan a guisa de ejemplo, son los tensioactivos perfluorados, los tensioactivos silicónicos, los fosfolípidos, como por ejemplo la lecitina o las lecitinas químicamente modificadas, los tensioactivos aminoácidos, por ejemplo el glutamato lauroílico.

En cuanto no se lo especifique, las cadenas alquílicas de los tensioactivos antedichos son restos lineales o ramificados que cuentan por lo común con 8 a 20 átomos de carbono.

En una forma de realización, las composiciones acuosas de principios activos conformes a la invención no contienen más de 10% en peso, preferentemente no más del 5% en peso y en particular no más de 3% en peso, por ejemplo 0,01 a 5% en peso o 0,1 a 3% en peso de agentes de superficie convencionales, siempre tomando como referencia la cantidad total de principio activo y composición polimérica. Las sustancias superficieactivas convencionales ascienden en tales casos preferentemente a no más del 5% en peso y en particular a no más del 3% en peso, por ejemplo 0,01 a 5% en peso, tomando como referencia el peso total de la composición.

Según la aplicación que se les dé, puede empero ser conveniente que las

225
125

composiciones de principios activos conformes a la invención sean formuladas con sustancias superficieactivas. En tales casos, la proporción de sustancia superficieactiva convencional oscila con frecuencia entre 0,5 y 30% en peso, en particular dentro del intervalo de 1 a 20% en peso respecto a la cantidad total de principio activo y composición polimérica, por ejemplo dentro del intervalo de 0,2 a 20% en peso y particularmente del intervalo de 0,5 a 15% en peso, tomando como referencia el peso total de la composición formulada.

Aun cuando una de las ventajas de las composiciones conformes a la invención sea su escaso contenido de sustancias orgánicas volátiles, en el caso de algunas aplicaciones puede ser deseable mezclar las composiciones conformes a la invención con disolventes orgánicos, aceites o grasas que sean compatibles con el medioambiente o biocompatibles, por ejemplo los antedichos disolventes miscibles con agua, o disolventes, aceites o grasas no miscibles con agua, o miscibles con agua sólo de una manera muy limitada, por ejemplo con una o más de las sustancias que se mencionan a continuación:

- aceites de parafina, hidrocarburos aromáticos y mezclas de hidrocarburos aromáticos, por ejemplo xilenos, Solvesso 100, 150 ó 200, y similares;
- fenoles y alquilofenoles, por ejemplo fenol, hidroquinona, nonilfenol, etc.
- cetonas con más de 4 átomos de carbono, como la ciclohexanona, la isoforona, la isoferona, la acetofenona, la acetonaftona;
- alcoholes con más de 4 átomos de carbono, tales como el alcohol lanolínico acetilado, el alcohol cetílico, el 1-decanol, el 1-heptanol, el 1-hexanol, el isooctadecanol, el alcohol isopropílico, el alcohol oléilico, el alcohol bencílico;
- ésteres de ácido carboxílico, por ejemplo ésteres dialquílicos de ácido adípico, como el éster bis(2-etilhexílico) de ácido adípico, ésteres dialquílicos de ácido ftálico como el éster bis(2-etilhexílico) de ácido ftálico, el éster alquílico de ácido acético (también grupos alquilo ramificados) como el acetato de etilo y el éster etílico de ácido acetilacético, estearatos como el estearato de butilo, el monoestearato de glicerina, citrato como el tributilcitrato de acetilo, e igualmente el octanoato de cetilo, el oleato de metilo, el benzoato de metil-p-hidroxilo, el tetradecanoato de metilo, el benzoato de propil-p-hidroxilo, el benzoato de metilo; ésteres de ácido láctico como el lactato de isopropilo, el lactato de butilo y el lactato de 2-etilhexilo;
- aceites vegetales tales como el aceite de palma, el aceite de colza, el aceite de ricino y derivados de éste como por ejemplo por oxidación, aceite de coco,

- aceite de hígado de pescado, el aceite de germen de maíz, el aceite de soya, el aceite de lino, el aceite de oliva, el aceite de maní, el aceite de cártamo, el aceite de semilla de sésamo, el aceite de pomelo, el aceite de albahaca, el aceite de damasco, el aceite de jengibre, el aceite de geranios, el aceite de naranja, el aceite de romero, el aceite de macadamia, el aceite de cebolla, el aceite de mandarina, el aceite de pino, el aceite de girasol;
- aceites vegetales hidrogenados como el aceite hidrogenado de palma, el aceite hidrogenado de colza, el aceite hidrogenado de soya;
 - aceites animales como el aceite de grasa porcina, los aceites de pescado;
 - las dialquilamidas de ácidos grasos de cadena mediana a larga, por ejemplo las halcomidas así como
 - ésteres de aceites vegetales tales como el ester metílico de aceite de colza.

Son espesantes apropiados los compuestos que otorgan a la formulación un comportamiento de caída pseudoplástico, es decir una alta viscosidad en estado de reposo y baja viscosidad en el movimiento. Aquí cabe mencionar por ejemplo los polisacáridos o, en su caso, los minerales de capas orgánicos, como la goma xantano[®] (Kelzan[®] de la firma Kelco), rhodopol[®] 23 (Rhône Poulenc) o Veegum[®] (firma R.T. Vanderbilt) o Attaclay[®] (firma Engelhardt), prefiriéndose aplicar la goma xantano[®].

Como agentes antiespumantes apropiados para las dispersiones conformes a la invención, entran en cuenta por ejemplo las emulsiones de silicona (como por ejemplo Silikon[®] SER, firma Wacker, o Rhodorsit[®] de la firma Rhodia), alcoholes de cadena larga, ácidos grasos, compuestos fluoroorgánicos o mezclas de éstos.

A los efectos de dar estabilidad a las composiciones conformes a la invención, se les pueden añadir bactericidas contra la infestación por microorganismos. Bactericidas apropiados son por ejemplo Proxel[®] de la firma ICI, o Acticide[®] RS de la firma Thor Chemie, y Kathon[®] MK de la firma Rohm & Haas.

