

**Industria y Comercio**

SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-091981- -00000-0000

Fecha: 2007-09-06 16:20:17 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 106**FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL**

9/10/2007

SOLICITUD DE:

1

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

2

**SOLICITANTE
(71)**Nombre: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**
sociedad constituida y existente bajo las
leyes de Alemania.Dirección: 67056 Ludwigshafen,
AlemaniaDomicilio: 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@cavelier.com
Domicilio: Bogotá, Colombia.**IDENTIFICACIÓN**C.C. ☒ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual _____
Número 438.019 T.P 31.929

4

**INVENTOR (ES)
(72)**1. **Patrick AMRHEIN**
Am Bittelborn 15,
65239 Hochheim,
Alemania3. **Dirk HAENTZSCHEL**
Bildhauerstrasse 11,
33449 Langenberg,
Alemania5. **Holger SCHOPKE**
Bannholzweg 49,
69151 Neckargemünd,
Alemania2. **Gunnar KLEIST**
Maximilianstrasse 32,
76534 Baden-Baden,
Alemania4. **Joerg HABICHT**
Lupinienweg 14,
76547 Sinzheim,
Alemania

5

PCT (86)Solicitud Internacional No. PCT/EP2006/002143Fecha: 8 de marzo de 2006Publicación Internacional No. WO 2006/094792 A1Fecha: 14 de septiembre de 2006

6

Título (54)**COMPOSICION ACUOSA INSECTICIDA Y SU USO PARA LA PROTECCION
DE MATERIALES QUE CONTIENEN LIGNOCELULOSA**

7

Clasificación Internacional (51) A01N 025/004

8

PrioridadSI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

DE

(32) Fecha

9 de marzo de 2005

(31) Número de Solicitud

10 2005 010 874.1

9

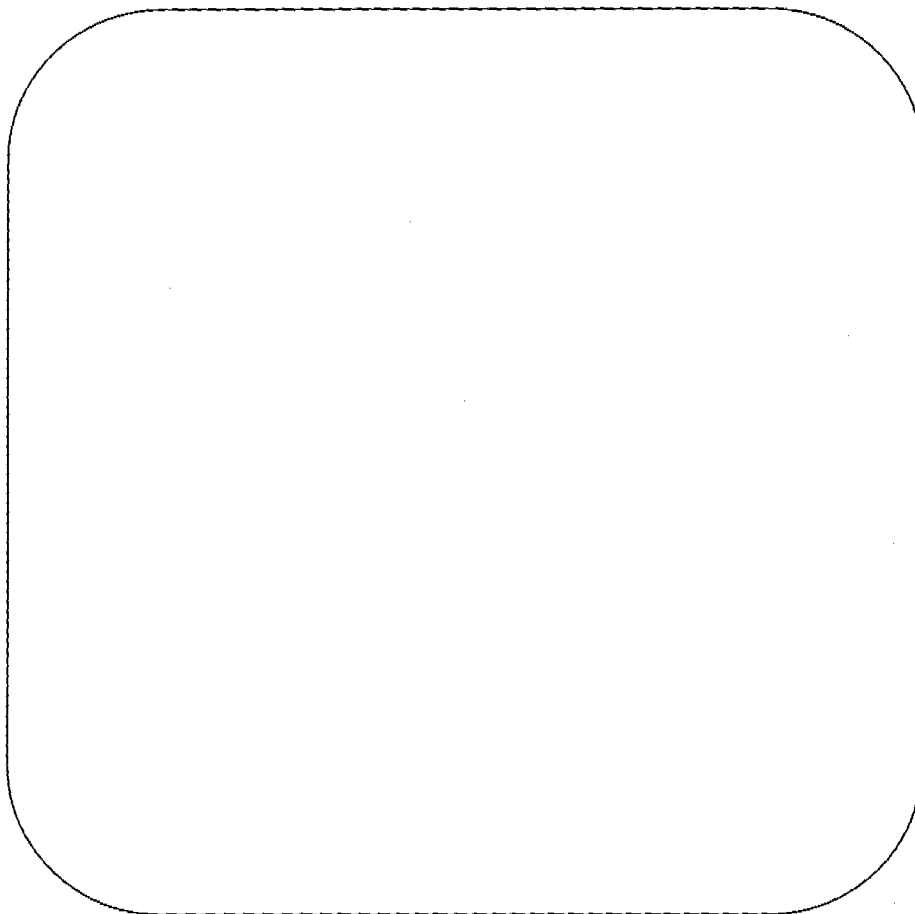
Comprobante de pago No.: 07-70, 812**Fecha: 3 de septiembre de 2007**

10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 482.000.00.
- ☐ 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

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

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° 72-33, 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, desistir, 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

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° 72-33, 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 denselben Regeln, wir verleihen den genannten Rechtsanwälte die Vollmacht und den Schutz meines (unserer) industriellen Eigentums zu erhalten, und gegen den unrechtmässigen Verstoß, wozu dessen Zweck ich (wir) oben bestimmten Bevollmächtigten ernenne (n), damit sie uns vor beliebigen Institutionen oder Personen, die die Rechtsprechung ausüben oder nicht, vor allem vor denen mit Verwaltungsstreitigem Verwaltungs-, und juristischen Charakter, in allen was sich auf folgende Angelegenheiten bezieht, zu vertreten: a) Erlangung von Patenten, Modellen und Zeichnungen; Registrierung von Warenzeichen, Defensive- und Servicezeichen; Aufhebung 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

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.

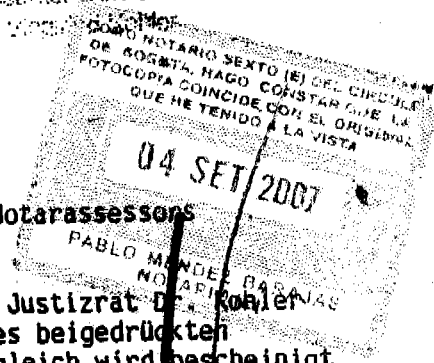
Aufgrund heutiger Einsichtnahme in das Handelsregister
beim Amtsgericht Ludwigshafen am Rhein HR B 3000 be-
scheine ich, daß die Herren Dr. Welzel und Dr. Richters
als Prokuristen gemeinschaftlich zur Vertretung und
Zeichnung der Firma BASF Aktiengesellschaft mit dem
Sitz in Ludwigshafen am Rhein berechtigt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

Ludwigshafen am Rhein, den 17. März 1989



[Handwritten signature]

Th. Walter
als amtlich bestellter Vertreter
des Notars Dr. Justizrat Dr. 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

[Handwritten signature]

(Franz Serfas)



Kostenvermerk: Gebühr 20.-- DM

LUZ ARRIAGA DE HERRERA
7004504
17.03.89





CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA

Nº - 0027

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

C E R T I F I C A:

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

COPIA NOTARIO SECTOR DEL CIRCULO
DE SOGOTA HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA DEL PODER PRECEDENTE
QUE HE TENIDO A LA VISTA
04 SEP 2007

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

Sum \$45.64 de Ley E. G. N. N.



Nº - 0027

Martha Nino de Guzmán
Cónsul General de Colombia

LEA LAS INSTRUCCIONES
QUE SE ENCONTRAN EN EL REVERSE

ESTE FORMULARIO
DEBE ESTAR LLENADO
CON ALGUN VALOR

881051599954

B C C 15
SIGUELA CORPORATIVA

16 013 01 000045 1

RECIBO DE IMPUESTOS

16 013 01 000045 1

① Administración de Impuestos de:		Código	② Teléfono
BOGOTA		0,3	2120100
③ Documento de Identificación (marque X)		④ Apellidos y Nombres o Razón Social de las partes (máximo 100 caracteres)	
C.C. y T.I. ☐ ☐	NIT. ☐ ☒ No. 860041367	CAVELIER ABOGADOS	
⑤		⑥ Apellidos y Nombres o Razón Social de las partes (máximo 100 caracteres)	
C.C. y T.I. ☐ ☒	NIT. ☐ ☐ No. 19' 301.629	FORERO ROCHA JAIME	
⑦ Dirección (de la persona o entidad identificada en la casilla 4)		Municipio	Departamento
Cra. 4a. No. 72-35		BOGOTA	CUNDINAMARCA
⑧ Relación (es) de la(s) parte(s) del documento(s), indicando número, fecha, valor y naturaleza de la transacción			
TIMBRE TRADUCCION OFICIAL No. 2056 DE ABRIL 26 DE 1989			
PAGO DERECHOS TRADUCCION DE UN PODER			
COLO 0361-52-218-8			
REVISADO SECCION DE NEGOCIOS GENERALES DE ASUNTOS CONSULARES DE RELACIONES EXTERIORES 04 SET 2007			

Responsable del pago

Nombre
C.C. No.

19301629

PAGO EN BANCOS
FORMA VALORES

VP
VS
IM
TP

CONTRIBUYENTE

DEM-31-V-00

1 037 750.00

El Presidente del Tribunal Regional

Fdo.: 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
Regulación No. 900 - Ministerio de Justicia

04 SET 2007

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA, HAY QUE FIRMAR QUE LA(S) ANTERIORES FIRMAS PUESTAS EN

LUZ Arriaga de Herber

05 AGO. 1999

SANTAFE DE BOGOTA

NOTARIA SEXTO
BLOMBENDEZ
BOGOTA

Se Encargado

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 SM/10 + 826911

quien exhibió la cédula de ciudadanía número 428.911
expedida en U/A 9094 y la tarjeta profesional
número 31.924 del Ministerio de Justicia, con
el presente documento dirigido a: D. D. MUÑOS CREACIONES
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 69mm

quien exhibió la cédula de ciudadanía número 2872724

expedida en 37 y la tarjeta profesional

número 932 del Ministerio de Justicia, con

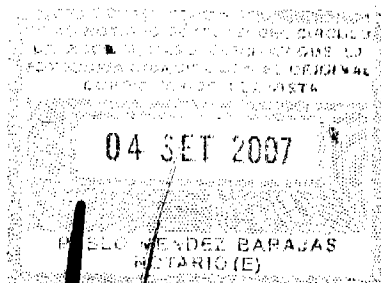
el presente documento dirigido a: División Nuevas Creaciones

y declaró que la firma que aparece en él es suya.

FIRMA AUTOGRAFA DEL DECLARANTE

Santafé de Bogotá, D. C. 01 OCT. 1993

AUTORIZO LA ANTERIOR



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. September 2006 (14.09.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/094792 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

A01N 25/04 (2006.01) A01N 43/36 (2006.01)
A01N 25/26 (2006.01) A01N 53/00 (2006.01)
A01N 25/28 (2006.01) B27K 5/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/002143

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. März 2006 (08.03.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 010 874.1 9. März 2005 (09.03.2005) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): AMRHEIN, Patrick
[DE/DE]; Am Bittelborn 15, 65239 Hochheim (DE).
KLEIST, Gunnar [DE/DE]; Maximilianstr. 32, 76534
Baden-Baden (DE). HAENTZSCH, Dirk [DE/DE];
Bildhauerstrasse 11, 33449 Langenberg (DE). HABICHT,
Joerg [DE/DE]; Lupinenweg 14, 76547 Sinzheim (DE).
SCHÖPKE, Holger [DE/DE]; Bannholzweg 49, 69151
Neckargemünd (DE).

(74) Anwalt: REITSTÖTTER, KINZEBACH & PARTNER
(GBR); Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).

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

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

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

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

(54) Title: AQUEOUS INSECTICIDAL COMPOSITIONS AND THE USE THEREOF FOR PROTECTING LIGNOCEL-
LOSE-CONTAINING MATERIALS

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE INSEKTIZID-ZUSAMMENSETZUNG UND DEREN VERWENDUNG ZUM SCHUTZ LIG-
NOCELLULOSEHALTIGER MATERIALIEN

(57) Abstract: The invention relates to aqueous insecticidal compositions embodied in the form of an aqueous polymer fine par-
ticle dispersion containing at least one type of organic insecticidal active substance whose water solubility is equal to or less than
5 g/l at 25 °C/1013 mbar and a polymer particle average size, determined by dynamic light scattering, is equal to or less than 300
nm, wherein the polymer particles containing at least one insecticidal active substance exhibit a cationic surface charge and the
aqueous dispersion of active substance containing polymer particles is obtained by radical aqueous emulsion polymerisation of an
ethylenically unsaturated monomer composition M, in which said ethylenically unsaturated monomer M contains at least one type
of insecticidal active substance in a dissolved form. The use of the inventive aqueous insecticidal compositions for protecting lig-
nocellulose-containing materials, in particular wood, against infest pest attacks is also disclosed.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige Insektizid-Zusammensetzungen in Form einer wässrigen
Dispersion feinteiliger, wenigstens einen insektiziden organischen Wirkstoff mit einer Wasserlöslichkeit von nicht mehr als 5 g/l
bei 25 °C/1013 mbar enthaltender Polymerpartikel mit einer mittleren Teilchengröße, bestimmt durch dynamische Lichtstreuung,
von nicht mehr als 300 nm, wobei die den wenigstens einen insektiziden Wirkstoff enthaltenden Polymerpartikel eine kationische
Oberflächenladung aufweisen und die wässrige Dispersion der wirkstoffhaltigen Polymerpartikel erhältlich ist durch radikalische
wässrige Emulsionspolymerisation einer Monomierzusammensetzung ethylenisch ungesättigter Monomere M, worin die ethylenisch
ungesättigten Monomere M den wenigstens einen insektiziden Wirkstoff in gelöster Form enthalten. Die Erfindung betrifft auch die
Verwendung derartiger wässriger Insektizid-Zusammensetzungen zum Schutz lignocellulosehaltiger Materialien, insbesondere Holz,
vor einem Befall mit Schadinsekten.

WO 2006/094792 A1

Wässrige Insektizid-Zusammensetzung und deren Verwendung zum Schutz lignocellulosehaltiger Materialien

- Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige Insektizid-Zusammensetzungen in Form
- 5 einer wässrigen Dispersion feinteiliger, wenigstens einen insektiziden organischen Wirkstoff mit einer Wasserlöslichkeit von nicht mehr als 5 g/l bei 25 °C/1013 mbar enthaltender Polymerpartikel und die Verwendung derartiger wässriger Insektizid-Zusammensetzungen zum Schutz lignocellulosehaltiger Materialien, insbesondere Holz, vor einem Befall mit Schadinsekten.
- 10 Bei Werkstoffen auf Basis lignocellulosehaltiger Materialien, insbesondere auf Basis von Holz, besteht bekanntermaßen die Gefahr eines Befalls mit Schadinsekten, beispielsweise holzerstörenden Käfern, Ameisen und/oder Termiten. Da ein Befall zu einer Beschädigung und im Extremfall zu einer vollständigen Zerstörung des Werk-
- 15 stoffs führen kann, werden umfangreiche Anstrengungen zum Schutz derartiger Werkstoffe vor einem Befall unternommen.
- Klassische Holzschutzmittel auf Basis von Teerölen, wie Carbolineum, sind auf Grund ihres Eigengeruchs und ihrer potenziellen Karzinogenität wenig attraktiv. Daher setzt
- 20 man zu diesem Zweck heute definierte organische Wirkstoffe ein. Da es sich bei diesen Wirkstoffen üblicherweise um in Wasser unlösliche Substanzen handelt, werden diese in der Regel als Lösungen in organischen Lösungsmitteln formuliert (siehe Ullmann's Encyclopedia of E.H. Pommer, "Wood, Preservation" Kapitel 2, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. on CD-ROM, Wiley-VCH Weinheim
- 25 1997). Der Einsatz von Lösungsmitteln ist jedoch mit zusätzlichen Kosten verbunden und zudem aus arbeitshygienischen Gründen sowie aus Gründen des Umweltschutzes nicht erwünscht. Zudem besteht die Gefahr, dass die Wirkstoffe unter Witterungseinflüssen ausgewaschen werden (Leaching), so dass die Witterungsbeständigkeit derartiger Insektizid-Ausrüstungen häufig nicht zufriedenstellend ist.
- 30 Aus der US 3,400,093 sind wässrige, insektizid-haltige Polymerdispersionen bekannt, die durch Emulsionspolymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere hergestellt werden, wobei die zur Polymerisation eingesetzten Monomere einen wasserunlöslichen insektiziden Wirkstoff gelöst enthalten. Die dort beschriebenen insektizid-haltigen
- 35 Polymerdispersionen werden zur Herstellung wasserbasierter Beschichtungsmittel wie Dispersionsfarben eingesetzt und sollen so eine insektizide Ausrüstung des Anstrichs gewährleisten. Für den Schutz von Holz sind diese Polymerdispersionen jedoch nicht geeignet.
- 40 Die ältere deutsche Patentanmeldung 102004020332.6 beschreibt wässrige Wirkstoffzusammensetzungen, enthaltend wenigstens einen fungiziden organischen Wirkstoff

14

mit einer Wasserlöslichkeit von nicht mehr als 5 g/l bei 25 °C/1013 mbar und ein feinteiliges Polymerisat mit einer mittleren Teilchengröße, bestimmt durch dynamische Lichtstreuung, von nicht mehr als 300 nm, wobei die Polymerteilchen des feinteiligen Polymerisats den Wirkstoff enthalten und wobei das Polymerisat überwiegend aus ethylenisch ungesättigten Monomeren mit einer Wasserlöslichkeit von nicht mehr als 30 g/l bei 25 °C aufgebaut ist. Diese Wirkstoffzusammensetzungen sind zum Schutz von Holz vor holzschädigenden Pilzen geeignet.

Die ältere deutsche Patentanmeldung 102004037850.9 beschreibt wässrige Wirkstoffzusammensetzungen, enthaltend wenigstens einen organischen Pflanzenschutz-Wirkstoff, z. B. einen Insektizid-, Fungizid-, Akarizid- oder Herbizid-Wirkstoff mit einer Wasserlöslichkeit von nicht mehr als 5 g/l bei 25 °C/1013 mbar und ein feinteiliges Polymerisat, wobei die Wirkstoffzusammensetzungen erhältlich sind durch ein mehrstufiges Emulsionspolymerisationsverfahren in einer wässrigen Suspension der festen Wirkstoffpartikel, wobei die Wirkstoffpartikel in der Suspension eine mittlere Teilchengröße, bestimmt durch dynamische Lichtstreuung, von nicht mehr als 1200 nm aufweisen. Auf diese Weise werden Polymer-Wirkstoffpartikel erhalten, in denen der teilchenförmige Wirkstoff von dem Emulsionspolymerisat umhüllt vorliegt.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zu Grunde, wässrige Zusammensetzungen von insektiziden Wirkstoffen mit geringer Wasserlöslichkeit, d.h. einer Löslichkeit in Wasser von weniger als 5 g/l, insbesondere weniger als 1g/l bei 25 °C/1013 mbar, bereitzustellen, die in vorteilhafter Weise für den Schutz lignocellulosehaltiger Materialien, insbesondere von Holz, vor Befall mit holzschädigenden Insekten geeignet sind. Die Zusammensetzungen sollten insbesondere nur geringe Mengen oder keine flüchtigen organischen Verbindungen wie organische Lösungsmittel enthalten. Zudem sollte der Wirkstoff aus den behandelten Materialien auch bei Einwirkung von Wasser nicht oder nicht in nennenswertem Umfang ausgewaschen werden. Ferner sollten die wässrigen Wirkstoffzusammensetzungen eine bessere Stabilität aufweisen als konventionelle Suspensionen oder Mikroemulsionen organischer Wirkstoffe.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass diese Aufgabe durch eine wässrige Wirkstoffzusammensetzung gelöst wird, in welcher der in Wasser nicht oder nur geringfügig lösliche, insektizide Wirkstoff in den Polymerteilchen eines feinteiligen, wasserunlöslichen Polymerisats vorliegt, dessen Polymerteilchen eine mittlere Teilchengröße, bestimmt durch dynamische Lichtstreuung, von nicht mehr als 500 nm und eine kationische Oberflächenladung aufweisen und die wässrige Dispersion der wirkstoffhaltigen Polymerpartikel erhältlich ist durch radikalische wässrige Emulsionspolymerisation einer Monomerzusammensetzung ethylenisch ungesättigter Monomere M, worin die ethylenisch ungesättigten Monomere M den wenigstens einen insektiziden Wirkstoff in gelöster Form enthalten.

15
15

- Die Erfindung betrifft somit eine Insektizid-Zusammensetzung in Form einer wässrigen Dispersion feinteiliger, wenigstens einen insektiziden organischen Wirkstoff mit einer Wasserlöslichkeit von nicht mehr als 5 g/l bei 25 °C/1013 mbar enthaltender Polymerpartikel mit einer mittleren Teilchengröße, bestimmt durch dynamische Lichtstreuung, von nicht mehr als 500 nm, insbesondere nicht mehr als 300 nm, wobei die wenigstens einen insektiziden Wirkstoff enthaltenden Polymerpartikel eine kationische Oberflächenladung aufweisen und die wässrige Dispersion der wirkstoffhaltigen Polymerpartikel erhältlich ist durch radikalische wässrige Emulsionspolymerisation einer Monomierzusammensetzung ethylenisch ungesättigter Monomere M, worin die ethylenisch ungesättigten Monomere M den wenigstens einen insektiziden Wirkstoff in gelöster Form enthalten.

- Bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen handelt es sich um stabile wässrige Zubereitungen von in Wasser nicht oder nur geringfügig löslichen, insektiziden Wirkstoffen, die grundsätzlich für alle Anwendungen geeignet sind, bei denen man einen wirksamen Schutz von Materialien vor Befall mit Schadinsekten wie holzschädigenden Käfern, Ameisen oder Termiten erreichen will. Trotz des Einbaus des insektiziden, organischen Wirkstoffs in eine polymere Matrix ist die für einen wirksamen Schutz erforderliche Aufwandmenge an Wirkstoff nicht höher und in einigen Fällen sogar geringer als bei Einsatz konventioneller Lösungsmittel-basierter Wirkstoffzubereitungen. Zudem wird das Eindringen des Wirkstoffs in das lignocellulosehaltige Material verbessert, so dass der Schutz auch bei Bearbeitung oder Zerstörung der Oberfläche des Materials erhalten bleibt. Zudem erzielt man mit diesen Zusammensetzungen Insektizid-Ausrüstungen von Materialien, die sich durch eine hohe Witterungsbeständigkeit auszeichnen und die in geringerem Maße zu einem Ausbluten neigen. Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch die Verwendung derartiger wässriger Zusammensetzungen für die Bekämpfung von Insekten, insbesondere für die Bekämpfung von holzschädigenden Insekten wie Termiten, Ameisen und holzerstörenden Käfern. Der Begriff der Bekämpfung umfasst hier und im Folgenden eine Verhinderung oder eine Vermeidung eines Befalls mit Schadinsekten sowie die Abtötung der Insekten in befallenen Materialien.

- Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind in besonderer Weise zur Bekämpfung von Schadinsekten in Holz und anderen lignocellulosehaltigen Materialien und insbesondere zum Schutz dieser Materialien vor einem Befall mit Schadinsekten geeignet. Daher betrifft eine besondere Ausführungsform der Erfindung die Verwendung derartiger Zusammensetzungen zum Schutz von lignocellulosehaltigen Materialien, insbesondere von Holz, gegen einen Befall mit Schadinsekten, insbesondere gegen einen Befall mit holzschädigenden Insekten wie holzschädigenden Käfern, Ameisen oder Termiten, sowie die Abtötung der Schadinsekten in befallenem Material.

A6
16

Die erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzungen sind jedoch auch für andere Anwendungen geeignet, in denen eine Bekämpfung von Schadinsekten gewünscht wird, beispielsweise im Pflanzenschutz zur Bekämpfung pflanzenschädigender Insekten, bei der Behandlung von Saatgut und als Bodenbehandlungsmittel.

Die hier angegebenen Teilchengrößen des feinteiligen Polymerisats sind gewichtsmittlere Teilchengrößen, wie sie durch dynamische Lichtstreuung ermittelt werden können. Verfahren hierzu sind dem Fachmann geläufig, beispielsweise aus H. Wiese in D. Distler, Wässrige Polymerdispersionen, Wiley-VCH 1999, Kapitel 4.2.1, S. 40ff und dort zitierte Literatur sowie H. Auweter, D. Horn, J. Colloid Interf. Sci. 105 (1985) 399, D. Lilge, D. Horn, Colloid Polym. Sci. 269 (1991) 704 oder H. Wiese, D. Horn, J. Chem. Phys. 94 (1991) 6429. Die mittlere Teilchengröße liegt vorzugsweise im Bereich von 10 bis 300 nm, insbesondere im Bereich von 20 bis 250 nm, besonders bevorzugt im Bereich von 30 bis 200 nm und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 30 bis 150 nm.

In den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weisen die Polymerisatteilchen eine positive Oberflächenladung auf, d.h. sie weisen an ihrer Oberfläche positive Ladungen auf, die etwaige vorhandene negative Ladungen kompensieren. Eine derartige Oberflächenladung lässt sich bekanntermaßen z.B. dadurch erreichen, dass die zu polymerisierenden Monomere M kationische Monomere und/oder Monomere mit wenigstens einer in Wasser protonierbaren Gruppe umfassen (Monomere M-k). Eine positive Oberflächenladung lässt sich bekanntermaßen auch dadurch erreichen, dass man die Emulsionspolymerisation in Gegenwart oberflächenaktiver Substanzen wie Tensiden und Schutzkolloiden durchführt, die ihrerseits positiv geladen sind und/oder wenigstens eine funktionelle Gruppe aufweisen, die in Wasser protonierbar ist (vergleiche US 5,874,524). Derartige Substanzen werden im Folgenden auch als oberflächenaktive Substanzen O-k bezeichnet. Es versteht sich von selber, dass man die kationischen bzw. protonierbaren Monomere M-k und/oder die oberflächenaktiven Substanzen O-k in einer Menge einsetzt, dass die hierdurch eingebrachten positiven Ladungen dieser Substanzen etwaige negative Ladungen oder saure, d.h. deprotonierbare, Gruppen in den zur Polymerisation eingesetzten Monomeren und oberflächenaktiven Substanzen überwiegen. Ohne sich auf eine Theorie beschränken zu wollen, nimmt man an, dass in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen der in Wasser nicht oder schlecht lösliche insektizide, organische Wirkstoff in der von den Monomeren M gebildeten Polymermatrix in fein verteilter Form vorliegt. Die Oberflächenladung lässt sich abschätzen über das Verhältnis von Gesamtmenge der polymerisierten Monomere M und Wirkstoff zu der Gesamtmenge an kationischen Monomeren M-k und oberflächenaktiver Substanz O-k, abzüglich Säuregruppen aufweisender Monomere und abzüglich anionischer oberflächenaktiver Substanzen. Vorzugsweise werden die Monomere M-k bzw. die oberflächenaktive Substanz in einer Menge eingesetzt, dass der Überschuss

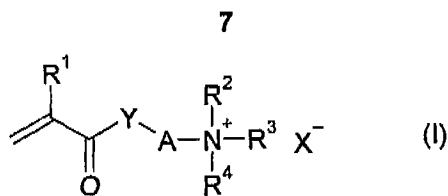
kationischer Ladungen, bzw. basischer Gruppen im Polymerisat wenigstens 0,02 mol pro kg Polymerisat+Wirkstoff und insbesondere im Bereich von 0,05 bis 1,5 mol pro kg Polymerisat+Wirkstoff beträgt.

- 5 Die hier angegebenen Werte für den Überschuss kationischer Ladungen entsprechen der Differenz zwischen der Menge an kationischer Ladung, die aus den kationischen bzw. basischen Bestandteilen des Polymerisats resultieren, und der Menge an anionischer Ladung, die aus den anionischen bzw. sauren Bestandteilen des Polymerisats resultieren. Der kationische Ladungsüberschuss ist dabei der kationischen Oberflächenladung gleichzusetzen. Kationische bzw. basische Bestandteile des Polymerisats
10 sind hierbei sowohl die zur Herstellung eingesetzten kationischen bzw. basischen Monomere als auch kationische bzw. basische oberflächenaktive Substanzen. Dementsprechend sind anionische Bestandteile des Polymerisats sowohl die zur Herstellung eingesetzten anionischen bzw. sauren Monomere als auch die anionische bzw. sauren
15 oberflächenaktiven Substanzen.

- Als Monomere M kommen grundsätzlich alle ethylenisch ungesättigten Monomere in Betracht, die nach der Methode einer wässrigen Emulsionspolymerisation polymerisiert werden können. In der Regel umfasst daher die Monomermischung überwiegend monoethylenisch ungesättigten Monomere, die in Wasser nicht oder schlecht löslich sind,
20 d.h. deren Löslichkeit in Wasser nicht mehr als 30 g/l (bei 25°C und 1013 mbar) beträgt. Diese Monomere werden im Folgenden auch als Monomere M1 bezeichnet. Insbesondere liegt die Wasserlöslichkeit der Monomere M1 unter diesen Bedingungen bei 0,1 bis 20 g/l. Ihr Anteil an den Monomeren M beträgt üblicherweise wenigstens 60
25 Gew.-%, insbesondere wenigstens 70 Gew.-%, bevorzugt wenigstens 80 Gew.-%, z.B. 60 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 99,5 Gew.-%, insbesondere 75 bis 99,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 80 bis 99 Gew.-% und speziell 90 bis 98 Gew.-%.

- Zu den Monomeren M1 zählen vinylaromatische Monomere wie Styrol, α -Methylstyrol, tert.-Butylstyrol und Vinyltoluol, Ester α,β -monoethylenisch ungesättigter Mono- und
30 Dicarbonsäuren mit 3 bis 8 und insbesondere 3 oder 4 C-Atomen mit C₁-C₁₀-Alkanolen oder mit C₅-C₈-Cycloalkanolen, insbesondere die Ester der Acrylsäure, der Methacrylsäure, der Crotonsäure, die Diester der Maleinsäure, der Fumarsäure und der Itaconsäure und besonders bevorzugt die Ester der Acrylsäure mit C₂-C₁₀-Alkanolen (= C₂-C₁₀-Alkylacrylate) wie Ethylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, tert.-Butylacrylat, n-Hexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und 3-Propylheptylacrylat und die Ester der Methacrylsäure mit C₁-C₁₀-Alkanolen wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat, n-Hexylmethacrylat und dergleichen. Geeignete Monomere M1 sind außerdem Vinyl- und Allylester aliphatischer Carbonsäuren mit 3 bis 10 C-Atomen, beispielsweise Vinylpropionat sowie die
40 Vinylester der Versatic®-Säuren (Vinylversatate), Vinylhalogenide wie Vinylchlorid und

- Vinylidenchlorid, konjugierte Diolefine wie Butadien und Isopren sowie C₂-C₈-Olefine wie Ethylen, Propen, 1-Buten und n-Hexen. Bevorzugte Monomere M1 sind vinylaromatische Monomere, C₂-C₁₀-Alkylacrylate, insbesondere C₂-C₈-Alkylacrylate, speziell tert.-Butylacrylat sowie C₁-C₁₀-Alkylmethacrylate und insbesondere C₁-C₄-Alkylmethacrylate. Insbesondere sind wenigstens 50 Gew.-% der Monomere M1 ausgewählt unter vinylaromatischen Monomeren, insbesondere Styrol, Estern der Methacrylsäure mit C₁-C₄-Alkanolen, insbesondere Methylmethacrylat und tert.-Butylacrylat und bis zu 50 Gew.-% der Monomere M1 unter davon verschiedenen Monomeren M1, speziell unter C₂-C₈-Alkylacrylaten. Besonders bevorzugte Monomere M1 sind vinylaromatische Monomere, speziell Styrol, und Mischungen von vinylaromatischen Monomeren mit den vorgenannten C₂-C₈-Alkylacrylaten und/oder C₁-C₄-Alkylmethacrylaten, insbesondere solche Mischungen mit einem Anteil an Vinylaromaten von wenigstens 60 Gew.-%, z.B. 60 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere M1.
- Besonders bevorzugte Monomere M1 sind auch C₁-C₄-Alkylmethacrylate, speziell Methylmethacrylat und Mischungen von C₁-C₄-Alkylmethacrylate mit C₂-C₄-Alkylacrylaten und/oder Vinylaromaten, insbesondere Mischungen mit einem Anteil an C₁-C₄-Alkylmethacrylaten, speziell Methylmethacrylat, von wenigstens 60 Gew.-%, z.B. 60 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere M1.
- In einer ersten Ausführungsform der Erfindung umfassen daher die Monomere M wenigstens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer M-k, das wenigstens eine kationische Gruppe und/oder wenigstens eine im Wässrigen protonierbare Gruppe aufweist. Die Menge an Monomer M-k liegt dann typischerweise im Bereich von 0,1 bis 30 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 0,5 bis 20 Gew.-% und speziell im Bereich von 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere M.
- Geeignete Monomere M-k sind solche, die eine protonierbare Aminogruppe, eine quartäre Ammoniumgruppe, eine protonierbare Iminogruppe oder eine quaternisierte Iminogruppe aufweisen. Beispiele für Monomere mit einer protonierbaren Iminogruppe sind N-Vinylimidazol und Vinylpyridine. Beispiele für Monomere mit einer quaternisierten Iminogruppe sind N-Alkylvinylpyridiniumsalze und N-Alkyl-N'-vinylimidazoliniumsalze wie N-Methyl-N'-vinylimidazoliniumchlorid oder Metosulfat.
- Unter den Monomeren M-k werden insbesondere die Monomere der allgemeinen Formel I bevorzugt



worin

- 5 R^1 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Wasserstoff oder Methyl,
- R^2 , R^3 unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl, und
- R^4 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Wasserstoff oder Methyl bedeuten,
- 10 Y für Sauerstoff, NH oder NR^5 mit $\text{R}^5 = \text{C}_1$ - C_4 -Alkyl steht,
- A für C_2 - C_8 -Alkylen, z. B. 1,2-Ethandiyl, 1,2- oder 1,3-Propandiyl, 1,4-Butandiyl oder 2-Methyl-1,2-propandiyl, das gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen ist, steht und
- 15 X^- für ein Anionenäquivalent, z. B. für Halogenid wie Cl^- , BF_4^- , HSO_4^- , $\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$ oder $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ etc. steht,
- 20 und für $\text{R}^4 = \text{H}$ die freien Basen der Monomere der Formel I.
- Beispiele für Monomere der Formel I sind 2-(N,N-Dimethylamino)ethylacrylat, 2-(N,N-Dimethylamino)ethylmethacrylat, 2-(N,N-Dimethylamino)ethylacrylamid, 3-(N,N-Dimethylamino)propylacrylamid, 3-(N,N-Dimethylamino)propylmethacrylamid,
- 25 2-(N,N-Dimethylamino)ethylmethacrylamid, 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylacrylat-Chlorid, 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylmethacrylat-Chlorid, 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylmethacrylamid-Chlorid, 3-(N,N,N-Trimethylammonium)propylacrylamid-Chlorid,
- 30 3-(N,N,N-Trimethylammonium)propylmethacrylamid-Chlorid, 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylacrylamid-Chlorid, sowie die entsprechenden Hydrogensulfate, Metosulfate, Tetrafluoroborate und Sulfate.
- Neben den Monomeren M1 und den gegebenenfalls anwesenden Monomeren M-k
- 35 können die Monomere M auch davon verschiedene ethylenisch ungesättigte Monomere M2 umfassen. Zu den Monomeren M2 zählen:

70
20

- 5 monoethylenisch ungesättigte Monomere M2a, die wenigstens eine Säuregruppe oder wenigstens eine anionische Gruppen aufweisen, insbesondere Monomere M2a, die eine Sulfonsäuregruppe, eine Phosphonsäuregruppe oder ein oder zwei Carbonsäuregruppen aufweisen, sowie die Salze der Monomere M2a, insbesondere die Alkalimetallsalze, z. B. die Natrium- oder Kaliumsalze sowie die Ammoniumsalze. Zu den Monomeren M2a zählen ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren, insbesondere Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Acryloxyethansulfonsäure und 2-Methacryloxyethansulfonsäure, 3-Acryloxy- und 3-Methacryloxypropansulfonsäure, Vinylbenzolsulfonsäure und deren Salze, ethylenisch ungesättigte Phosphonsäuren, wie Vinylphosphonsäure und Vinylphosphonsäuredimethylester und deren Salze und α,β -ethylenisch ungesättigte C_3 - C_8 -Mono- und C_4 - C_8 -Dicarbonsäuren, insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure. Der Anteil der Monomere M2a wird häufig nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-%, z. B. 0,1 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere M, ausmachen, wobei der Anteil der Monomere M2a so gewählt wird, dass die von den Monomeren M2a beigesteuerte anionische Ladung die von den oberflächenaktiven Substanzen bzw. den Monomeren M-k beigesteuerte kationische Ladung nicht übersteigt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfassen die Monomere M keine oder weniger als 0,1 Gew.-% Monomere M2a;
- 10
- 15
- 20
- monoethylenisch ungesättigte, neutrale Monomere M2b, die eine Wasserlöslichkeit von wenigstens 50 g/l bei 25 °C und insbesondere wenigstens 100 g/l bei 25 °C aufweisen. Beispiele hierfür sind die Amide der vorgenannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere Acrylamid und Methacrylamid, ethylenisch ungesättigte Nitrile wie Methacrylnitril und Acrylnitril, Hydroxyalkylester der vorgenannten α,β -ethylenisch ungesättigten C_3 - C_8 -Monocarbonsäuren und der C_4 - C_8 -Dicarbonsäuren, insbesondere Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, 2- und 3-Hydroxypropylacrylat, 2- und 3-Hydroxypropylmethacrylat, Ester der vorstehend genannten monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit C_2 - C_4 -Polyalkylenglykolen, insbesondere die Ester dieser Carbonsäuren mit Polyethylenglykol oder Alkyl-Polyethylenglykolen, wobei der (Alkyl)polyethylenglykol-Rest üblicherweise ein Molekulargewicht im Bereich von 100 bis 3000 aufweist. Zu den Monomeren M2b zählen weiterhin N-Vinylamide aliphatischer C_1 - C_{10} -Carbonsäuren und N-Vinylactame wie N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam. Der Anteil der Monomere M2b wird vorzugsweise nicht mehr als 30 Gew.-%, und insbesondere nicht mehr als 20 Gew.-%, z. B. 0,1 bis 20 und insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere M, ausmachen;
- 25
- 30
- 35
- 40

Monomere M2c, die zwei oder mehrere, nichtkonjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisen. Ihr Anteil macht üblicherweise nicht mehr als 5 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 2 Gew.-%, z. B. 0,01 bis 2 Gew.-% und insbesondere 0,05 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere M aus. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfassen die Monomere M keine oder weniger als 0,05 Gew.-% Monomere M2c.

Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthaltene Polymerisat eine Glasübergangstemperatur T_g von wenigstens 10 °C, vorzugsweise wenigstens 20 °C insbesondere wenigstens 30 °C und speziell wenigstens 50 °C aufweist. Insbesondere wird die Glasübergangstemperatur einen Wert von 180 °C, und besonders bevorzugt 130 °C nicht überschreiten. Sofern die erfindungsgemäße Wirkstoffzusammensetzung mehrere Polymerisate mit unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen - sei es in Form von Stufen- bzw. Kern-Schale-Polymerisaten, einschließlich mehrphasigen Polymerisaten mit Brombeer-, Himbeer- oder Halbmond-Morphologie, oder in Form von Blends unterschiedlicher Polymerisate - umfasst, liegt der Anteil an Polymerisaten mit einer Glasübergangstemperatur von wenigstens 10 °C, vorzugsweise wenigstens 20 °C, insbesondere wenigstens 30 °C und speziell wenigstens 50 °C bei wenigstens 40 Gew.-%.

Unter der Glasübergangstemperatur T_g wird hier die gemäß ASTM D 3418-82 durch Differentialthermoanalyse (DSC) ermittelte "midpoint temperature" verstanden (vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Volume A 21, VCH Weinheim 1992, S. 169 sowie Zosel, Farbe und Lack 82 (1976), S. 125-134, siehe auch DIN 53765).

In diesem Zusammenhang erweist es sich als hilfreich, die Glasübergangstemperatur T_g des Copolymeren P abzuschätzen. Nach Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II) 1, 123 [1956] und Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Weinheim (1980), S. 17-18) gilt für die Glasübergangstemperatur von schwach vernetzten Mischpolymerisaten bei großen Molmassen in guter Näherung

$$\frac{1}{T_g} = \frac{X^1}{T_g^1} + \frac{X^2}{T_g^2} + \dots + \frac{X^n}{T_g^n}$$

wobei $X^1, X^2, \dots, X^n$ die Massenbrüche der Monomeren 1, 2, ..., n und $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$ die Glasübergangstemperaturen der jeweils nur aus einem der Monomeren 1, 2, ..., n aufgebauten Polymeren in Grad Kelvin bedeuten. Letztere sind z. B. aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, Vol. A 21 (1992) S. 169 oder aus J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 3rd ed., J. Wiley, New York 1989 bekannt.

22
22

In den Polymerisatteilchen der erfindungsgemäßen Insektizid-Zusammensetzungen kann der wenigstens eine insektizide Wirkstoff im Wesentlichen gleichmäßig verteilt vorliegen. Die Polymerisatteilchen können jedoch auch Bereiche mit unterschiedlichen Wirkstoffkonzentrationen aufweisen. In diesem Fall können die Bereiche hoher Wirkstoffkonzentration und die Bereiche niedriger Wirkstoffkonzentration eine Kern-Schale-Anordnung aufweisen (Kern-Schale-Morphologie), in Form tröpfchen- bzw. kugelförmiger Bereiche, die sich teilweise durchdringen (Halbmond-Morphologie), oder die gegebenenfalls in eine Matrix eingebettet oder auf einer Polymermatrix angeordnet sind (Brombeer- bzw. Himbeer-Morphologie)

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die Polymerisatteilchen Bereiche mit einer hohen Wirkstoffkonzentration und Bereiche mit einer niedrigen Wirkstoffkonzentration auf, wobei erstere in den äußeren Bereichen und letztere in den inneren Bereichen der Polymerisatteilchen angeordnet sind. Beispielsweise bilden die Bereiche höherer Konzentration eine geschlossene oder durchbrochene Schale um einen Kern mit niedrigerer Wirkstoffkonzentration, oder die Bereiche höherer Konzentration bilden Tröpfchen oder Kugeln, deren Hauptmenge auf einem Kernbereich mit niedrigerer Konzentration angeordnet sind oder an der Oberfläche dieses Kernbereichs in diesen eingebettet sind.

Die Bereiche hoher Wirkstoffkonzentration enthalten vorzugsweise wenigstens 60 Gew.-%, insbesondere wenigstens 80 Gew.-% und bis zu 100 Gew.-% des in der Zusammensetzung enthaltenen Insektizid-Wirkstoffs, wohingegen die Bereiche geringer Wirkstoffkonzentration typischerweise nicht mehr als 40 Gew.-%, häufig nicht mehr als 20 Gew.-% oder keinen Wirkstoff enthalten. Das Gewichtsverhältnis von Bereichen hoher Wirkstoffkonzentration zu Bereichen geringer Wirkstoffkonzentration liegt typischerweise im Bereich von 1:10 bis 10:1, insbesondere im Bereich von 4:1 bis 1:4. Der Konzentrationsunterschied zwischen den Bereichen beträgt typischerweise wenigstens 0,1 g/100 g Polymerisat, insbesondere wenigstens 1 g/100 g Polymerisat, z.B. 0,1 bis 50 g/100 g Polymerisat, insbesondere 1 bis 20 g/100 g Polymerisat.

Die Polymerbestandteile in den Bereichen hoher bzw. niedriger Wirkstoffkonzentration können gleich oder verschieden sein und unterscheiden sich vorzugsweise zumindest in der Art der Monomere M1. Gemäß einer ersten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Monomere M1, welche die Bereiche hoher Wirkstoffkonzentration bilden, unter C₁-C₄-Alkylmethacrylaten und Mischungen aus wenigstens 60 Gew.-%, insbesondere wenigstens 80 Gew.-% C₁-C₄-Alkylmethacrylaten mit bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 20 Gew.-% davon verschiedenen Monomeren M1 ausgewählt, wohingegen die Monomere M1, welche die Bereiche geringer Wirkstoffkonzentration bilden, unter Vinylaromaten und Mischungen aus wenigstens 60 Gew.-%, insbesonde-

re wenigstens 80 Gew.-% Vinylaromaten mit bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 20 Gew.-% davon verschiedenen Monomeren M1 ausgewählt sind. Gemäß einer zweiten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Monomere M1, welche die Bereiche niedriger Wirkstoffkonzentration bilden, unter C₁-C₄-Alkylmethacrylaten und Mischungen aus wenigstens 60 Gew.-%, insbesondere wenigstens 80 Gew.-% C₁-C₄-Alkylmethacrylaten mit bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 20 Gew.-% davon verschiedenen Monomeren M1 ausgewählt, wohingegen die Monomere M1, welche die Bereiche hoher Wirkstoffkonzentration bilden, unter Vinylaromaten und Mischungen aus wenigstens 60 Gew.-%, insbesondere wenigstens 80 Gew.-% Vinylaromaten mit bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 20 Gew.-% davon verschiedenen Monomeren M1 ausgewählt sind. Gemäß einer dritten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Monomere M1, welche die Bereiche niedriger Wirkstoffkonzentration bilden, unter C₁-C₄-Alkylmethacrylaten und Mischungen aus wenigstens 90 Gew.-%, C₁-C₄-Alkylmethacrylaten mit bis zu 10 Gew.-% davon verschiedenen Monomeren M1 ausgewählt, wohingegen die Monomere M1, welche die Bereiche hoher Wirkstoffkonzentration bilden, unter Mischungen von 20 bis 85 Gew.-%, insbesondere 50 bis 80 Gew.-% C₁-C₄-Alkylmethacrylaten mit 15 bis 80 Gew.-%, insbesondere 20 bis 50 Gew.-% davon verschiedenen Monomeren M1, insbesondere Vinylaromaten ausgewählt sind. In diesen Ausführungsformen ist Methylmethacrylat ein bevorzugtes C₁-C₄-Alkylmethacrylat. In diesen Ausführungsformen ist Styrol ein bevorzugter Vinylaromat. Ferner hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Monomere, welche die Bereiche hoher Wirkstoffkonzentration bilden, die Hauptmenge, insbesondere wenigstens 80 Gew.-% umfassen. Hierbei beziehen sich alle Angaben in Gew.-% jeweils auf die Monomere M1, welche die jeweiligen Bereiche bilden. Ferner hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Monomere, welche die Bereiche hoher Wirkstoffkonzentration bilden, die Hauptmenge, insbesondere wenigstens 80 Gew.-% oder alle in der Polymerisation eingesetzten Monomere M-k umfassen. Dementsprechend liegt der Anteil der Monomere M-k, bezogen auf das Gewicht der Monomere, welche die Bereiche hoher Wirkstoffkonzentration bilden, vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 40 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 1 bis 20 Gew.-%. Ferner hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Monomere, welche die Bereiche niedriger Wirkstoffkonzentration bilden, wenigstens ein vernetzend wirkendes Monomer, z.B. ein Monomer M2c umfassen. Dementsprechend liegt der Anteil der Monomere M2c, bezogen auf das Gewicht der Monomere, welche die Bereiche niedriger Wirkstoffkonzentration bilden, vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 4 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 0,05 bis 2 Gew.-%.