Son agentes apropiados de protección contra las heladas los polioles orgánicos, por ejemplo el etilenglicol, el propilenglicol o la glicerina. Estos se aplican habitualmente en cantidades no mayores del 10% en peso tomando como referencia el peso total de la composición de principios activos, a fin de no sobrepasar el contenido deseado de compuestos volátiles. En una forma de realización de la invención, la proporción de diversos compuestos orgánicos volátiles preferentemente no es mayor del 1% en peso, en particular no mayor del 1000 ppm.

Dado el caso, las composiciones de principios activos conformes a la invención pueden contener 1 a 5% en peso de tampones respecto a la cantidad total de la

1227
122

formulación preparada con el fin de regular el valor pH, dependiendo la cantidad y la especie del tampón que se aplique de las cualidades químicas del principio activo o de los principios activos. Son ejemplos de tampones las sales alcalinas de ácidos inorgánicos u orgánicos débiles, como por ejemplo el ácido fosfórico, el ácido bórico, el ácido acético, el ácido propiónico, el ácido cítrico, el ácido fumárico, el ácido tartárico, el ácido oxálico y el ácido succínico.

Objeto de la invención son asimismo composiciones sólidas de principios activos, que comprenden por lo menos una composición polimérica anfifílica tal como se la describe aquí y por lo menos un principio activo y/o compuesto eficaz, finamente distribuido en la composición polimérica, que presenta en el agua, a 25° C / 1013 milibares, una solubilidad inferior a los 10 g/l y que está seleccionado típicamente de entre los principios activos antedichos. Las composiciones sólidas de principios activos conformes a la invención pueden dispersarse en agua y dan entonces por resultado las composiciones acuosas de principios activos conformes a la invención. Sorprendentemente, las composiciones acuosas de principios activos obtenidas de esta manera se distinguen igualmente por una distribución muy fina de los principios activos en la fase acuosa continua, mientras que los tamaños de partículas anteriormente indicados se conservan y, en lo esencial, no son sobrepasados.

Las composiciones sólidas de principios activos contienen el principio activo y/o el compuesto eficaz y la composición polimérica anfifílica por lo común en una relación ponderal de 1:10 a 3:1 y en particular en el intervalo de 1:5 a 2:1.

Las composiciones sólidas de principios activos conformes a la invención se obtienen, por ejemplo, mediante secado de una composición de principio activo acuosa conforme a la invención, mediante disolución del principio activo en un caldo de fusión, o disolviendo el principio activo y la composición polimérica anfifílica en un disolvente y eliminando luego ese disolvente.

Se prefiere a aquellas composiciones sólidas de principio activo conformes a la invención que se obtienen por secado de composiciones acuosas de principios activos. Se trata aquí de materiales sólidas que normalmente se dan en forma de partículas. Según el procedimiento de secado que se aplique, se obtendrán por ejemplo polvos o granulados.

Al efecto de lograr el secado, se eliminan los componentes volátiles, es decir el agua y eventuales disolventes o bases volátiles, siguiendo métodos usuales. Cabe mencionar en particular los métodos de secado convectivos, tales como el secado por pulverización, el secado por lecho fluidizado, el secado por suspensión en aire

28
128

caliente, el secado en molino, el desecador continuo y formas mixtas de estos métodos, mediante procedimientos de secado por puesta en contacto, el secado en cilindros, el secado en cámaras, el secado en capa fina, secado por paletas o en tambor, secado por congelación y secado por radiación. Esos procedimientos son corrientes para el entendido en la materia, por ejemplo de C. M. van't Land, "*Industrial Drying Equipment*", Marcel Decker, Inc. 1991; O. Krischer, W. Kast, K. Kröll, "*Trockungstechnik*", tomo 1 a 3, Springer-Verlag 1978, 1959 y 1989; K. Masters, "*Spraydrying Handbook*" Longman Scientific and Technical; H. Uhlmann / Lothar Mörl, "*Wirbelschicht / Sprühgranulat*", Springer-Verlag 2000. El secado de las composiciones acuosas de principio activo se lleva a cabo preferentemente a temperaturas inferiores a la temperatura de transición vítrea del polímero y en particular dentro del intervalo de -20°C a 100°C .

Según la especie del principio activo o compuesto eficaz obtenido, las composiciones conformes a la invención de principios activos o compuestos eficaces pueden aplicarse en formulaciones convencionales en sí comparables del principio activo compuesto eficaz en cuestión. Por ejemplo, se pueden aplicar composiciones de principios activos que contengan por lo menos un principio activo insecticida, acaricida o nematocida al efecto de combatir insectos, ácaros o nematodos perjudiciales. Cuando las composiciones de principios activos conformes a la invención contienen por lo menos un principio activo fungicida, puede aplicárselas para combatir hongos nocivos. Cuando las composiciones de principios activos conformes a la invención contienen un agente herbicida, puede aplicárselas para combatir malezas y otras malas hierbas similares.

Según la especie del principio activo, las composiciones conformes a la invención son aplicadas en particular para proteger plantas contra una infestación por organismos nocivos como insectos, ácaros, nematodos, o bien contra una infestación por hongos fitopatógenos, o bien para el tratamiento de simientes o la protección de materiales, por ejemplo para proteger materiales de lignocelulosa como la madera, contra una infestación por acción de insectos perjudiciales, tales como coleópteros, termitas y hormigas que destruyen la madera, o contra una infestación por acción de hongos que descoloran o destruyen la madera.

Va de suyo que las composiciones conformes a la invención pueden aplicarse también en el campo de la cosmética o en medicina, o para usos técnicos.