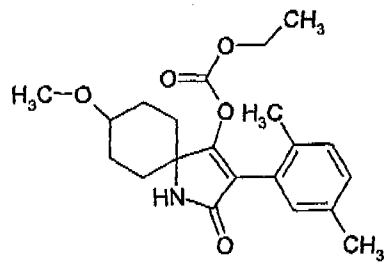
Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten einen oder mehrere insektizide Wirkstoffe mit einer geringen Wasserlöslichkeit von in der Regel nicht mehr als 5 g/l, vorzugsweise nicht mehr als 3 g/l und insbesondere nicht mehr als 1 g/l, z. B. 0,001 bis 1 g/l oder 0,002 bis 0,5 g/l bei 25 °C/1013 mbar. Hierbei handelt es sich typischerweise um organische Substanzen, insbesondere um Verbindungen mit definierter Zusam-

24

mensetzung, d. h. einer definierten Summenformel, oder um Gemische von Verbindungen mit definierter Zusammensetzung. In der Regel handelt es sich um niedermolekulare Substanzen mit einem Molekulargewicht von nicht mehr als 500 Dalton. Typischerweise sind die insektiziden Wirkstoffe in den Monomeren M zumindest in der eingesetzten Menge bei Polymerisationstemperatur löslich. In der Regel ist eine Löslichkeit in den Monomeren M von 1g/l bei 25°C und 1013 mbar vorteilhaft. Beispiele für geeignete insektizide Wirkstoffe sind die im Compendium of Pesticide Common Names: <http://www.hclrss.demon.co.uk/class-insecticides.html> (Index of common names) als Insektizide aufgeführten Verbindungen. Hierzu zählen beispielsweise:

- 5
- 10
- Organo(thio)phosphate wie Acephate, Azamethiphos, Azinphos-methyl, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos-methyl, Chlorfenvinphos, Diazinon, Dichlorvos, Dicrotophos, Dimethoate, Disulfoton, Ethion, Fenitrothion, Fenthion, Isoxathion, Malathion, Methamidophos, Methidathion, Methyl-Parathion, Mevinphos, Monocrotophos, Oxydemeton-methyl, Paraoxon, Parathion, Phenthoate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phorate, Phoxim, Pirimiphos-methyl, Profenofos, Prothiofos, Sulprophos, Terbufos, Triazophos, Trichlorfon;
- 15
- Carbamate wie Alanycarb, Benfuracarb, Bendiocarb, Carbaryl, Carbosulfan, Fenoxycarb, Furathiocarb, Indoxacarb, Methiocarb, Methomyl, Oxamyl, Pirimicarb, Propoxur, Thiodicarb, Triazamate;
- 20
- Pyrethroide wie Allethrin, Bifenthrin, Cyfluthrin, Cyphenothrin, Cypermethrin sowie die alpha-, beta-, theta- und zeta-Isomere, Deltamethrin, Esfenvalerate, Ethofenprox, Fenpropathrin, Fenvalerate, Cyhalothrin, Lambda-Cyhalothrin, Imiprothrin, Permethrin, Prallethrin, Pyrethrin I, Pyrethrin II, Silafluofen, Tau-Fluvalinate, Tefluthrin, Tetramethrin, Tralomethrin, Transfluthrin, Zeta-Cypermethrin;
- 25
- Arthropode Wachstumsregulatoren wie a) Chitinsyntheseinhibitoren; z. B. Benzoylharnstoffe wie Chlorfluazuron, Cyromacin, Diflubenzuron, Flucyclozuron, Flu-fenoxuron, Hexaflumuron, Lufenuron, Novaluron, Teflubenzuron, Triflumuron; b) Ecdysone Antagonisten wie Halofenozide, Methoxyfenozide, Tebufenozide; c) Juvenoide wie Pyriproxyfen, Methoprene, Fenoxycarb; d) Lipidbiosynthese-Inhibitoren wie Spirodiclofen, Spiromesifen und Spirotetramat;
- 30
- Neonicothinoide wie Flonicamid, Clothianidin, Dinotefuran, Imidacloprid, Thiamethoxam, Nitenpyram, Nithiazin, Acetamiprid, Thiacloprid;
- 35
- Pyrazol-Insektizide (GABA-Antagonisten) wie Acetoprole, Ethiprole, Fipronil, Pyriprole, Pyrafluprole, Tebufenpyrad, Tolfenpyrad und Vaniliprole;
- weiterhin Abamectin, Acequinocyl, Amidrazon, Amidoflumat, Amitraz, Azadirachtin, Bifenazate, Cartap, Chlorfenapyr, Chlordimeform, Cyromazine, Diafenthiuron, Diofenolan, Enamectin, Endosulfan, Fenazaquin, Formetanate, Formetanate-Hydrochlorid, Hydramethylnon, Indoxacarb, Metaflumizon (=
- 40

4-((2Z)-2-((4-(trifluoro-methoxy)anilino) carbonyl) hydrazono)-
 2-[3-(trifluoromethyl)-phenyl]ethyl benzo-nitrile), Pyridaben, Pymetrozine, Spino-
 sad, Tebufenpyrad, Flupyrzaphos, Flonicamid, Flufenerim, Flubendiamide,
 Bistrifluron, NC512, Benclothiaz, Cyflumethofen, Milbermectin, Cyclometofen,
 Lepimectin, Profluthrin, Dimefluthrin, N-Ethyl-2,2-dichlor-1-
 methylcyclopropancarboxamid-2-(2,6-dichlor- α,α -trifluoro-p-tolyl)hydrazon, N-
 Ethyl-2,2-dimethylpropionamid-2-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)hydrazon,
 Thiocyclam, Pyridalyl sowie die in WO 98/05638 beschriebene Verbindung der
 Formel



Hierunter sind solche Insektizide bevorzugt, die gegen holzerstörende Insekten, ins-
 besondere holzerstörende Käfer, Termiten (Isoptera) und Ameisen (Formicidae) und
 insbesondere gegen die folgenden holzerstörenden Insekten wirksam sind:

Ordnung Coleoptera (Käfer):

- Cerambycidae wie *Hylotrupes bajulus*, *Callidium violaceum*;
- Lyctidae wie *Lyctus linearis*, *Lyctus brunneus*;
- Bostrichidae wie *Dinoderus minutus*;
- Anobiidae wie *Anobium punctatum*, *Xestobium rufovillosum*;
- Lymexylidae wie *Lymexylon navale*;
- Platypodidae wie *Platypus cylindrus*;
- Oedemeridae wie *Nacerda melanura*.

Ordnung Hymenoptera (Hautflügler):

- Formicidae wie *Camponotus abdominalis*, *Lasius flavus*, *Lasius brunneus*, *Lasius fuliginosus*;

Ordnung Isoptera (Termiten):

- Calotermitidae wie *Calotermes flavicollis*, *Cryptothermes brevis*;
- Hodotermitidae wie *Zootermopsis angusticollis*, *Zootermopsis nevadensis*;

26
26

- Rhinotermitidae wie *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes lucifugus*, *Coptotermes formosanus*, *Coptotermes acinaciformis*;
- Mastotermitidae wie *Mastotermes darwiniensis*.

- 5 Hierzu zählen insbesondere die insektiziden Wirkstoffe aus der Klasse der Pyrethroide, Carbamate, Organo(thio)phosphate, arthropode Wachstumsregulatoren, wie Chitinbiosyntheseinhibitoren, ecdysone Antagonisten, Juvenoide, Lipidbiosynthese-Inhibitoren, Neonicotinoide, Pyrazol-Insektizide sowie Chlorfenapyr.
- 10 Bevorzugt sind insbesondere solche insektiziden Wirkstoffe, die in der Biozidverordnung der Europäischen Union (VERORDNUNG (EG) Nr. 2032/2003 DER KOMMISSION vom 4. November 2003) in den Klassen 08 (Holzschutzmittel) und 18 (Insektizide, Akarizide und Substanzen zur Kontrolle anderer Arthropoden) genannt sind.
- 15 Der insektizide Wirkstoff ist üblicherweise in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 0,2 bis 30 Gew.-% und insbesondere in einer Menge von 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die das Polymerisat bildenden Monomere M in der erfindungsgemäßen Wirkstoffzusammensetzung enthalten.
- 20 Grundsätzlich können die in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthaltenen Polymerisateilchen neben dem wenigstens einen insektiziden Wirkstoff auch weitere Wirkstoffe enthalten. Insbesondere enthalten die Polymerisateilchen den insektiziden Wirkstoff als alleinigen Wirkstoff. In einer Ausführungsform der Erfindung ist der Anteil fungizider Wirkstoffe < 1 Gew.-%, bezogen auf den in den Polymerisateilchen
- 25 enthaltenen insektiziden Wirkstoff, bzw. < 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Polymerisat und Wirkstoff.

- Vorzugsweise beträgt die Gesamtmenge an Wirkstoff im Polymerisat der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen 0,2 bis 50 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 30 Gew.-%
- 30 und besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Polymerisat bzw. auf die das Polymerisat bildenden Monomere M.

- Die erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzungen enthalten üblicherweise zur Stabilisierung der Polymerisateilchen in dem wässrigen Medium oberflächenaktive
- 35 Substanzen. Hierzu zählen sowohl Schutzkolloide als auch niedermolekulare Emulgatoren, wobei letztere im Unterschied zu den Schutzkolloiden in der Regel ein Molekulargewicht unterhalb 2000 g/mol, insbesondere unterhalb 1000 g/mol (Massenmittel) aufweisen. Die Schutzkolloide und Emulgatoren können sowohl kationischer, anionischer, neutraler als auch zwitterionischer Natur sein.

Bei den kationischen oberflächenaktiven Substanzen kann es sich sowohl um kationische Emulgatoren handeln als auch um kationische Schutzkolloide, die sich von den Emulgatoren in erster Linie durch ein höheres Molekulargewicht unterscheiden, das in der Regel wenigstens 1000 Dalton beträgt und insbesondere im Bereich von 1000 bis 50000 Dalton liegt (Zahlenmittel).

Bei den kationischen Emulgatoren handelt es sich typischerweise um Verbindungen, die wenigstens einen langkettigen Kohlenwasserstoffrest mit typischerweise 6 bis 30 C-Atomen, insbesondere 8 bis 22 C-Atomen und wenigstens ein protoniertes oder insbesondere quaternisiertes Stickstoffatom, z. B. in Form einer Ammonium-, Pyridinium- oder Imidazolinium-Gruppe aufweisen. Daneben können die kationischen Emulgatoren auch Oligoethergruppen, insbesondere Oligoethylenoxid-Gruppen aufweisen (Ethoxilierungsgrad typischerweise 2 bis 40).

Beispiele für kationische Emulgatoren, umfassen quartäre Ammoniumsalze, z. B. Trimethyl- und Triethyl- C_8 - C_{30} -alkylammoniumsalze wie Cocotrimethylammoniumsalze, Trimethylcetylammmoniumsalze, Dimethyl- und Diethyl-di- C_4 - C_{20} -alkylammoniumsalze wie Didecyl dimethylammoniumsalze und Dicocodimethylammoniumsalze, Methyl- und Ethyl-tri- C_4 - C_{20} -alkylammoniumsalze wie Methyltrioctylammoniumsalze, C_1 - C_{20} -Alkyl-di- C_1 - C_4 -alkylbenzylammoniumsalze wie Triethylbenzylammoniumsalze und Cocobenzyl dimethylammoniumsalze, ethoxilierte und quaternisierte C_8 - C_{30} -Alkylamine (Thoxilierungsgrad typischerweise 2 bis 49), z. B. Quaternisierungsprodukte von ethoxiliertem Oleylamin mit einem Ethoxilierungsgrad von 2 bis 20 insbesondere 4 bis 8, Methyl- und Ethyl-di- C_4 - C_{20} -alkylpoly(oxyethyl)ammoniumsalze, z. B. Didecylmethylpoly(oxyethyl)ammoniumsalze, N- C_8 - C_{20} -Alkylpyridiniumsalze, z. B. N-Laurylpyridiniumsalze, N-Methyl- und N-Ethyl-N- C_8 - C_{20} -alkylmorpholiniumsalze, sowie N-Methyl- und N-Ethyl-N'- C_8 - C_{20} -alkylimidazoliniumsalze, insbesondere die Halogenide, Borate, Carbonate, Formiate, Acetate, Propionate, Hydrogencarbonate, Sulfate und Methosulfate.

Bei den kationischen Schutzkolloiden handelt es sich typischerweise um Homo- und Copolymere ethylenisch ungesättigter Monomere, die wenigstens eines der oben genannten Monomere M-k in einer Menge von wenigstens 20 Gew.-%, insbesondere wenigstens 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der das kationische Schutzkollid konstituierenden Monomere einpolymerisiert enthalten. Daneben können die Schutzkolloide neutrale Comonomere einpolymerisiert enthalten. In den als Schutzkolloide geeigneten Copolymeren beträgt die Menge an neutralen Comonomeren typischerweise 5 bis 80 Gew.-%, insbesondere 10 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der das kationische Schutzkolloid konstituierenden Monomere. Geeignete Comonomere sind insbesondere neutrale mit Wasser mischbare monoethylenisch ungesättigte Monomere. Hierzu zählen N-Vinyllactame, z.B. N-Vinylpyrrolidon, N-

28
28

Vinylcaprolactam, N-Vinylamide aliphatischer C₁-C₁₀-Carbonsäuren, wie N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylpropionamid, N-Vinyl-M-methylacteamid und dergleichen, Amide monoethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren mit in der Regel 3 bis 5 C-Atomen wie Acrylamid, Methacrylamid, Hydroxyalkylester monoethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren mit in der Regel 3 bis 5 C-Atomen, z.B. Ester der Acrylsäure oder der Methacrylsäure wie Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylacrylat und Hydroxybutylmethacrylat, weiterhin Ester monoethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren mit in der Regel 3 bis 5 C-Atomen, z.B. Ester der Acrylsäure oder der Methacrylsäure mit Oligoethylenoxiden oder Monoalkyloligoethylenoxiden. Neben den mit Wasser mischbaren neutralen Monomeren kommen als Comonomere auch mit Wasser nicht mischbare monoethylenisch ungesättigte Comonomere in Betracht. Hierzu zählen insbesondere vinylaromatische Monomere wie Styrol, α -Methylstyrol, tert.-Butylstyrol und Vinyltoluol, Ester α,β -monoethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit 3 bis 8 und insbesondere 3 oder 4 C-Atomen mit C₁-C₁₀-Alkanolen oder mit C₅-C₈-Cycloalkanolen, insbesondere die Ester der Acrylsäure, der Methacrylsäure, der Crotonsäure, die Diester der Maleinsäure, der Fumarsäure und der Itaconsäure und besonders bevorzugt die Ester der Acrylsäure mit C₂-C₁₀-Alkanolen (= C₂-C₁₀-Alkylacrylate) wie Ethylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, tert.-Butylacrylat, n-Hexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und 3-Propylheptylacrylat und die Ester der Methacrylsäure mit C₂-C₁₀-Alkanolen wie Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat, n-Hexylmethacrylat und dergleichen; Vinyl- und Allylester aliphatischer Carbonsäuren mit 3 bis 10 C-Atomen, beispielsweise Vinylpropionat sowie die Vinylester der Versatic®-Säuren (Vinylversatate), konjugierte Diolefine wie Butadien und Isopren sowie C₂-C₁₂-Olefine wie Ethylen, Propen, 1-Buten, n-Hexen und Diisobuten.

Bevorzugte Schutzkolloide sind

- Homopolymere von N-Vinyl-N-methylimidazoliniumsalzen oder von N-Alkylvinylpyridiniumsalzen oder von Monomeren der Formel I, Copolymere dieser Monomere,
- Copolymere von N-Vinyl-N-methylimidazoliniumsalzen, von N-Alkylvinylpyridiniumsalzen oder von Monomeren der Formel I mit den vorgenannten mit Wasser mischbaren Comonomeren, wobei der Anteil der mit Wasser mischbaren Comonomere typischerweise 5 bis 80 Gew.-%, insbesondere 10 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der das kationische Schutzkolloid konstituierenden Monomere beträgt, sowie
- Copolymere, die aus 30 bis 95 Gew.-%, insbesondere 50 bis 90 Gew.-%, wenigstens einem unter N-Vinyl-N-methylimidazoliniumsalzen, N-Alkylvinylpyridiniumsalzen und Monomeren der Formel I ausgewähltem Monomer M-k und wenigstens einem Comonomer, das mit Wasser nicht mischbar ist, auf-

29

- gebaut sind, wobei der Anteil derartiger Comonomere typischerweise 5 bis 70 Gew.-%, insbesondere 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der das kationische Schutzkolloid konstituierenden Monomere beträgt,
- 5 - Terpolymere, die aus 20 bis 90 Gew.-%, insbesondere 30 bis 90 Gew.-%, wenigstens einem unter N-Vinyl-N-methylimidazoliumsalzen, N-Alkylvinylpyridiniumsalzen und Monomeren der Formel I ausgewähltem Monomer M-k, 5 bis 60 %, insbesondere 5 bis 40 Gew.-%, wenigstens einem Comonomer, das mit Wasser nicht mischbar ist, und 5 bis 75 Gew.-%, insbesondere 5 bis 65 Gew.-% wenigstens einem Comonomer aufgebaut sind, das mit Wasser misch-
- 10 - bar ist.

Derartige Schutzkolloide sind bekannt und im Handel erhältlich, z.B. unter den Handelsbezeichnungen Luviquat und Sokalan (BASF Aktiengesellschaft).

- 15 Als kationische Schutzkolloide kommen außerdem Polyethylenimine und deren Quaternisierungsprodukte sowie Polyvinylamine, die durch Hydrolyse von Homo- und Copolymeren des N-Vinylformamids erhältlich sind, und deren Quaternisierungsprodukte in Betracht. Derartige Schutzkolloide sind ebenfalls bekannt und im Handel erhältlich, z.B. unter den Handelsbezeichnungen Lupasol, Hydragen und Sokalan (BASF Aktien-
- 20 - gesellschaft).

- Beispiele für anionische oberflächenaktive Substanzen sind anionische Emulgatoren wie Alkylphenylsulfonate, Phenylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylethersulfate, Alkylphenoethersulfate, Alkylpolyglykoetherphosphate, Alkyldiphenylethersulfonate, Polyarylphenyletherphosphate, Alkylsulfosuccinate, Olefinsulfonate, Paraffinsulfonate, 25 - Petroleumsulfonate, Tauride, Sarkoside, Fettsäuren, Alkyl-naphthalinsulfonsäuren, Naphthalinsulfonsäuren, einschließlich ihrer Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- und Amin-Salze.

- 30 Beispiele für anionische Schutzkolloide sind Ligninsulfonsäuren, Kondensationsprodukte sulfonierter Naphthaline mit Formaldehyd oder mit Formaldehyd und Phenol und gegebenenfalls Harnstoff sowie Kondensationsprodukte aus Phenolsulfonsäure, Formaldehyd und Harnstoff, Lignin-Sulfit-Ablauge und Ligninsulfonate sowie Polycarboxylate wie Polyacrylate, Maleinsäureanhydrid/Olefin-Copolymere (z. B. Sokalan® CP9, 35 - BASF) sowie die Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- und Amin-Salze der vorgenannten Schutzkolloide.

- Nichtionische Emulgatoren sind beispielsweise Alkylphenolalkoxylate, Alkoholalkoxylate, Fettaminalkoxylate, Polyoxyethylenglycerolfettsäureester, Rizinusölalkoxylate, 40 - Fettsäurealkoxylate, Fettsäureamidalkoxylate, Fettsäurepolydiethanolamide, Lanoli-

nethoxylate, Fettsäurepolyglykolester, Isotridecylalkohol, Fettsäureamide, Methylcellulose, Fettsäureester, Silicon-Öle, Alkylpolyglykoside und Glycerolfettsäureester.

Beispiele für nichtionische Schutzkolloide sind Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, 5 Polyethylenglykolpolypropylenglykol-Blockcopolymere, Polyethylenglykolalkylether, Polypropylenglykolalkylether, Polyethylenglykolpolypropylen-glykoether-Blockcopolymere und deren Gemische.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung wenigstens eine kationische oberflächenaktive Substanz, insbesondere einen kationischen Emulgator.

15 In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung wenigstens eine kationische oberflächenaktive Substanz, insbesondere einen kationischen Emulgator und wenigstens eine nichtionische oberflächenaktive Substanz.

20 Die Gesamtmenge an oberflächenaktiver Substanz liegt üblicherweise im Bereich von 0,2 bis 30 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 0,3 bis 20 Gew.-%, und besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Monomere M. Die kationischen oberflächenaktiven Substanzen O-K werden, sofern erwünscht, typischerweise in Mengen von 0,2 bis 12 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,5 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomere M eingesetzt. Im Falle kationischer Emulgatoren beträgt die Menge typischerweise 0,5 bis 12 Gew.-%, im Falle kationischer Schutzkolloide 0,1 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere M. Die Menge an nichtionischer oberflächenaktiver Substanz liegt, sofern erwünscht, vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 12 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der das Polymerisat konstituierenden Monomere M.

30 Die Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzungen umfasst eine radikalische, wässrige Emulsionspolymerisation einer Monomerzusammensetzung ethylenisch ungesättigter Monomere M, worin die ethylenisch ungesättigten Monomere M den wenigstens einen insektiziden Wirkstoff in gelöster Form enthalten. Bei der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation werden die Monomere in Form einer Öl-in-Wasser-Emulsion der Monomere M polymerisiert, worin die Monomertröpfchen der Emulsion den wenigstens einen insektiziden Wirkstoff enthalten. Die Polymerisation erfolgt dabei in Analogie zu einer konventionellen Emulsionspolymerisation mit dem Unterschied, dass die zu polymerisierende Monomeremulsion den insektiziden Wirkstoff in den Monomertröpfchen gelöst enthält.

40

BT
31

Die Öl-in-Wasser-Emulsion der Wirkstoff-Monomer-Lösung kann in-situ durch Zugabe einer Lösung des Wirkstoffs in den zu polymerisierenden Monomeren M in das unter Polymerisationsbedingungen befindliche Polymerisationsgefäß erzeugt werden. Vorzugsweise wird man jedoch den Wirkstoff in den Monomeren M lösen und die so erhaltene Monomerlösung in eine wässrige Monomeremulsion überführen, bevor man die so erhaltene Monomer/Wirkstoff-Emulsion der Polymerisationsreaktion zuführt.

Als oberflächenaktive Substanzen kommen die üblicherweise für die Emulsionspolymerisation eingesetzten Emulgatoren und Schutzkolloide in Betracht, die oben als Bestandteile der erfindungsgemäßen Wirkstoffformulierungen bereits genannt wurden. Die für eine Emulsionspolymerisation üblicherweise eingesetzten Mengen an oberflächenaktiven Substanzen liegen üblicherweise in den oben angegebenen Bereichen, so dass die Gesamtmenge oder ein Teil der in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthaltenen oberflächenaktiven Substanzen über die Emulsionspolymerisation zugeführt wird. Es ist jedoch auch möglich nur einen Teil, z. B. 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 20 bis 80 Gew.-% der in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthaltenen oberflächenaktiven Substanzen in der Emulsionspolymerisation einzusetzen und die Restmenge an oberflächenaktiver Substanz im Anschluss an die Emulsionspolymerisation, vor oder nach einer gegebenenfalls durchzuführenden Desodorierung der Emulsionspolymerisation zuzugeben (Nachseifen).

Zur Gewährleistung einer kationischen Oberflächenladung hat es sich bewährt, die Emulsionspolymerisation der Monomere M in Gegenwart einer kationischen oberflächenaktiven Substanz durchzuführen. Demnach erfolgt in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung die Herstellung der erfindungsgemäßen Wirkstoffzusammensetzung durch radikalische wässrige Emulsionspolymerisation der Monomerzusammensetzung in Gegenwart einer kationischen oberflächenaktiven Substanz, insbesondere in Gegenwart eines kationischen Emulgators. Der Einsatz der kationischen oberflächenaktiven Substanz in der Emulsionspolymerisation erfolgt insbesondere dann, wenn die Monomere M kein Monomer M-k umfassen. Es hat sich jedoch auch bewährt, die Emulsionspolymerisation auch dann in Gegenwart einer kationischen oberflächenaktiven Substanz O-k durchzuführen, wenn die Monomere M ein Monomer M-k umfassen.

Die kationischen oberflächenaktiven Substanzen O-k werden, sofern erwünscht, typischerweise in Mengen von 0,2 bis 12 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,5 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomere M eingesetzt. Im Falle kationischer Emulgatoren beträgt die Menge typischerweise 0,5 bis 12 Gew.-%, im Falle kationischer Schutzkolloide 0,1 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere M.

Gegebenenfalls kann es von Vorteil sein, die Emulsionspolymerisation in Gegenwart wenigstens einer nichtionischen oberflächenaktiven Substanz durchzuführen, insbesondere in Kombination mit einer kationischen oberflächenaktiven Substanz. Als nicht-ionische oberflächenaktive Substanzen kommen die zuvor genannten nichtionischen oberflächenaktiven Verbindungen in Betracht.

Die Menge an nichtionischer oberflächenaktiver Substanz, die in der Emulsionspolymerisation eingesetzt wird, liegt typischerweise im Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 0,2 bis 17 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomere M.

Die Gesamtmenge an oberflächenaktiver Substanz, die in der Emulsionspolymerisation eingesetzt wird, liegt typischerweise im Bereich von 0,2 bis 30 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomere M.

In der Regel erfolgt die Polymerisation nach einem sogenannten Monomerzulaufverfahren, d.h. die Hauptmenge, vorzugsweise wenigstens 70 % und insbesondere wenigstens 90 % der Lösung des Wirkstoffs in den Monomeren M, bzw. die Hauptmenge, vorzugsweise wenigstens 70 % und insbesondere wenigstens 90 % der Monomer/Wirkstoff-Emulsion wird im Verlauf der Polymerisationsreaktion dem Polymerisationsgefäß zugeführt. Vorzugsweise erfolgt die Zugabe der Monomer/Wirkstoff-Lösung bzw. Emulsion über einen Zeitraum von wenigstens 0,5 h, vorzugsweise wenigstens 1 h, z.B. 1 bis 10 h und insbesondere 2 bis 5 h. Die Zugabe der Monomer/Wirkstoff-Lösung bzw. Emulsion kann mit konstanter oder veränderlicher Zugaberate, z. B. in Intervallen mit konstanter Zugaberate oder mit veränderlicher Zugaberate oder kontinuierlich mit veränderlicher Zugaberate erfolgen. Die Zusammensetzung der Monomer/Wirkstoff-Lösung bzw. Emulsion kann während der Zugabe konstant bleiben oder geändert werden, wobei Änderungen sowohl bezüglich der Monomerzusammensetzung als auch bezüglich der Art des Wirkstoffs oder der Konzentration des Wirkstoffs vorgenommen werden können.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ändert man im Verlauf der Monomerzugabe die Monomerzusammensetzung dergestalt, dass man in den Polymereteilchen Polymerbereiche mit unterschiedlicher Glasübergangstemperatur erhält. Dies erreicht durch eine sogenannten Stufenpolymerisation. Hierzu polymerisiert man zunächst in einer ersten Stufe eine erste Monomer/Wirkstoff-Lösung oder -Emulsion, deren Monomerzusammensetzung einer Glasübergangstemperatur T_g^1 entspricht, und gibt hierzu anschließend eine zweite Monomer/Wirkstoff-Lösung oder -Emulsion, deren Monomerzusammensetzung einer Glasübergangstemperatur T_g^2 entspricht (2. Stufe) und gegebenenfalls im Anschluss daran sukzessive eine oder mehrere weitere

33
33

Monomer/Wirkstoff-Lösungen oder -Emulsionen, deren Monomerzusammensetzung jeweils einer Glasübergangstemperatur T_g^n entspricht, wobei n für die jeweilige Stufe steht. Vorzugsweise unterscheiden sich die jeweiligen Glasübergangstemperaturen in aufeinander folgenden Polymerisationsstufen erhaltenen Polymere um wenigstens 10 K, insbesondere um wenigstens 20 K und besonders bevorzugt um wenigstens 30 K, z. B. 30 K bis 200 K, insbesondere 40 K bis 160 K. In der Regel wird die in einer Monomermenge polymerisierte Monomermenge wenigstens 5 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 10 Gew.-%, z. B. 5 bis 95 Gew.-%, insbesondere 10 bis 90 Gew.-% bei einer 2-stufigen Polymerisation und 5 bis 90 bzw. 5 bis 85 Gew.-%, insbesondere 10 bis 80 Gew.-% bei einer drei- oder mehrstufigen Polymerisation ausmachen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen Wirkstoffzusammensetzungen, in denen die Polymerteilchen Bereiche mit hoher Wirkstoffkonzentration und Bereiche mit geringer Wirkstoffkonzentration aufweisen, kann in Analogie zur Herstellung bekannter mehrphasiger Emulsionspolymerisate durch ein mehrstufiges Emulsionspolymerisationsverfahren erfolgen, mit dem Unterschied, dass die Monomere, welche die wirkstoffreichen Bereiche bilden (Monomere M_a) eine höhere Wirkstoffkonzentration aufweisen, als die Monomere, welche die Bereiche mit geringerer Wirkstoffkonzentration bilden (Monomere M_b). Typischerweise enthalten die Monomere M_a wenigstens 70 Gew.-% und vorzugsweise wenigstens 80 Gew.-% oder die Gesamtmenge des in der Zusammensetzung enthaltenen insektiziden Wirkstoffs in gelöster Form. Dementsprechend enthalten die Monomere M_b die Restmenge an insektizidem Wirkstoff, d.h. nicht mehr als 30 Gew.-% insbesondere nicht mehr als 20 Gew.-% oder keinen insektiziden Wirkstoff.

Mehrphasige Emulsionspolymerisate und Verfahren zu ihrer Herstellung sind grundsätzlich aus dem Stand der Technik bekannt, beispielsweise aus "Emulsions Polymerization and Emulsion Polymers" (M.S. El-Asser et al. Herausgeber), Wiley, Chichester 1997, Kapitel 9, S. 293-326 und dort zitierte Literatur; Y.C. Chen et al, J. Appl. Polym. Sci. 41 (1991), S. 1049; I. Cho et al. J. Appl. Polym. Sci. 30 (1985), S. 1903; D.R. Sturterman et al, Ind, Eng. Prod. Res. Dev. 23 (1985), S. 404; S. Lee et al., Polym. Chem 30 (1992), S. 2211; Y. C. Chen et al., Macromolecules 24 (1991) 3779, C.L. Winzor et al., Polymer 18 (1992) S. 3797. Ihre Herstellung erfolgt in der Regel durch sequentielle Emulsionspolymerisation wenigstens einer ersten Monomeremulsion, die eine erste Monomerphase bildet, und wenigstens einer zweiten Monomeremulsion, die wenigstens eine weitere Polymerphase bildet, wobei man durch die Reihenfolge, in der die Monomeremulsionen polymerisiert werden, aber auch durch die Monomerzusammensetzung und die Polymerisationsbedingungen, die Morphologie der Polymerteilchen und damit auch die relative Anordnung der Polymerphasen in den Polymerteilchen steuern kann.

Die Abfolge der Polymerisation der Monomere M_a und M_b ist von untergeordneter Bedeutung, da die Phasentrennung in einer äußere und eine innere Phase häufig in an sich bekannter Weise von der relativen Monomerzusammensetzung und nicht von der Reihenfolge der Polymerisation abhängt. Häufig wird man jedoch zunächst die Monomere M_b und dann die Monomere M_a polymerisieren, um Polymerisatteilchen mit äußeren Bereichen hoher Wirkstoffkonzentration und inneren Bereichen geringer Wirkstoffkonzentration zu erhalten.

- In der Regel erfolgt die Polymerisation der Monomere M_a und M_b nach einem sogenannten Monomerzulaufverfahren, d. h. die Hauptmenge, vorzugsweise wenigstens 70 % und insbesondere wenigstens 90 % der Lösung des Wirkstoffs in den Monomeren M_a , bzw. die Hauptmenge, vorzugsweise wenigstens 70 % und insbesondere wenigstens 90 % der Monomer/Wirkstoff-Emulsion wird im Verlauf der Polymerisationsreaktion dem Polymerisationsgefäß zugeführt. Vorzugsweise erfolgt die Zugabe der Monomer/Wirkstoff-Lösung bzw. Emulsion über einen Zeitraum von wenigstens 0,5 h, vorzugsweise wenigstens 1 h, z.B. 1 bis 10 h und insbesondere 2 bis 5 h. Die Zugabe der Monomer/Wirkstoff-Lösung bzw. Emulsion kann mit konstanter oder veränderlicher Zugaberate, z. B. in Intervallen mit konstanter Zugaberate oder mit veränderlicher Zugaberate oder kontinuierlich mit veränderlicher Zugaberate erfolgen. Die Zusammensetzung der Monomer/Wirkstoff-Lösung bzw. Emulsion kann während der Zugabe konstant bleiben oder geändert werden, wobei Änderungen sowohl bezüglich der Monomerzusammensetzung als auch bezüglich der Art des Wirkstoffs oder der Konzentration des Wirkstoffs vorgenommen werden können.
- Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Wirkstoffzusammensetzung und für die Eigenschaften der Wirkstoffzusammensetzung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn man die Emulsionspolymerisation in Gegenwart eines Saatpolymers (Saatlatex) durchführt. Hierbei handelt es sich um einen feinteiligen Polymerlatex, dessen mittlere Teilchengröße üblicherweise nicht mehr als 100 nm, insbesondere nicht mehr als 80 nm und besonders bevorzugt nicht mehr als 50 nm beträgt. Die den Saatlatex konstituierenden Monomere sind vorzugsweise zu wenigstens 90 Gew.-%, insbesondere wenigstens 95 Gew.-% und häufig zu mehr als 99 Gew.-% unter den Monomeren M1 ausgewählt, wobei der Saatlatex zur Stabilisierung auch geringe Mengen, z. B. 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-% und speziell 0,1 bis 1 Gew.-% davon verschiedene Monomere M2, z. B. Monomere M2a enthalten kann. Häufig weist der Saatlatex eine Glasübergangstemperatur von wenigstens 10, insbesondere wenigstens 50 und häufig von wenigstens 80°C auf. Die Menge an Saatlatex beträgt üblicherweise 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf die Menge der zu polymerisierenden Monomere M1. Vorzugsweise befindet sich die Hauptmenge, und insbesondere die Gesamtmenge des Saatlatex zu Beginn der Polymerisation vollständig im Reaktionsgefäß. Der Saatlatex kann auch in-situ im Polymerisationsgefäß durch

radikalische Emulsionspolymerisation der den Saatlatex bildenden Monomere generiert werden, wobei die den Saatlatex bildenden Monomere aus den vorgenannten Monomeren M1 und M2 und insbesondere zu wenigstens 90 Gew.-% aus den Monomeren M1 ausgewählt sind. Die gewünschte Teilchengröße des Saatlatex kann in an sich
5 bekannter Weise über das Verhältnis von Monomer zu Emulgator gesteuert werden.