Seguidamente, la invención será explicada con más detalle con el auxilio de los siguientes ejemplos:

129
129

I. *Preparación de la composición polimérica:*

I.1 Ejemplo de preparación 1

a) Se procedió a disolver en 4573 g de tetrahydrofurano: 4000 gramos de un óxido de polietileno terminado en metilo (peso molecular medio: 2000 daltonios; número KOH: 33 mg/g de sustancia sólida) y 573 gramos de un biuret, adquirible en el comercio, del hexametilendiisocianato (contenido NCO del 22%, viscosidad a 23° C: 4,0 Pa.s); la solución fue calentada hasta alcanzarse los 60° C. A esto se le añadió 0,08 g de dilaurato de estaño dibutílico y se agitó la mezcla de reacción manteniendo la temperatura hasta que el contenido de NCO de la mezcla hubo bajado a 0,46%.

b) Se calentaron a reflujo 1500 gramos de tetrahydrofurano. En el curso de dos horas se le hicieron afluir simultáneamente los añadidos 1-a, compuesto de 1400,1 gramos de 2-(dimetilaminoetil)metacrilato, 850,6 g de metacrilato de metilo y 632,3 gramos de n-butylmetacrilato, así como el añadido 1.b, compuesto de 1500 gramos de tetrahydrofurano (THF), 18,6 gramos de azobisisobutylnitrilo (AIBN) y 58,4 gramos de mercaptoetanol, y se mantuvo la mezcla a reflujo hasta que la cantidad de monómeros hubo bajado a menos del 3% en peso de la cantidad originalmente colocada (determinado por cromatografía gaseosa). A continuación, se le adicionaron 6859 de la mezcla de reacción de la etapa a y se la agitó a 65° C hasta que el contenido de NCO hubo bajado a 0%. Seguidamente, se la diluyó con 8573 gramos de tetrahydrofurano

c) En cuanto a la solución polimérica del paso b. Seguidamente se le añadió, en el curso de 30 minutos, 15 kilogramos a agua y se separó por destilación el tetrahydrofurano, bajo presión reducida. De ese modo se obtuvo una dispersión acuosa al 30% en peso de la composición polimérica con un tamaño medio de partículas de 244 nm (determinado por dispersión dinámica de la luz a pH = 7).

I.2 Ejemplo de preparación 2:

a) Se calentaron a reflujo 1500 gramos de tetrahydrofurano. En el curso de dos horas se le adicionaron al mismo tiempo el añadido 1-a, consistente en 1112 gramos de 2-vinilpiridina, 1059,1 gramos de metacrilato de metilo y 751,9 gramos de metacrilato de n-butilo, así como el añadido 1-b, consistente en 1500 gramos de tetrahydrofurano (THF), 18,59 gramos de azobisisobutylnitrilo (AIBN) y 58,42 gramos de mercaptoetanol y se mantuvo la mezcla a reflujo por el tiempo necesario hasta que la cantidad de monómeros hubo bajado a menos

del 3% de la cantidad originalmente colocada (determinado por cromatografía gaseosa). Luego se añadieron 6859 de la mezcla de reacción del Ejemplo 1, etapa a, y se la agitó a 65° C por el tiempo necesario hasta que el contenido de NCO hubo bajado a 0%. Seguidamente, se procedió a diluirla con 8573 gramos de tetrahidrofurano.

b) A la solución polimérica así obtenida se le añadieron en el curso de 30 minutos 15 kilogramos de agua y se procedió a separar por destilación el tetrahidrofurano, a presión reducida. De ese modo se obtuvo una dispersión acuosa al 30% en peso de la composición polimérica, con un tamaño medio de partículas de 196 nm (determinado por dispersión dinámica de la luz a pH = 7).

I.3 Ejemplo de preparación 3:

a) Fueron calentados a reflujo 1444 gramos de tetrahidrofurano. En el curso de dos horas se le hicieron afluir simultáneamente los añadidos 1-a, compuesto de 1631,6 gramos de metacrilato de 3-(N,N-dimetilamin)propilo (DMPMA), 719,8 gramos de metacrilato de metilo y 460,7 gramos de 2-fenoxietilacrilato (POEA), así como el añadido 1.b, compuesto de 1444 gramos de tetrahidrofurano (THF), 18,57 gramos de azobisisobutílnitrilo (AIBN) y 58,36 gramos de mercaptoetanol, y se calentó seguidamente la mezcla a reflujo hasta que la cantidad de monómeros hubo bajado al 3% en peso de la cantidad originalmente colocada (determinado por cromatografía gaseosa). A continuación, se le adicionaron 6859 gramos de la mezcla de reacción del Ejemplo 1, etapa a, y luego se calentó lo reunido hasta los 65° C por el tiempo necesario hasta que el contenido de isocianato hubo bajado al 0%. Finalmente, se diluyó la mezcla de reacción con 7760 gramos de tetrahidrofurano.

A la solución polimérica así obtenida se le adicionaron, en el curso de 30 minutos, 15 kilogramos de agua y luego el tetrahidrofurano fue separado por destilación a presión reducida. De esa manera se obtuvo una dispersión acuosa al 30% en peso de la composición polimérica, siendo el tamaño medio de las partículas de <20 nm (determinado por dispersión dinámica de la luz a pH = 7).

II. *Producción de preparaciones acuosas de principios activos conformes con la invención*

II. 1 Analítica:

Las viscosidades aquí indicadas fueron determinadas en un viscosímetro rotativo de acuerdo con DIN 53019-2.

131
131

La determinación del diámetro medio de las partículas se efectuó según el método de la dispersión estática de la luz en una muestra diluida de la formulación acuosa del principio activo a 20° C.

Al efecto de verificar la estabilidad en almacenamiento, las composiciones acuosas del principio activo fueron almacenadas durante dos semanas a 54° C y durante dos semanas a 5° C. Además, las composiciones del principio activo fueron congeladas y descongeladas. Habrá estabilidad de almacenamiento cuando en esas condiciones no se llega a observar ni sedimentación ni flotación.

II. 2 Normas generales de preparación:

1. Método de solubilización (principios activos líquidos y masas fundidas del principio activo):

Se procede a introducir con agitación 10 gramos de principio activo en 90 gramos de una dispersión acuosa de una composición polimérica, que contiene 30 gramos de polímero, a una temperatura a la que el principio activo está presente como masa fundida de baja viscosidad (a modo de ejemplo, de 60 a 80° C). Según la viscosidad que tengan la solución polimérica y la masa fundida del principio activo, la introducción por agitación se hará utilizando un agitador magnético o un Ultraturrax. El tiempo necesario para llegar al equilibrio de solubilización depende de la composición polimérica y del principio activo y puede durar pocos segundos pero también algunas horas. El equilibrio de solubilización se habrá logrado cuando el principio activo haya quedado distribuido homogéneamente en la mezcla y cuando pese a aplicarse todavía más energía no se observe ya ninguna modificación en el tamaño de las partículas.

2. Método de inversión de fases:

Se mezclan 13,33 gramos de una solución al 15% del principio activo, líquido o sólido, con 20 gramos de la solución polimérica al 30% en tetrahidrofurano. Luego se le añade agua, agitando la solución, y seguidamente se elimina por destilación el disolvente orgánico. Se le añade tanta agua que la formulación acuosa resultante tenga 10% en peso de principio activo y 30% en peso de polímero.

3. Método de la solución sólida:

Se disuelven 0, g de la composición polimérica (contenido de polímero >

132
132

95% en peso) y 0,1 g del principio activo en aproximadamente 20 ml de un disolvente orgánico (preferentemente tetrahidrofurano, dimetilformamida). Seguidamente, el disolvente es eliminado por completo (por ejemplo, con un vaporizador rotativo) de modo que quede como remanente una solución sólida compuesta de principio activo hidrófobo y de composición polimérica. Se le añade una solución acuosa tamponada (100 ml, pH 6,8) y se agita la mezcla durante 24 horas. Una vez filtrada, la mezcla es analizada mediante HPLC (detector UV) y se determina la concentración del principio activo.

4. Precipitación por tobera:

Se unen mezclándolas, una dispersión polimérica acuosa al 30% y una solución al 40% de principio activo / tetrahidrofurano por medio de dos bombas en un dispositivo mezclador a través de una tobera mezcladora. El rendimiento de la dispersión polimérica es de 12 kg/h, el rendimiento de la solución de tetrahidrofurano es de 3 kg/h, de modo que el rendimiento total es de 15 kg/h. El dispositivo mezclador es comparable al aparato descrito en el "Handbook of Industrial Crystallization" (A. S. Myerson, 1993 Butterworth-Heinemann, pág. 139, ISBN 0-7506-9155-7). Se obtuvo una suspensión lechosa de color amarillo claro con 8% de principio activo y 24% de polímero. Seguidamente, el tetrahidrofurano y una parte del agua fueron eliminados por destilación, de modo que se generara una formulación acuosa de nanopartículas con 10% de principio activo y 30% de polímero.

II.3 Ejemplo de formulación 1: Solubilización de piraclostrobina con composición polimérica tomada del Ejemplo de preparación 1-b, según el método de inversión de fases (norma general 2)

Se mezclaron 13,33 gramos de una solución al 15% de piraclostrobina en tetrahidrofurano con 20 gramos de una solución polimérica en tetrahidrofurano (al 30%) del Ejemplo 2. Luego se le añadió agua, mientras se agitaba la solución, y se eliminó el tetrahidrofurano bajo presión reducida. Se graduó la cantidad de agua de tal modo que la formulación acuosa resultante tuviese 10% en peso de principio activo y 30% en peso de composición polimérica.

La composición de principio activo obtenida era homogénea, casi transparente a la vista, y era diluible con agua (tanto con agua totalmente desalada y agua 10° dH), sin que se sedimentara o cristalizara el principio activo.

133
133

De manera análoga pueden formularse también los otros principios activos indicados en la Tabla 1.

Tabla 1

Principio activo	Solubilidad en agua destilada [mg/l]
Epoxiconazol	6,63
Boscalida	4,6
Piraclostrobina	2,4
Metconazol	15
Alfa-cipermetrina	0,01

- II.4

Ejemplo de formulación 2: Redispersión de una formulación sólida de un principio activo tomada del Ejemplo de formulación 1.

Una formulación líquida acuosa al 40% con piraclostrobina (Ejemplo de formulación 2) fue secada por congelación. La formulación sólida obtenida es estable durante meses (no se reconocen ópticamente cristales del principio activo) y podía diluirse con agua (tanto con agua totalmente desalada y agua 10° dH), sin que se produjese una sedimentación o una cristalización del principio activo.
- II.5

Ejemplo de formulación 3: Solubilización de piraclostrobina con composición polimérica tomada del Ejemplo de preparación 1b según el método de la solución sólida (norma general 3).

Se formuló piraclostrobina según el método de la solución sólida con composición polimérica tomada del Ejemplo de preparación 1b. La formulación sólida obtenida es estable por lo menos durante meses varios (no se reconocen ópticamente cristales del principio activo) y podía diluirse con agua (tanto con agua totalmente desalada y agua 10° dH), sin que se produjese una sedimentación o una cristalización del principio activo.
- II.6

Ejemplo de formulación 4: Solubilización de piraclostrobina con composición polimérica tomada del Ejemplo de preparación 1b, según el método de solubilización (norma general 1)

La composición de principio activo obtenida era homogénea, casi transparente a la vista, estable a la sedimentación durante por lo menos varios meses y era diluible con agua (tanto con agua totalmente desalada y agua 10° dH), sin que se sedimentara o cristalizara el principio activo.
- II.7

Ejemplo de formulación 5: Solubilización de metconazol con composición polimérica del Ejemplo de preparación 2b según el método de inversión de fases (norma general 2).