Die für die erfindungsgemäße Emulsionspolymerisation geeigneten Starter sind die für eine Emulsionspolymerisation geeigneten und üblicherweise verwendeten Polymerisationsinitiatoren, die eine radikalische Polymerisation der Monomere M auslösen. Hierzu
10 zählen Azoverbindungen wie 2,2'-Azobis-isobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), 2,2'-Azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)propionamid, 1,1'-Azobis(1-cyclohexancarbonitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylenisobutyroamidin)dihydrochlorid, und 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid, organische oder anorganische Peroxide wie Diacetylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, Diamylperoxid, Dioctanoylperoxid, Didecanoylperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis(o-toluyloxy)peroxid, Succinylperoxid, tert.-Butylperacetat, tert.-Butylpermaleinat, tert.-Butylperisobutyrat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperoxi-2-ethylhexanoat und Diisopropylperoxidicarbamat, Salze der Peroxodischwefelsäure und Redox-Initiatorsysteme.
15
20

Vorzugsweise setzt man wasserlösliche Initiatoren ein, z. B. kationische Azoverbindungen wie Azobis(dimethylaminopropan), Salze der Peroxodischwefelsäure, insbesondere Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze oder ein Redoxinitiatorsystem, das
25 als Oxidationsmittel ein Salz der Peroxodischwefelsäure, Wasserstoffperoxid oder ein organisches Peroxid wie tert.-Butylhydroperoxid umfasst. Als Reduktionsmittel enthalten sie vorzugsweise eine Schwefelverbindung, die insbesondere ausgewählt ist unter Natriumhydrogensulfit, Natriumhydroxymethansulfinat und dem Hydrogensulfit-Addukt an Aceton. Weitere geeignete Reduktionsmittel sind phosphorhaltige Verbindungen wie
30 phosphorige Säure, Hypophosphite und Phosphinate, sowie Hydrazin bzw. Hydrazinhydrat und Ascorbinsäure. Weiterhin können Redoxinitiatorsysteme einen Zusatz geringer Mengen von Redoxmetallsalzen wie Eisensalze, Vanadiumsalze, Kupfersalze, Chromsalze oder Mangansalze enthalten wie beispielsweise das Redoxinitiatorsystem Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxodisulfat.
35

Üblicherweise setzt man den Initiator in einer Menge von 0,02 bis 2 Gew.-% und insbesondere 0,05 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Menge der Monomere M ein. Die optimale Menge an Initiator hängt naturgemäß von dem eingesetzten Initiatorsystem ab und kann vom Fachmann in Routineexperimenten ermittelt werden. Der Initiator
40 kann teilweise oder vollständig im Reaktionsgefäß vorgelegt werden. Vorzugsweise

36

gibt man die Hauptmenge des Initiators, insbesondere wenigstens 80 %, z. B. 80 bis 99,5 % des Initiators im Verlauf der Polymerisation in den Polymerisationsreaktor.

Druck und Temperatur sind für die Herstellung der erfindungsgemäßen Wirkstoffzusammensetzungen von untergeordneter Bedeutung. Die Temperatur hängt naturgemäß vom eingesetzten Initiatorsystem ab und eine optimale Polymerisationstemperatur kann vom Fachmann durch Routineexperimente ermittelt werden. Üblicherweise liegt die Polymerisationstemperatur im Bereich von 20 bis 110 °C, häufig im Bereich von 50 bis 95 °C. Der Polymerisation wird üblicherweise bei Normaldruck bzw. Umgebungsdruck durchgeführt. Sie kann aber auch bei erhöhtem Druck, z. B. bis 3 bar oder bei geringfügig erniedrigtem Druck z. B. > 800 mbar durchgeführt werden.

Selbstverständlich kann das Molekulargewicht der Polymere durch Zugabe von Reglern in einer geringen Menge, z. B. 0,01 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die polymerisierenden Monomere M, eingestellt werden. Als Regler kommen insbesondere organische Thioverbindungen, ferner Allylalkohole und Aldehyde in Betracht.

Im Anschluss an die eigentliche Polymerisationsreaktion ist es gegebenenfalls erforderlich, die erfindungsgemäßen, wässrigen Polymerisattdispersionen weitgehend frei von Geruchsträgern, wie Restmonomeren und anderen organischen flüchtigen Bestandteilen zu gestalten. Dies kann in an sich bekannter Weise physikalisch durch destillative Entfernung (insbesondere über Wasserdampfdestillation) oder durch Abstreifen mit einem inerten Gas erreicht werden. Die Absenkung der Restmonomere kann weiterhin chemisch durch radikalische Nachpolymerisation, insbesondere unter Einwirkung von Redoxinitiatorsystemen, wie sie z. B. in der DE-A 44 35 423, DE-A 44 19 518 sowie in der DE-A 44 35 422 aufgeführt sind, erfolgen. Bevorzugt wird die Nachpolymerisation mit einem Redoxinitiatorsystem aus wenigstens einem organischen Peroxid und einem organischen Sulfit durchgeführt.

Nach Beendigung der Polymerisation können die erhaltenen Polymerdispersionen vor ihrer erfindungsgemäßen Verwendung durch Zugabe von Säuren oder Basen auf den gewünschten pH-Wert eingestellt werden.

Auf diese Weise erhält man stabile, wässrige Polymerdispersionen, welche wenigstens einen insektiziden Wirkstoff in den Polymerteilchen der Dispersion enthalten. Daneben enthalten die so erhaltenen Dispersionen die oben genannten oberflächenaktiven Substanzen. Die so erhaltenen Wirkstoffzubereitungen zeichnen sich durch eine hohe Stabilität und einen geringen Gehalt an flüchtigen organischen Verbindungen aus, die üblicherweise nicht mehr als 1 Gew.-%, häufig nicht mehr als 0,1 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 500 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung

ausmachen. Flüchtige Verbindungen sind hier und im Folgenden alle organischen Verbindungen, die bei Normaldruck einen Siedepunkt unterhalb 200 °C aufweisen.

Der Feststoffgehalt der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen wird in erster Näherung durch den Wirkstoff und das Polymerisat bestimmt und liegt in der Regel im Bereich von 10 bis 60 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 20 bis 50 Gew.-%.

Die so erhältlichen Wirkstoffzusammensetzungen können als solche oder nach Verdünnung direkt eingesetzt werden. Außerdem können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen noch übliche Zusatzstoffe (Additive) enthalten, z. B. die Viskosität verändernde Additive (Andicker, Verdicker), Antischaummittel, Bakterizide und Frostschutzmittel.

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

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.

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

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.

Gegebenenfalls können die erfindungsgemäßen Wirkstoffzusammensetzungen 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der hergestellten Formulierung Mittel zur pH-Wert Regulation enthalten, beispielsweise Puffer, wobei sich die Menge und Art des eingesetzten Puffers nach den chemischen Eigenschaften des Wirkstoffes bzw. der Wirkstoffe richtet. Beispiele für Mittel zur Einstellung des pH-Werts sind Alkalisalze schwacher anorganischer oder organischer Säuren wie z. B. Phosphorsäure, Borsäu-

re, Essigsäure, Propionsäure, Citronensäure, Fumarsäure, Weinsäure, Oxalsäure und Bernsteinsäure.

5 Daneben können die erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzungen mit konventionellen Bindemitteln, beispielsweise wässrigen Polymerdispersionen, wasserlöslichen Harzen, beispielsweise wasserlöslichen Alkydharzen, oder mit Wachsen formuliert werden.

10 Für die Verwendung zum Schutz lignocellulosehaltiger Materialien, insbesondere zum Holzschutz, können die erfindungsgemäßen wässrigen Wirkstoffzusammensetzungen auch mit klassischen wasserlöslichen Holzschutzmitteln, insbesondere mit deren wässrigen Lösungen oder Suspensionen, formuliert werden, um die Gesamtwirksamkeit gegen holzerstörende Organismen zu verbessern. Hierbei handelt es sich beispielsweise um wässrige Zubereitungen konventioneller Holzschutzsalze, beispielsweise von
15 Salzen auf Basis von Borsäure und Alkaliboraten, auf Basis von quaternären Ammoniumverbindungen, z. B. Trimethyl- und Triethyl-C₆-C₃₀-alkylammoniumsalze wie Cocotrimethylammoniumchlorid, Trimethylcetylammmoniumsalze, Dimethyl- und Diethyl-di-C₄-C₂₀-alkylammoniumsalze wie Didecyldimethylammoniumchlorid- und -bromid, Dico-
20 codimethylammoniumchlorid, C₁-C₂₀-Alkyl-di-C₁-C₄-alkylbenzylammoniumsalze wie Cocobenzylidimethylammoniumchlorid, Methyl- und Ethyl-di-C₄-C₂₀-alkylpoly(oxyethyl)-
ammoniumsalze, z. B. Didecylmethylpoly(oxyethyl)ammoniumchlorid und -propionat sowie die Borate, Carbonate, Formiate, Acetate, Hydrogencarbonate, Sulfate und Methosulfate, wässrige Zubereitungen von Kupfer-Amin-Komplexen, insbesondere wässrige Zubereitungen von Kupferethanolamin-haltigen Salzen, beispielsweise Cu-HDO.
25 Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen wässrigen Wirkstoffzubereitungen auch mit anderen wässrigen fungiziden und insektiziden Wirkstoffzusammensetzungen formuliert werden, beispielsweise mit konventionellen Emulsionskonzentraten, Suspensionskonzentraten, sowie Suspoemulsionskonzentraten von Fungiziden und Insektiziden.

30 Beispiele für fungizide Wirkstoffe, die mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffzusammensetzungen coformuliert werden können, umfassen die im Compendium of Pesticide Common Names: <http://www.hclrss.demon.co.uk/class-fungicides.html> (Index of common names) als Fungizide aufgeführten Verbindungen. Hierzu zählen beispielsweise:
35

- Acylalanine wie Benalaxyl, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl;
- Morpholinverbindungen wie Aldimorph, Dodine, Dodemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin, Guazatine, Iminoctadine, Spiroxamin, Tridemorph;
- 40 • Anilinopyrimidine wie Pyrimethanil, Mepanipyrim oder Cyrodinyl;

39
39

- Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin oder Streptomycin;
 - Azole wie Azaconazol, Bitertanol, Bromoconazol, Cyproconazol, Dichlobutrazol, Difenconazole, Dinitroconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, 5 Flusilazol, Flutriafol, Ketoconazol, Hexaconazol, Imazalil, Metconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Tebuconazol, Tetraconazol, Triadimefon, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol;
 - Dicarboximide wie Iprodion, Myclobutin, Procymidon, Vinclozolin;
 - Dithiocarbamate wie Ferbam, Nabam, Maneb, Mancozeb, Metam, Metiram, Propineb, Polycarbamat, Thiram, Ziram, Zineb; 10
 - Heterocyclische Verbindungen wie Anilazin, Benomyl, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dazomet, Dithianon, Famoxadon, Fenamidon, Fenarimol, Fuberidazol, Flutolanil, Furametpyr, Isoprothiolan, Mepronil, Nuarimol, Probenazol, Proquinazid, Pyrifenox, Pyroquilon, Quinoxifen, Silthiofam, 15 Thiabendazol, Thifluzamid, Thiophanat-methyl, Tiadinil, Tricyclazol, Triforine;
 - Nitrophenyl-derivate, wie Binapacryl, Dinocap, Dinobuton, Nitrophthal-isopropyl;
 - Phenylpyrrole wie Fenpiclonil oder Fludioxonil;
 - Strobilurine wie Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin und Trifloxystrobin;
 - sonstige Fungizide wie Acibenzolar-S-methyl, Benzoylbenzoat, Dodecylguanidin-Hydrochlorid, Benthiavalicarb, Carpropamid, Chlorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Diclomezin, Diclocymet, Diethofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetat, Fenoxanil, Ferimzone, Fluazinam, Fosetyl, Fosetyl-Aluminium, Iprovalicarb, Hexachlorbenzol, Metrafenon, Pencycuron, Propamocarb, 20 Phthalid, Toloclofos-methyl, Quintozene, Zoxamid;
 - Sulfensäure-derivate, insbesondere Sulfenamide wie Captafol, Captan, Dichlofluanid, Folpet, Tolyfluanid;
 - Zimtsäureamide und Analoge wie Dimethomorph, Flumetover oder Flumorph.
- 30 Hierzu zählen weiterhin:
- Iodverbindungen Diiodmethyl-p-tolylsulfon, 3-Iod-2-propinylalkohol, 4-Chlorphenyl-3-iodpropargylformal, 3-Brom-2,3-diiod-3-propenylethylcarbonat, 2,3,3-Triiodallylalkohol, 3-Brom-2,3-diiod-2-propenylalkohol, 35 3-Iod-2-propinyl-n-butylcarbammat, 3-Iod-2-propinyl-n-hexylcarbammat, 3-Iod-2-propinylphenylcarbammat, O-1-(6-Iod-3-oxohex-5-ynyl)butylcarbammat, O-1-(6-Iod-3-oxohex-5-ynyl)phenylcarbammat, Napcocide;
 - Phenolderivate wie Tribromphenol, Tetrachlorphenol, 3-Methyl-4-chlorphenol, Dichlorophen, o-Phenylphenol, m-Phenylphenol, 2-Benzyl-4-chlorphenol;

40-40

28

- Isothiazolinone wie N-Methylisothiazolin-3-on, 5-Chloro-N-methylisothiazolin-3-on, 4,5-Dichloror-N-octylisothiazolin-3-on, N-Octyl-isothiazolin-3-on;
- (Benz)isothiazolinone wie 1,2-Benzisothiazol-3(2H)on, 4,5-Trimethylisothiazol-3-on, 2-Octyl-2H-isothiazol-3-on;
- 5 • Pyridine wie 1-Hydroxy-2-pyridinthion (und ihre Na-, Fe-, Mn-, Zn-Salze), Tetrachlor-4-methylsulfonylpyridin;
- Metallseifen wie Zinn-, Kupfer-, Zinknaphthenat, -octoat, -2-ethylhexanoat, -oleat, -phosphat, -benzoat;
- 10 • Organozinnverbindungen, z. B. Tributyl(TBT)zinnverbindungen wie Tributylzinn und Tributyl(mononapthenoxy)zinnderivate;
- Dialkyldithiocarbamat und die Na- und Zn-Salze von Dialkyldithiocarbamaten, Tetramethylthiuramdisulfid;
- Nitrile wie 2,4,5,6-Tetrachlorisophthalodinitril;
- 15 • Benzthiazole wie 2-Mercaptobenzothiazol;
- Chinoline wie 8-Hydroxychinolin und deren Cu-Salze;
- Tris-N-(cyclohexyldiazeniumdioxy)-aluminium, N-(Cyclohexyldiazeniumdioxy)-tributylzinn, Bis-N-(cyclohexyldiazeniumdioxy)-kupfer;
- 3-Benzo(b)thien-2-yl-5,6-dihydro-1,4,2-oxathiazin-4-oxid (Bethoxazin).

20

Im Hinblick auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zum Schutz lignocellulosehaltiger Materialien sind insbesondere solche Fungizide bevorzugt, die beispielsweise gegenüber Schimmelpilzen, Holzverfärbenden und Holzzerstörenden Pilze oder sonstigen Holzschädigenden Mikroorganismen wirksam sind: Beispiele für Holzschädigende Mikroorganismen sind:

25

Holzverfärbende Pilze:

- Ascomyceten wie Ophiostoma sp. (z. B. Ophiostoma piceae, Ophiostoma piliferum), Ceratocystis sp. (z. B. Ceratocystis coerulescens), Aureobasidium pullulans, Sclerophoma sp. (z. B. Sclerophoma pityophila);
- 30 • Deuteromyceten wie Aspergillus sp. (z. B. Aspergillus niger), Cladosporium sp. (z. B. Cladosporium sphaerospermum), Penicillium sp. (z. B. Penicillium funiculosum), Trichoderma sp. (z. B. Trichoderma viride), Alternaria sp. (z. B. Alternaria alternata), Paecilomyces sp. (z. B. Paecilomyces variotii);
- 35 • Zygomyceten wie Mucor sp. (z. B. Mucor hiemalis); und

Holzzerstörende Pilze:

- Ascomyceten wie Chaetomium sp. (z. B. Chaetomium globosum), Humicola sp. (z. B. Humicola grisea), Petriella sp. (z. B. Petriella setifera), Trichurus sp. (z. B. Trichurus spiralis);
- 40

4/41

- Basidiomyceten wie *Coniophora* sp. (z. B. *Coniophora puteana*), *Coriolus* sp. (z. B. *Coriolus versicolor*), *Gloeophyllum* sp. (z. B. *Gloeophyllum trabeum*), *Lentinus* sp. (z. B. *Lentinus lepideus*), *Pleurotus* sp. (z. B. *Pleurotus ostreatus*), *Poria* sp. (z. B. *Poria placenta*, *Poria vaillantii*), *Serpula* sp. (z. B. *Serpula lacrymans*) und *Tyromyces* sp. (z. B. *Tyromyces palustris*).