Se mezclaron 13,33 gramos de una solución al 15% de metconazol en tetrahydrofurano con 20 gramos de una solución polimérica al 30% de tetrahydrofurano tomada del Ejemplo 1b. Se le adicionó agua, agitando la mezcla, y se eliminó el tetrahydrofurano a presión reducida. La cantidad de agua estaba elegida de tal modo que la formulación acuosa resultante contenía 10% en peso de principio activo y 30% en peso de la composición polimérica. La composición de principio activo obtenida era homogénea, casi transparente a la vista, estable a la sedimentación durante por lo menos varios meses y era diluible con agua (tanto con agua totalmente desalada y agua 10° dH), sin que el principio activo se sedimentara o cristalizara.

De manera análoga pueden formularse también los otros principios activos indicados en la Tabla 1.

- II.8 Ejemplo de formulación 6: Redispersión de una formulación sólida, preparada a base del Ejemplo de formulación 5.

Una formulación líquida al 40% con piraclostrobina (Ejemplo de formulación 5) fue secada por congelación. La formulación sólida obtenida resulta estable a lo largo de meses y pudo diluirse con agua (tanto con agua totalmente desalada y con agua 10° dH), sin que se sedimentara o cristalizara el principio activo.

- II.9 Ejemplo de formulación 7: Solubilización de piraclostrobina con composición polimérica del Ejemplo de preparación 2b según el método de la solución sólida (norma general 3)

La piraclostrobina fue solubilizada según el método de la solución sólida con la composición polimérica tomada del Ejemplo de preparación 2b. La solución sólida resultante es estable por lo menos durante varios meses (no se reconocen ópticamente cristales de principio activo) y era diluible con agua (tanto con agua totalmente desalada como con agua 10° dH), sin que se sedimentara o cristalizara el principio activo.

- II.10 Ejemplo de formulación 8: Solubilización de piraclostrobina con composición polimérica tomada del Ejemplo de preparación 2b, según el método de solubilización (norma general 1)

La composición de principio activo obtenida era homogénea, casi transparente a la vista, estable a la sedimentación durante por lo menos varios meses y era diluible con agua (tanto con agua totalmente desalada y agua 10° dH), sin que el principio activo se sedimentara o cristalizara.

- II.11 Ejemplo de formulación 9: Solubilización de metcozanol con composición

135
135

polimérica tomada del Ejemplo de preparación 2b, según el método de inversión de fases (norma general 2)

Se mezclaron 13,33 gramos de una solución al 15% de metconazol en tetrahidrofurano con 20 gramos de una solución polimérica al 30% en tetrahidrofurano tomada del Ejemplo 1-b y un tensioactivo no iónico (ver Tabla 3). Se le adicionó agua, agitando la mezcla, y se eliminó el tetrahidrofurano a presión reducida. La cantidad de agua estaba elegida de tal modo que la formulación acuosa resultante contenía 10% en peso de principio activo y 30% en peso de la composición polimérica.

Tabla 3: Formulaciones de principio activo contenidas en un compuesto de bajo peso molecular

Formulación	Tensioactivo	Cantidad de tensioactivo [g]
9a	A	1 g
9b	A	6 g
9c	B	1 g
9d	B	6 g

A: isotridecanol etoxilado con un grado de etoxilación 8

B: alcanol-C₉-C₁₁ etoxilado con un grado de etoxilación 3

La composición de principio activo obtenida era homogénea, casi transparente a la vista, estable a la sedimentación durante por lo menos varios meses y era diluible con agua (tanto con agua totalmente desalada y agua 10° dH), sin que el principio activo se sedimentara o cristalizara.

III. Ensayo de aplicación técnica

III.1 Comprobación de la eficacia fungicida

La composición acuosa de principio activo del Ejemplo de formulación 5 (metconazol) fue comparada con una formulación comercial del mismo principio activo metconazol en cuanto a su eficacia contra la acción del royo pardo (*Puccinia recondita*) en plantas de trigo cultivadas en invernáculo conforme a la siguiente norma :

Eficacia curativa contra el royo pardo de trigo causado por *Puccinia recondita*

El principio activo metconazol fue preparado como solución madre con una concentración de 64 ppm de principio activo, y luego diluido con agua hasta alcanzar la concentración de principio activo que se indica *infra* (Tabla 4)

A hojas de plantas de trigo nacidas de semilla y cultivadas en maceta de la variedad "Kanzler (canciller)" se les inoculó una suspensión de esporos del

136
136

royo pardo (*Puccinia recondita*). A continuación, las macetas fueron colocadas durante 24 horas en una cámara con alto grado de humedad de ambiente (90 a 95%) y a temperatura de 20 a 22° C. En ese tiempo germinaron los esporos y los vasos de los gérmenes penetraron en el tejido de las hojas. A las plantas infestadas se las roció al día siguiente con una suspensión acuosa que contenía la concentración de principio activo indicada *infra*, hasta que gotearan. La suspensión fue preparada tal como se lo describe *supra*. Una vez secado el pulverizado, las plantas de ensayo fueron cultivadas en el invernáculo a temperaturas de entre 20 y 22° C y 65 a 70% de humedad relativa durante 7 días. Luego se comprobó el grado de desarrollo del royo en las hojas.

Los resultados del examen biológico están resumidos en la Tabla 4. Los resultados muestran que el principio activo estabilizado en las partículas poliméricas presenta una acción fungicida al nivel de los productos comerciales.