Hiergegen sind insbesondere fungizide Wirkstoffe aus der Gruppe der Conazole, der Gruppe der Morpholine, der Gruppe der Strobilurine, der Gruppe der Thiazole, der Gruppe der Sulfenamide und der Gruppe der Iodverbindungen geeignet. Bevorzugt sind insbesondere solche Fungizide, die in der Biozidverordnung der Europäischen Union (VERORDNUNG (EG) Nr. 2032/2003 DER KOMMISSION vom 4. November 2003) in der Klasse 08 (Holzschutzmittel) genannt sind.

Die erfindungsgemäßen wässrigen Wirkstoffzusammensetzungen können den fungiziden Wirkstoff in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 0,2 bis 25 Gew.-% und insbesondere in einer Menge von 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung enthalten.

Durch das Abmischen der erfindungsgemäßen wässrigen Wirkstoffzusammensetzung mit konventionellen wässrigen Zubereitungen der vorgenannten Wirkstoffe erzielt man zum einen eine Verbreiterung des Wirkspektrums, wenn die konventionelle Zubereitung einen anderen Wirkstoff enthält als die erfindungsgemäße wässrige Wirkstoffzusammensetzung. Zum anderen gehen die Vorteile der erfindungsgemäßen Wirkstoffzusammensetzungen durch das Formulieren mit konventionellen wässrigen Wirkstoffzubereitungen, insbesondere die verbesserte Haftung an lignocellulosehaltigen Materialien und speziell an Holz, nicht verloren. Folglich kann man die Anwendungseigenschaften einer konventionellen wässrigen Wirkstoffzubereitung durch Formulierung mit einer erfindungsgemäßen insektiziden wässrigen Wirkstoffzusammensetzung des gleichen Wirkstoffs verbessern.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffzusammensetzungen sind mit einer Reihe von Vorteilen verbunden. Zum einen handelt es sich um stabile wässrige Formulierungen von insektiziden Wirkstoffen, die in Wasser nicht oder nur in geringem Ausmaß löslich sind. Insbesondere werden die bei konventionellen Suspensions-Formulierungen sowie bei Mikro- oder Nanodispersionen der Wirkstoffe beobachteten Phasentrennprobleme und ein Absetzen des Wirkstoffs nicht beobachtet, auch bei Anwendung drastischer Bedingungen wie sie in den für die Imprägnierung von Holz mit insektiziden Wirkstoffen angewendeten Prozessen auftreten. Der Gehalt an organischen flüchtigen Verbindungen ist bei üblicher Additivierung geringer als bei vergleichbaren konventionellen Formulierungen sowie im Vergleich zu Mikro- bzw. Nanodispersionen von Wirkstoffen. Gleichzeitig ist der Emulgatoranteil geringer, bezogen auf den eingesetzten Wirkstoff. Die

Y242

- Auswaschung des Wirkstoffs aus dem behandelten Material bei Einwirkung von Wasser (Leaching) ist im Vergleich zu anderen Formulierungen deutlich herabgesetzt. Weiterhin werden Wechselwirkungen der Wirkstoffe mit anderen Formulierungsbestandteilen oder Co-Wirkstoffen, wie sie bei konventioneller Formulierung häufig auftreten, nicht beobachtet. Zudem wird der Abbau der Wirkstoffe durch Substrat- oder Umwelteinflüsse, wie pH-Wert des Milieus oder UV-Strahlung verlangsamt oder gar ganz unterbunden. Eine verringerte Wirksamkeit des Wirkstoffs durch die Einbindung in eine Polymermatrix wird überraschenderweise nicht beobachtet.
- 5
- 10 Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Schutz lignocellulosehaltiger Materialien, insbesondere Holz, vor Befall mit oder Zerstörung durch Schadinsekten, insbesondere durch die zuvor genannten holzschädigenden Insekten. Das Verfahren umfasst die Behandlung des lignocellulosehaltigen Materials mit einer erfindungsgemäßen wässrigen Insektizid-Zusammensetzung und/oder mit einer daraus hergestellten pulverförmigen Insektizid-Zusammensetzung.
- 15
- Lignocellulosehaltige Materialien sind neben Holz und Folgeprodukten, z. B. Holzschnitte, Sperrholz, Spanplatten, MDF-Platten, OSB-Platten, weiterhin Zellstoffe und Zwischenprodukte bei der Papierherstellung, Gewebe auf Lignocellulosebasis wie
- 20 Baumwolle, Materialien auf Basis verholzter Einjahrespflanzen, beispielsweise Formkörper aus Rapsschäben, Bargasseeplatten, Strohplatten etc. Zu den lignocellulosehaltigen Materialien zählen weiterhin Gegenstände aus lignocellulosehaltigen Fasermaterialien wie Gewebe, Vliesstoffe, Papier, Pappe, Wärmedämmmaterialien, Seile, Taue etc. Geeignete Fasermaterialien für das erfindungsgemäße Verfahren umfassen Textilfasern wie Flachs, Leinen, Hanf, Jute, Baumwolle und Chinagrass, Papierfasern wie Flachs, Leinen, Hanf, Bambusfasern, Fasern aus Papiermaulbeerbaum und Holzzellstoff, weiterhin Nesselfaser, Manilahanf, Sisal, Kenaf und Kokosfaser.
- 25
- Das Behandeln kann in an sich bekannter Weise je nach Art des Substrats durch Besprühen, Streichen, Tauchen oder Tränken des Substrats mit einer unverdünnten oder
- 30 einer mit Wasser verdünnten erfindungsgemäßen Wirkstoffzusammensetzung oder durch Fluten des Substrats in einer unverdünnten oder mit Wasser verdünnten erfindungsgemäßen wässrigen Wirkstoffzusammensetzung erfolgen. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch bei der Herstellung des lignocellulosehaltigen
- 35 Materials, beispielsweise als Binder oder als Leimungsmittel, zugegen sein.
- Sofern es sich bei dem erfindungsgemäßen Substrat um Holz handelt, kann man die im Holzschutz üblichen Verfahren einsetzen, wie sie beispielsweise aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wood preservation, 5. Auflage auf CD-ROM, Wiley
- 40 VCH, Weinheim, 1997, Kapitel 7, bekannt sind. Hierzu zählen insbesondere Verfahren

Y3-43

zur Tränkung des Holzes mit Hilfe von Druckunterschieden, z. B. das Kesseldruckverfahren sowie die Doppelvakuumtränkung.

Das Behandeln derartiger Materialien mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffzusammensetzungen kann nach den hierfür üblichen Verfahren erfolgen und wird an die jeweils technischen Gegebenheiten in an sich bekannter Weise angepasst werden. Die Anwendungskonzentration und das Einbringen hängen dabei vom Gefährdungsgrad des Materials sowie von dem jeweiligen Behandlungsverfahren ab und liegt üblicherweise im Bereich von 0,05 mg bis 10 g Wirkstoff pro kg Material.

10

Bei Holzfolgeprodukten und Lignocellulose enthaltenden Materialien wird man häufig die unverdünnte wirkstoffhaltige Zusammensetzung einsetzen, beispielsweise zusammen mit dem verwendeten Bindemittel als Cobindemittel. Selbstverständlich ist auch ein separates Behandeln während oder nach der Herstellung, beispielsweise der Be-

15

leimung, möglich.

Neben den erwähnten Materialien auf Lignocellulosebasis können die erfindungsgemäßen wässrigen Wirkstoffzusammensetzung auch in anderen Bereichen des Materialschutzes gegen Befall mit tierischen Schädlingen eingesetzt werden. Beispielsweise können Häute, Felle oder Leder mit den erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzungen oder den daraus hergestellten Pulvern wirksam gegen einen Befall mit tierischen Schädlingen geschützt werden.

20

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung verdeutlichen, ohne sie jedoch einzuschränken:

25

Beispiel 1: Dispersionen D1 und D2

Allgemeine Herstellungsvorschrift:

30

465 g entionisiertes Wasser, 5 Gew.-% von Zulauf 1 und 10 Gew.-% von Zulauf 2 erhitzte man auf 80 °C. Nach 10 min begann man mit der Zugabe der Restmenge der Zulaufe 1 und 2. Die Zulaufdauer betrug 3,5 h. Nach Beendigung der Zulaufe behielt man die Mischung weitere 30 min bei 80 °C, kühlte dann auf Raumtemperatur ab.

35

Zulauf 1:

496,1 g entionisiertes Wasser

7,6 g Schwefelsäure (50 gew.-%ig)

361,0 g Methylmethacrylat

40

19,0 g Dimethylaminoethylmethacrylat

57,0 g Emulgatorlösung E1

4947

x g Wirkstoff (siehe Tabelle 1)

Zulauf 2:
Lösung von 1,5 g 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylisobutyramidin) in 63,3 g entionisier-
tem Wasser

Emulgatorlösung E1: 40 gew.-%ige wässrige Lösung eines durch sukzessive Ethoxy-
lierung von Stearylamin mit 4 - 5 Mol Ethylenoxid und anschließende Quaternisierung
mit Dimethylsulfat erhaltenen kationischen Emulgators.

Tabelle 1

Dispersion	Wirkstoff	x [g]
D1	Chlorfenapyr	5
D2	α -Cypermethrin	65

Die erhaltenen Dispersionen hatten einen Feststoffgehalt von ca. 29,5 Gew.-% und
eine Viskosität von 100 mPa·s. Das Polymerisat zeigte eine Glasübergangstemperatur
bei 87°C, bestimmt mittels DSC. Die mittlere Teilchengröße, bestimmt mittels Licht-
streuung, lag bei 157 bis 175 nm.

Beispiel 2: Dispersionen D3 und D4

Allgemeine Herstellungsvorschrift:

465 g entionisiertes Wasser, Zulauf 1 und 10 Gew.-% von Zulauf 2 erhitzte man auf
80 °C. Nach 10 min begann man mit der Zugabe der Restmenge von Zulauf 2 und von
Zulauf 3. Die Zulaufdauer von Zulauf 2 und Zulauf betrug 3,5 h. Nach Beendigung der
Zuläufe behielt man die Mischung weitere 30 min bei 80 °C, kühlte dann auf Raum-
temperatur ab.

Zulauf 1:
46,1 g entionisiertes Wasser
38,0 g Styrol
7,6 g 3-(N,N)-Dimethylaminopropylmethacrylamid
14,2 g Emulgatorlösung E1 (s.o.)

Zulauf 2:
Lösung von 1,5 g 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylisobutyramidin) in 63,3 g entionisier-
tem Wasser

4545

- Zulauf 3:
- 450,1 g entionisiertes Wasser
 - 7,6 g Acrylsäure
 - 270,0 g Methylmethacrylat
 - 5 57,0 g Dimethylaminoethylmethacrylat
 - 42,8 g Emulgatorlösung E1 (s.o.)
 - x g Wirkstoff (siehe Tabelle 2)

Tabelle 2

Dispersion	Wirkstoff	x [g]
D3	Chlorfenapyr	61,8
D4	α -Cypermethrin	42,9

10

Die erhaltenen Dispersionen hatten einen Feststoffgehalt von ca. 29,8 Gew.-% und eine Viskosität von 105 mPa·s. Das Polymerisat zeigte eine Glasübergangstemperatur bei 110 °C, bestimmt mittels DSC. Die mittlere Teilchengröße, bestimmt mittels Lichtstreuung, lag bei 155 bis 175 nm.

15

Beispiel 3: Dispersion D5

- 226 g entionisiertes Wasser, 5 Gew.-% von Zulauf 1 und 10 Gew.-% von Zulauf 2 erhitze man auf 80 °C. Nach 10 min begann man mit der Zugabe der Restmenge der Zuläufe 1 und 2. Die Zulaufdauer betrug 3,5 h. Nach Beendigung der Zuläufe behielt man die Mischung weitere 30 min bei 80 °C, kühlte dann auf Raumtemperatur ab.

20

Zulauf 1:

- 140,0 g entionisiertes Wasser
- 25 3,0 g H₂SO₄
- 22,5 g Emulgatorlösung E1
- 30,0 g Styrol
- 112,5 g Methylmethacrylat
- 7,5 g Dimethylaminoethylmethacrylat
- 30 21,71 g alpha-Cypermethrin

Zulauf 2: 0,6 g 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylisobutyramidin) in 25 g Wasser

- Die erhaltene Dispersion hatte einen Feststoffgehalt von 28,7 Gew.-% und eine Viskosität von 100 mPa·s. Das Polymerisat zeigte eine Glasübergangstemperatur bei 78,3°C, bestimmt mittels DSC. Die mittlere Teilchengröße, bestimmt mittels Lichtstreuung, lag bei 107 nm.

35

2/16
46

Referenzbeispiel: anionische Dispersion D6 (nicht erfindungsgemäß)

- 577 g entionisiertes Wasser, 5 Gew.-% von Zulauf 1 und 10 Gew.-% von Zulauf 2 er-
hitzte man auf 80 °C. Nach 10 min begann man mit der Zugabe der Restmenge der
5 Zulaufe 1 und 2. Die Zulaufdauer betrug 3,5 h. Nach Beendigung der Zulaufe behielt
man die Mischung weitere 30 min bei 80 °C, kühlte dann auf Raumtemperatur ab.

Zulauf 1:

- 420,0 g Wasser
10 31,3 g Emulgator E2
23,5 g Methacrylsäure
446,5 g Methylmethacrylat
14,1 g alpha-Cypermethrin

- 15 Zulauf 2: 75,2 g einer 2,5-gew.-%igen Lösung von Natriumperoxodisulfat in Wasser

Emulgator E2 : Natriumsalz des Schwefelsäurehalbesters eines ethoxilierten
C₁₂₋₁₄-Alkanols (Ethoxilierungsgrad 30)

- 20 Die erhaltene Dispersion hatte einen Feststoffgehalt von 29,8 Gew.-% und eine Visko-
sität von 100 mPa·s. Das Polymerisat zeigte eine Glasübergangstemperatur bei
122,7°C, bestimmt mittels DSC. Die mittlere Teilchengröße, bestimmt mittels Licht-
streuung, lag bei 178 nm.

- 25 Beispiel 4: Dispersionen D7 bis D16

- In zu Beispiel 2 analoger Weise wurden wässrige Polymerdispersionen D7 bis D16
hergestellt, wobei die Monomerzusammensetzungen von Zulauf 1 und Zulauf 3 in Ta-
belle 3 angegeben sind. Das Gewichtsverhältnis der Monomere in Zulauf 1 zu den Mo-
30 nomeren in Zulauf 3 war in allen Fällen 4:6. In allen Fällen enthielt Zulauf 3 9 pphm α-
Cypermethrin, bezogen auf die in Zulauf 3 enthaltenen Monomere. In der Dispersion
D9 enthielt Zulauf 1 zusätzlich 5 pphm α-Cypermethrin, bezogen auf die in Zulauf 1
enthaltenen Monomere.

35

40

Tabelle 3

	D7	D8	D9	D10	D11	D12	D13	D14	D15	D16
Zulauf 1										
Styrol pphm ¹⁾	78	100	99,8	100	99,8	--	--	--	77,8	77,8
MMA pphm ¹⁾	22	--	--	--	--	100	99,8	99,9	22	22
BDGA pphm ¹⁾	--	--	--	--	--	--	--	--	0,2	--
AMA pphm ¹⁾	--	--	0,2	--	0,2	--	0,2	0,1	--	0,2
Zulauf 3										
Styrol pphm ¹⁾	--	20	--	--	--	20	20	20	--	--
MMA pphm ¹⁾	95	75	95	95	95	75	75	75	95	95
DMAEMA pphm ¹⁾	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

1) pphm: Gewichtsprozent, bezogen auf die im Zulauf enthaltenen Monomere

5 MMA: Methylmethacrylat

BDGA: Butylglykol-Diacrylat

AMA: Allylmethacrylat

DMAEMA: Dimethylaminoethylmethacrylat

10 Alle Dispersionen wiesen mittlere Teilchengrößen unterhalb 100 nm auf. Die Dispersionen D12, D13 und D14 hatten eine Kern-Schale-Morphologie, wobei die Schale Styrol aufwies (bestimmt in einer Butylmethacrylat-Matrix, mittels Transmissionselektronenmikroskopie und RuO₄-Kontrastierung). Alle übrigen Dispersionen wiesen eine sogenannte Brombeer-Morphologie auf.