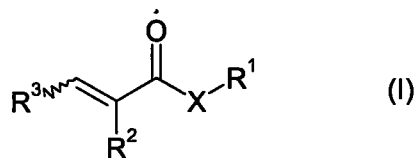
Tabla 4:

	Infestación [%]	Infestación [%]	Infestación [%]	Infestación [%]
Cantidad aplicada [ppm]	Ejemplo de formulación 5	Ejemplo de formulación 9c	Ejemplo de formulación 9d	Formulación convencional ¹⁾
64	0	0	0	0
32	0	0	0	0
16	6	6	0	10
8	15	37	14	35
4	77	63	63	70

- 1) Composición de la formulación convencional:
- 200 g/l de metconazol
 - 70 g/l de agente de protección contra heladas
 - 30 g/l de agente de dispersión no iónico
 - 20 g/l de agente de dispersión aniónico
 - 2 g/l de espesante
 - 2 g/l de biocida
 - en 1 litro de formulación acuosa

REIVINDICACIONES

1. Composición polimérica caracterizada porque se obtiene transformando
 - a) por lo menos un polímero P1, que porta grupos funcionales R1, reactivos frente a grupos isocianato, y está sintetizado a partir de monómeros M1 etilénicamente insaturados, comprendiendo los monómeros M1, tomando como referencia la cantidad total de monómeros M1, más del 20% en peso de monómeros M1a que presentan por lo menos un grupo funcional FG, seleccionado de entre grupos amino terciarios, grupos imino, grupos carboxiamida, grupos nitrilo, grupos lactama, grupos ceto, grupos aldehído, grupos urea, grupos poliéter, grupos carboxilo, grupos sulfonilo, grupos hidroxisulfonilo y grupos sulfonamida;
 - b) por lo menos un éter polialquilénico-C₂-C₄ P2, que porta grupos funcionales R2, reactivos frente a grupos isocianato;
 - c) con por lo menos un compuesto V que contiene grupos isocianato, y que, frente a los grupos isocianato, presenta una funcionalidad de por lo menos 1,5.
2. Composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque el polímero P1 posee, respecto a los grupos funcionales R1, una funcionalidad F1 dentro de un intervalo de 0,3 a 3.
3. Composición polimérica de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada porque el polímero P1 comprende:
 - a1) > 20 a 90% en peso, tomando como referencia la cantidad total de los monómeros M1, de monómeros M1a monoetilénicamente insaturados;
 - a2) 10 a < 80% en peso, tomando como referencia la cantidad total de los monómeros M1, de monómeros M1b, cuya solubilidad en agua a 25° C es de menos de 30 g/l, y que son distintos de los monómeros M1a; y
 - a3) 0 a 20% en peso, tomando como referencia la cantidad total de los monómeros M1, de monómeros M1c etilénicamente insaturados, que son distintos de los monómeros M1a y M1b.
4. Composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizada porque los monómeros M1b están seleccionados de entre los monómeros de fórmula general I



en la que

X representa oxígeno o un grupo N-R⁴

R¹ representa alquilo-C₁-C₂₀, cicloalquilo-C₅-C₁₀, fenilo, fenilalquilo-C₁-C₄, o fenoxialquilo-C₁-C₄,

R² significa hidrógeno o alquilo-C₁-C₄,

R³ significa hidrógeno o alquilo-C₁-C₄; y

R⁴ significa hidrógeno o alquilo-C₁-C₄.

5. Composición polimérica de acuerdo con las reivindicaciones 3 ó 4, **caracterizada** porque los monómeros M1a están seleccionados de entre

- **amidas** y alquilo-C₁-C₄-alquilamidas de ácidos monocarboxílicos-C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados;
- nitrilos monoetilénicamente insaturados;
- N-vinilamidas de ácidos carboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos;
- N-vinillactamas con 5 a 7 átomos de anillo;
- compuestos heteroaromáticos nitrogenados sustituidos por vinilo;
- monómeros monoetilénicamente insaturados, portadores de grupos urea;
- monómeros monoetilénicamente insaturados que presentan grupos aldehído o ceto; y
- monómeros monoetilénicamente insaturados con un grupo amino primario, secundario o terciario.

6. Composición polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque el polímero P1 presenta un peso molecular medio dentro de un intervalo de 500 a 20.000 daltonios.

7. Composición polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque el éter polialquilénico-C₂-C₄ **P2** está sintetizado en por lo menos el 70% en peso, a partir de grupos de óxido de etileno.

8. Composición polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque el éter polialquilénico-C₂-C₄ P2 posee, respecto a los grupos funcionales R2, una funcionalidad F2 dentro de un intervalo de 0,5 a 3,0.

9. Composición polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque el éter polialquilénico-C₂-C₄ **P2** presenta un peso molecular medio dentro de un intervalo de 500 a 20.000 daltonios.

10. Composición polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque el polímero P1 y el éter polialquilénico-C₂-C₄ **P2** se aplican en una relación ponderal P1:P2 dentro de un intervalo de 1:10 a 10:1.

139
139

11. Procedimiento para la preparación de una composición polimérica anfífila de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque comprende la transformación de
- i) por lo menos un polímero P1, y
 - ii) por lo menos un éter polialquilénico-C₂-C₄ P2 con
 - iii) por lo menos un compuesto V, que contiene grupos isocianato, el cual, respecto a los grupos isocianato, presenta una funcionalidad de por lo menos 1,5.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado** porque el polímero P1 y el éter polialquilénico-C₂-C₄ P2 se hacen reaccionar sucesivamente con el compuesto V.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado** porque se hacen reaccionar el polímero P1 y el éter polialquilénico-C₂-C₄ P2 con el compuesto V en un solo paso.
14. **Uso** de una composición polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones de 1 a 10, con el fin de estabilizar en un medio acuoso principios activos y/o compuestos eficaces que en agua a 25° C / 1013 milibares presentan una solubilidad menor de 10 g/l.
15. **Uso** de una composición polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones de 1 a 10, con el fin de preparar formulaciones de principios activos y/o compuestos eficaces que en agua a 25° C / 1013 milibares presentan una solubilidad menor de 10 g/l.
16. **Uso** de una composición polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones de 1 a 10, con el fin de preparar formulaciones acuosas de principios activos y/o compuestos eficaces que en agua a 25° C / 1013 milibares presentan una solubilidad menor de 10 g/l.
17. Composición de principios activos **caracterizada** porque comprende por lo menos un principio activo y/o un compuesto eficaz que en agua a 25° C / 1013 milibares presenta una solubilidad menor de 10 g/l, y por lo menos una composición polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10.
18. Composición acuosa de principios activos **caracterizada** porque comprende un medio acuoso como fase continua, por lo menos un principio activo y/o un compuesto eficaz, solubilizado o disperso en la fase continua, que en agua a 25° C / 1013 milibares presenta una solubilidad menor de 10 g/l, y por lo menos una composición polimérica anfífila de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10.

140
140

19. Composición de principios activos de acuerdo con la reivindicación 18, **caracterizada** porque los principios activos y compuestos eficaces contenidos en la fase continua forman agregados o partículas cuyo tamaño medio, determinado mediante dispersión dinámica de la luz, no supera un valor de 300 nm.
20. Composición de principios activos de acuerdo con las reivindicaciones 17 a 19, **caracterizada** porque contiene el principio activo y/o el compuesto eficaz y la composición polimérica en una relación ponderal de 1:10 a 3:1.
21. Composición de principios activos de acuerdo con una de las reivindicaciones 17 a 20, **caracterizada** por un contenido de compuestos orgánicos volátiles de menos del 10% en peso, tomando como referencia el peso total de la composición.
22. Procedimiento para la preparación de una composición de principios activos de acuerdo con una de las reivindicaciones de 17 a 21, **caracterizado** porque comprende la preparación de una mezcla homogénea no acuosa, que comprende la composición polimérica anfifílica y por lo menos un principio activo y/o compuesto eficaz.
23. Procedimiento para la preparación de una composición acuosa de principios activos de acuerdo con una de las reivindicaciones 18 a 20, **caracterizado** porque comprende:
- a) preparación de una mezcla homogénea no acuosa, compuesta por una composición polimérica anfifílica y un principio activo y/o compuesto eficaz, y
 - b) dispersión en agua de la mezcla así obtenida.
24. Procedimiento para la preparación de una composición acuosa de principios activos de acuerdo con una de las reivindicaciones 18 a 20, **caracterizado** porque comprende:
- a) preparación de una solución de principio activo y/o compuesto eficaz y eventualmente una composición polimérica anfifílica en un disolvente orgánico que presenta un punto de ebullición inferior al del agua y
 - b) mezcla de la solución del principio activo y/o compuesto eficaz con agua o con una solución acuosa del copolímero anfifílico y
 - c) eliminación del disolvente orgánico.
25. Procedimiento para la preparación de una composición acuosa de principios activos de acuerdo con una de las reivindicaciones 18 a 21, **caracterizado** porque comprende la introducción mediante procesamiento del principio activo y/o del compuesto eficaz en una solución acuosa de la composición polimérica anfifílica, a una temperatura que está por encima de la temperatura de fusión del principio activo.
26. Composición sólida de principios activos, **caracterizada** porque comprende por

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/001106

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G18/62 C08G18/28 C08G18/78

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 742 238 A (BASF MAGNETICS GMBH; EMTEC MAGNETICS GMBH) 13 November 1996 (1996-11-13) cited in the application example 3 page 2, line 3 - line 30 page 2, line 55 - page 3, line 20	1, 2, 7-9, 11, 12
A	EP 0 790 265 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD) 20 August 1997 (1997-08-20) page 8, line 25 - page 9, line 40; examples 1-3; tables 1, 3	1-28
A	WO 96/01054 A (JANSSEN PHARMACEUTICA N.V.; VALCKE, ALEX, RAYMOND, ALBERT; VAN DER FLAA) 18 January 1996 (1996-01-18) examples 1, 2, 6 page 6, line 29 - page 9, line 36	1-28

-/-

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 April 2006

Date of mailing of the international search report

28/04/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentkanal 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/001106

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0742238	A	13-11-1996	DE 19516784 A1 JP 8333435 A US 5756637 A	14-11-1996 17-12-1996 26-05-1998
EP 0790265	A	20-08-1997	JP 3583221 B2 JP 9221656 A US 5838863 A	04-11-2004 26-08-1997 17-11-1998
WO 9601054	A	18-01-1996	AU 2925595 A BR 9508130 A CZ 9603803 A3 FI 965293 A HU 76520 A2 JP 10504811 T NO 965585 A NZ 289418 A PL 318468 A1 RO 115490 B1 SK 169196 A3	25-01-1996 23-12-1997 11-06-1997 31-12-1996 29-09-1997 12-05-1998 24-02-1997 25-11-1998 23-06-1997 30-03-2000 10-09-1997
WO 02082900	A	24-10-2002	EP 1372385 A1 WO 02078674 A1	02-01-2004 10-10-2002

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 M/45210-PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Formblatt PCT/PEA/416	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP2006/001106	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 08.02.2006	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 09.02.2005
Internationale Patentklassifikation (IPC) oder nationale Klassifikation und IPC INV. C08G18/62		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT		
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 <u>5</u> Blätter einschließlich dieses Deckblatts. 3. Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; diese umfassen a. ☐ (an den Anmelder und das Internationale Büro gesandt) insgesamt 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 elektronischer 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 Berichts ☐ 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 2006-12-07	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 24.05.2007	
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Neugebauer, Ute Tel. +49 89 2399-6075 	

247
147

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/001106

Feld Nr. I Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Sprache** beruht der Bescheid auf

- ☒ der internationalen Anmeldung in der Sprache, in der sie eingereicht wurde.
- ☐ einer Übersetzung der internationalen Anmeldung 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 a) und 23.1 b))
 - ☐ Veröffentlichung der internationalen Anmeldung (nach Regel 12.4 a))
 - ☐ internationale vorläufige Prüfung (nach Regeln 55.2 a) und/oder 55.3 a))

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

1-54 in der ursprünglich eingereichten Fassung

Ansprüche, Nr.

1-28 in der ursprünglich eingereichten Fassung

- ☐ 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.

248
148

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

1. Feststellung

Neuheit (N) Ja: Ansprüche 3-6,10,12-28

Nein: Ansprüche 1,2,7-9,11

Erfinderische Tätigkeit (IS) Ja: Ansprüche 3-6,10,12-28

Nein: Ansprüche 1,2,7-9,11

Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) Ja: Ansprüche: 1-28

Nein: Ansprüche:

2. Unterlagen und Erklärungen (Regel 70.7):

siehe Beiblatt

Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

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

Zu Punkt V

**Begründete Feststellung hinsichtlich der Neuheit und der erfinderischen Tätigkeit;
Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

Es wird auf das folgende Dokument verwiesen:

D2: EP-A-0 790 265 A

1. Neuheit (Art. 33(2) PCT)/Erfinderische Tätigkeit (Art. 33(3) PCT)

Dokument D2 offenbart ein Polymer, das erhältlich ist durch Umsetzung von

- a) einem Polymer, das gegenüber Isocyanatgruppen reaktive funktionelle Gruppen trägt und aus Acrylsäure-Monomereinheiten und Bisacrylamid-Monomereinheiten (2-Acrylamid-2-Methyl-Propan-Sulfonsäure-Einheiten) besteht, also Carboxylgruppen und Carboxyamidgruppen als funktionelle Gruppen enthält;
 - b) einem Poly-C₂-C₃-alkylenether, hergestellt durch Addition von Propylen- und Ethylenoxid an Glycerin, der gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen trägt und
 - c) Toluylendiisocyanat als Isocyanatgruppen enthaltende Verbindung
- (D2: Polyurethanharz aus Vinylpolymer, bestehend aus Acrylsäure- und Acrylamideinheiten, Polyetherol mit PO- und EO-Einheiten (OH-Zahl = 34 bzw. 50) und TDI, siehe Synthesebeispiele 1 - 3, Beispiele 1-3 in Tabelle 2 und Seiten 7-9; Polyurethanharz entsteht durch aus Reaktion von Dispersion oder Hydrogel von wasserunlöslichem wasserabsorbierenden Harz (Polyvinylverbindung) in Polyol (Polyetherol) mit Polyisocyanat, siehe S. 2, Z. 31-37; Polyvinylverbindung, siehe S. 4, Z. 2-12; Polyoxyalkylenpolyol, OH-Zahl von 5 bis 280, siehe S. 3, Z. 55-58; Polyisocyanat, siehe S. 6, Z. 33-59).

Damit ist der Gegenstand der Ansprüche 1,2,7-9 und 11 durch D2 vorweggenommen, die Anmeldung erfüllt somit nicht das Erfordernis des Artikels 33(2) PCT.

Zu Punkt VIII

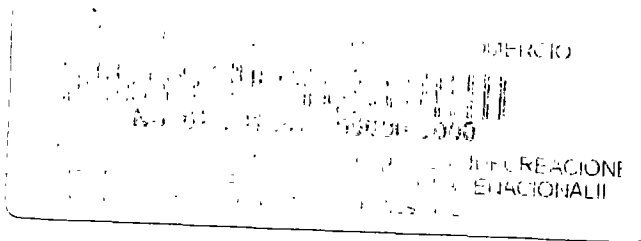
Begründete Feststellung hinsichtlich der Klarheit

1. Es besteht ein Widerspruch bezüglich des Poly-C2-C4-alkylenethers P2, "...der ... funktionelle Gruppen R2 trägt" (Komponente b) des vorliegenden Anspruchs 1), d.h. also

mehr als eine funktionelle Gruppe R2 aufweist, zwischen Anspruch 1 und der Beschreibung, "unter den Polymeren P2 sind insbesondere solche bevorzugt, die bezüglich der funktionellen Gruppen R2 eine Funktionalität F2 im Bereich von 0.5 bis 3 ... aufweisen." (siehe die Beschreibung, S. 19, Z. 6-9 und Herstellungsbeispiel 1; eingesetztes Methyl-terminiertes Polyethylenoxid (Funktionalität von 1)), sowie Formel (V), wenn R^a nicht Wasserstoff ist, was zu Unklarheit hinsichtlich des Schutzbereichs der Ansprüche führt.

2. Der Umfang des Gegenstand von Anspruch 28 ist bezüglich des Merkmals, das mit "insbesondere" beginnt, unklar (Art. 6 PCT).

187
51



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 07 - 61,646
FECHA : JULIO 31 DE 2007

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	63769915	31/07/2007	55,200,000.00

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

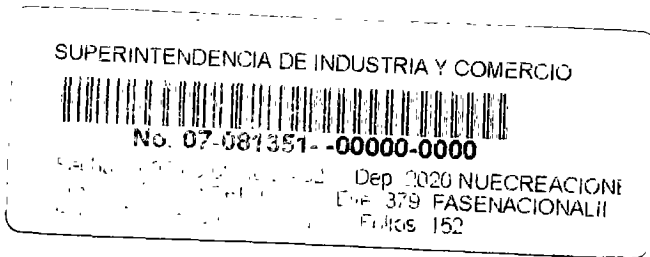
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN 482,000.00
TOTAL :			\$ 482,000.00

SON: CUATROCIENTOS OCHENTA Y DOS MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Colo 00361-841-170-0



**REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT**

PATENTE DE INVENCION

☒

MODELO DE UTILIDAD []

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente [☒]
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que 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 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 un Esquema de Trazado []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

Firma Responsable

Fecha Ago 08/07

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

153

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Folio 154

2020
Bogotá D.C.,

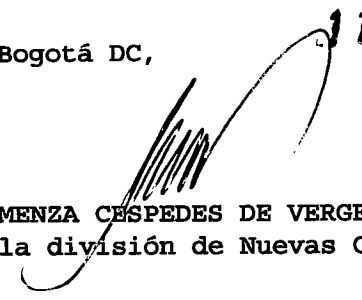
Doctor(a)
FERRERO EMILIO
Apoderado(a) y/o Representante de
BASF AKTIENGESELLSCHAFT

REFERENCIA	Radicación No.	7 81351
	Solicitud internacional	PCT/EP2006/001106
	Fecha inicio fase nacional	09/09/2007
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	416
	Oficio No.	3699
	Folios	1

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, el Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), el Reglamento y la Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial.

Cúmplase
Dado en Bogotá DC,

1 SET. 2007


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

adpall