15

Anwendungstechnische Prüfung:

Insektizide Wirksamkeit

20 Die insektizide Wirkung der Zusammensetzungen ließ sich durch den folgenden Versuch zeigen:

Die erfindungsgemäße wässrige Wirkstoffzusammensetzung aus Beispiel 3 wurde mit Wasser auf drei unterschiedliche Wirkstoffkonzentrationen verdünnt. Zu Vergleichszwecken wurde die nicht erfindungsgemäße anionische Dispersion D6 untersucht, sowie α -Cypermethrin in Aceton gelöst und die Lösung mit weiterem Aceton auf die entsprechenden Wirkstoffkonzentrationen verdünnt.

25

30 Zur Bestimmung der Wirksamkeitsgrenzen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung gegenüber holzerstörenden Bodentermiten (*Reticulitermes santonensis*) wurden Holzproben aus *Pinus* spp. mit den Abmessungen 25 x 25 x 6 mm³ (Southern Yellow

Pine) nach dem amerikanischen Prüfstandard AWP A E1-97 (siehe hierzu „Standard method for laboratory evaluation to determine resistance to subterranean termites“, American Wood-Preservers' Association, 2001) im Zwangsversuch nach Auswaschbeanspruchung gemäß DIN EN 84: 1997-01 (siehe hierzu „beschleunigte Alterung von behandeltem Holz vor biologischen Prüfungen“, Europäisches Komitee für Normung) getestet.

Die durch den Termitenangriff bewirkte Zerstörung des Holzes wurde nach 4-wöchiger Prüfzeit durch eine visuelle Bonitierung der Probehölzer gemäß AWP A E1-97 erfasst. Darüber hinaus wurde die Mortalitätsrate unter den Termiten abgeschätzt.

Wenn die Probehölzer noch intakt waren (Bewertung mit 10 bis 9 „sound-light attack“ auf einer Skala von 10 bis 0) wird der durch das Schutzmittel bei einer bestimmten Wirkstoffkonzentration erreichte Schutz des Holzes als ausreichend angesehen.

Für die erfindungsgemäße wässrige kationisch ausgestaltete Wirkstoffzusammensetzung wurde ein Grenzwert für α -Cypermethrin nach Auswaschung von $\geq 20 \text{ g/m}^3$ bestimmt. Bei dieser Mindestkonzentration ist das Holz ausreichend geschützt (im vorliegenden Fall Bewertung 10 „sound, surface nibbles permitted“). Für den zu Vergleichszwecken in reinem Aceton gelösten Wirkstoff lag der Grenzwert nach Auswaschung bei 29-40 g/m^3 (siehe Tabelle 3).

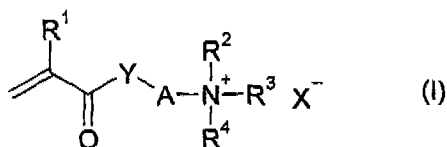
Tabelle 3:

Prüftermite: <i>R. santonensis</i> Dispersion	Grenzen der Wirksamkeit [g/m^3] nach Auswaschbeanspruchung (EN 84)
D5	≥ 20
D6	21 - 33
Lösung von α -Cypermethrin	29 - 40

Für die Bewertung eines Holzschutzmittels in der Praxis ist insbesondere der obere Wert nach Auswaschung maßgeblich. Die in Tabelle 3 dargestellten Ergebnisse belegen, dass die erfindungsgemäße kationisch ausgestaltete Wirkstoffzusammensetzung D5 eine bessere Wirksamkeit gegen holzerstörende Bodentermiten zeigt als die entsprechend anionisch ausgestaltete Formulierung D6 bzw. als der reine Wirkstoff in organischem Lösungsmittel.

Patentansprüche:

1. Insektizid-Zusammensetzung in Form einer wässrigen Dispersion feinteiliger, wenigstens einen insektiziden organischen Wirkstoff mit einer Wasserlöslichkeit von nicht mehr als 5 g/l bei 25 °C/1013 mbar enthaltender Polymerpartikel mit einer mittleren Teilchengröße, bestimmt durch dynamische Lichtstreuung, von nicht mehr als 500 nm, wobei die den wenigstens einen insektiziden Wirkstoff enthaltenden Polymerpartikel eine positive Oberflächenladung aufweisen und die wässrige Dispersion der wirkstoffhaltigen Polymerpartikel erhältlich ist durch radikalische wässrige Emulsionspolymerisation einer Monomierzusammensetzung ethylenisch ungesättigter Monomere M, worin die ethylenisch ungesättigten Monomere M den wenigstens einen insektiziden Wirkstoff in gelöster Form enthalten.
2. Insektizid-Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin die Monomere M 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere M, wenigstens eines monoethylenisch ungesättigten Monomeren M-k, das wenigstens eine kationische Gruppe und/oder wenigstens eine im Wässrigen protonierbare Gruppe aufweist, umfassen.
3. Insektizid-Zusammensetzung nach Anspruch 2, wobei das Monomer M-k ausgewählt ist unter Monomeren der allgemeinen Formel I



- 25 worin
- R¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,
- R², R³ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, und
- 30 R⁴ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten,
- Y für Sauerstoff, NH oder NR⁵ mit R⁵ = C₁-C₄-Alkyl steht,
- 35 A für C₂-C₈-Alkylen, das gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen ist, steht und
- X⁻ für ein Anionenäquivalent steht,

und für $R^4 = H$ den freien Basen der Monomere der Formel I.

- 5 4. Insektizid-Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die wässrige Dispersion der wirkstoffhaltigen Polymerpartikel erhältlich ist durch radikalische wässrige Emulsionspolymerisation der Monomerzusammensetzung in Gegenwart einer kationischen oberflächenaktiven Substanz.
- 10 5. Insektizid-Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Monomere M 60 bis 99 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere M, wenigstens eines neutralen, monoethylenisch ungesättigten Monomeren M1 mit einer Wasserlöslichkeit von nicht mehr als 60 g/l bei 25 °C umfassen.
- 15 6. Insektizid-Zusammensetzung nach Anspruch 6, worin die Monomere M1 ausgewählt sind unter vinylaromatischen Monomeren, C_2 - C_{10} -Alkylacrylaten und C_1 - C_{10} -Alkylmethacrylaten.
- 20 7. Insektizid-Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polymerisat eine Glasübergangstemperatur T_g von wenigstens 10 °C aufweist.
- 25 8. Insektizid-Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend den wenigstens einen insektiziden Wirkstoff in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der zur Herstellung des Polymerisats eingesetzten Monomere M.
- 30 9. Insektizid-Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin der insektizide Wirkstoff ausgewählt ist unter Pyrethroiden, Carbamaten, Organo(thio)phosphaten, arthropoden Wachstumsregulatoren, Chlorfenapyr und Neonicotinoiden.
- 35 10. Insektizid-Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Polymerteilchen den wenigstens einen insektiziden Wirkstoff als alleinigen Wirkstoff enthalten.
11. Insektizid-Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit einem Gehalt an flüchtigen organischen Bestandteilen von weniger als 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.
- 40 12. Insektizid-Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit einem Feststoffgehalt von 10 bis 60 Gew.-%.

51/81

13. Verfahren zur Herstellung einer Insektizid-Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend eine radikalische, wässrige Emulsionspolymerisation einer Monomierzusammensetzung ethylenisch ungesättigter Monomere M, worin die ethylenisch ungesättigten Monomere M den wenigstens einen insektiziden Wirkstoff in gelöster Form enthalten, wobei die Monomere M wenigstens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer M-k, das wenigstens eine kationische Gruppe und/oder wenigstens eine im Wässrigen protonierbare Gruppe aufweist, umfassen und/oder die Emulsionspolymerisation in Gegenwart wenigstens einer kationischen, oberflächenaktiven Substanz erfolgt.
14. Pulverförmige Insektizidzusammensetzung, erhältlich durch Trocknen einer wässrigen Insektizidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12.
15. Verwendung einer wässrigen Insektizidzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 oder einer pulverförmigen Zusammensetzung gemäß Anspruch 14 zur Bekämpfung von Schadinsekten.
16. Verwendung einer wässrigen Insektizid-Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 oder einer pulverförmigen Insektizidzusammensetzung gemäß Anspruch 14 zum Schutz von lignocellulosehaltigen Materialien vor einem Befall durch Schadinsekten.
17. Verfahren zum Schutz lignocellulosehaltiger Materialien vor Befall oder Zerstörung durch Schadinsekten, umfassend die Behandlung des lignocellulosehaltigen Materials mit einer wässrigen Insektizid-Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 und/oder mit einer pulverförmigen Insektizid-Zusammensetzung gemäß Anspruch 14.
18. Verfahren nach Anspruch 16, wobei es sich bei dem lignocellulosehaltigen Material um Holz handelt.

5752
[Redacted]

COMPOSICIÓN ACUOSA INSECTICIDA Y SU USO PARA LA PROTECCIÓN DE MATERIALES QUE CONTIENEN LIGNOCELULOSA

La presente invención se refiere a composiciones acuosas insecticidas en forma de una dispersión de partículas poliméricas finas que contienen por lo menos un principio activo orgánico insecticida cuya hidrosolubilidad no es mayor de 5 g/l a 25° C y 1013 milibares, y el uso de esas composiciones acuosas insecticidas para proteger materiales que contienen lignocelulosa, en particular la madera, del ataque de insectos dañinos.

En las materias primas basadas en materiales que contienen lignocelulosa, en particular las basadas en madera, existe, como es sabido, el peligro de que sean atacadas por insectos dañinos, por ejemplo coleópteros, hormigas o comejenes (termes) que destruyen la madera. Puesto que esos ataques pueden llevar a que la materia prima sea dañada y, en caso extremo, totalmente destruida, se emprenden esfuerzos de gran envergadura para proteger esas materias primas de esos ataques.

Los agentes clásicos para proteger las maderas, hechos a base de aceites de alquitrán, tales como el carbolíneo, resultan poco atractivos a causa de su peculiar olor y por ser potencialmente carcinógenos. Puesto que esos principios activos son por lo común sustancias insolubles en agua, se los formula de ordinario como soluciones en disolventes orgánicos (véase *Ullmann's Encyclopedia* de E. H. Pommer, "Wood Preservation", capítulo 2, en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5ª ed., en CD-ROM, Wiley-VCH Weinheim 1997). La aplicación de disolventes implica empero costos adicionales y además tampoco resulta deseable por razones de higiene de trabajo, como asimismo por razones de protección ambiental. Existe asimismo el peligro de que los principios activos sean barridos por el lavado causado por influencias atmosféricas, por lo cual la resistencia de esos equipamientos insecticidas frente a las inclemencias del tiempo a menudo no es satisfactoria.

Por la US 3,400,093 se conocen dispersiones poliméricas acuosas que contienen insecticidas, las cuales son preparadas mediante polimerización en emulsión de monómeros etilénicamente insaturados, proceso en el cual los monómeros aplicados para la polimerización contienen, disuelto, un principio activo insecticida insoluble en agua. Las dispersiones poliméricas que contienen insecticidas y que allí se describen se aplican para la preparación de agentes de recubrimiento con capas, basados en agua, tales como las pinturas de dispersión, y tienen por finalidad garantizar que la capa posea una acción insecticida. Sin embargo, esas dispersiones

5383

poliméricas no son apropiadas para proteger maderas.

La solicitud de patente alemana 102004020332.6, más antigua, describe composiciones acuosas de principios activos, que contienen por lo menos un principio activo orgánico fungicida con una hidrosolubilidad de no más de 5 g/l a 25° C / 1013 milibares y un polímero en forma de partículas finas cuyo tamaño medio, determinado por dispersión dinámica de la luz, no es mayor de 300 nm; las partículas del polímero de partículas finas contienen el principio activo y el polímero está sintetizado preponderantemente a base de monómeros etilénicamente insaturados con una hidrosolubilidad de no más de 30 g/l a 25° C. Esas composiciones son apropiadas para proteger maderas de hongos que les son nocivos.

La también anterior solicitud de patente alemana 102004037850.9 describe composiciones acuosas de principios activos, que contienen por lo menos un principio activo orgánico fitoprotector, por ejemplo de acción insecticida, fungicida, acaricida o herbicida, con una hidrosolubilidad de no más de 5 g/l a 25° C / 1013 milibares, y un polímero en forma de partículas finas; esas composiciones de principios activos pueden obtenerse mediante un procedimiento de polimerización escalonada en emulsión, que se lleva a cabo en una suspensión acuosa de las partículas sólidas del principio activo, presentando las partículas del principio activo en esa suspensión un tamaño medio, determinado por dispersión dinámica de la luz, no mayor de 1200 nm. De ese modo, se obtienen partículas del principio activo polimérico, en las cuales ese principio activo en forma de partículas está dado envuelto en el polímero en emulsión.

La presente invención tiene pues por finalidad proporcionar composiciones acuosas de principios activos insecticidas poco hidrosolubles, es decir cuya hidrosolubilidad sea de menos de 5 g/l, en particular de menos de 1 g/l a 25° C y 1013 milibares, que sean apropiados provechosamente para proteger materiales que contienen lignocelulosa, en particular maderas, de ser atacados por insectos nocivos. En particular, las composiciones deberían contener compuestos orgánicos volátiles, tales como disolventes orgánicos, sólo en cantidades pequeñas o no contenerlos en absoluto. Además, el principio activo no debería perderse por el lavado que sufran los materiales que son tratados, o perderse sólo en proporción exigua. Asimismo, las composiciones acuosas de principios activos deberían presentar una mayor estabilidad que las suspensiones o microemulsiones convencionales de principios activos orgánicos.

Sorprendentemente, se comprobó que ese objetivo podía lograrse por medio de una composición acuosa de principio activo, en la que el principio activo insecticida

54 84

no soluble o sólo poco soluble en agua estuviese presente en las partículas finas de un polímero no hidrosoluble, las cuales partículas tuviesen un tamaño promedio, determinado por dispersión dinámica de la luz, de no más de 500 nm y una carga superficial catiónica, y en la que la dispersión acuosa de la partícula polimérica que contiene el principio activo fuese obtenible por polimerización en emulsión acuosa por radicales de una composición monomérica de monómeros M etilénicamente insaturados, en la que esos monómeros M etilénicamente insaturados contuviesen el principio activo insecticida, que tiene que ser por lo menos uno, en forma disuelta.

La invención se refiere pues a una composición insecticida en forma de una dispersión acuosa de partículas poliméricas finas que contienen por lo menos un principio activo orgánico insecticida con una hidrosolubilidad no mayor de 5 g/l a 25°C y 1013 milibares, en la que las partículas tienen un tamaño medio, determinado por dispersión dinámica de la luz, no mayor de 500 nm, en particular no mayor de 300 nm, presentando la partícula polimérica que contiene el principio activo insecticida, que es por lo menos uno, una carga superficial catiónica, y pudiendo obtenerse la dispersión acuosa de las partículas poliméricas que contienen el principio activo por polimerización en emulsión acuosa por radicales de una composición monomérica de monómeros M etilénicamente insaturados, conteniendo esos monómeros el principio activo insecticida, que es por lo menos uno, en forma disuelta.

Las composiciones conformes a la invención son preparaciones acuosas estables de principios activos insecticidas no solubles o sólo poco solubles en agua, apropiadas en principio para todas las aplicaciones en las cuales se desee lograr una protección eficaz de materiales contra el ataque de insectos dañinos tales como coleópteros, hormigas o termites perjudiciales para la madera. Pese a la inserción del principio activo orgánico insecticida en una matriz polimérica, la cantidad necesaria que hay que aplicar para lograr una protección eficaz no es mayor que en la aplicación de preparaciones convencionales de principios activos, basadas en disolventes, y en algunos casos es incluso menor. Además, se mejora la penetración del principio activo en el material que contiene lignocelulosa, de modo tal que la protección se mantiene aun cuando se trabaja o se destruye la superficie del material. Además, con esas composiciones se logra obtener equipamientos insecticidas que se destacan por un alto grado de resistencia frente a las inclemencias del tiempo y que tienden menos a desangrarse. Por eso, la presente invención se refiere también a la aplicación de esas composiciones acuosas para combatir insectos, en particular para combatir insectos perjudiciales para las maderas tales como las termites, las hormigas y los coleópteros

que atacan la madera. Por combatir se entiende aquí y en lo que sigue tanto impedir o evitar el ataque de los insectos dañinos como también matar a los insectos en los materiales atacados.

Las composiciones conformes a la invención son apropiadas de manera particular para combatir insectos dañinos en maderas y otros materiales que contienen lignocelulosa y en particular para proteger esos materiales del ataque de insectos dañinos. Por eso, una forma especial de realización de la invención se refiere al empleo de esas composiciones para proteger materiales que contienen lignocelulosa, en particular las maderas, contra el ataque por insectos dañinos, en particular contra un ataque perpetrado por insectos perjudiciales para la madera tales como coleópteros, hormigas y termites que dañan maderas, así como a la matanza de esos insectos en los materiales afectados.

Las composiciones acuosas conformes a la invención son empero también apropiadas para otros usos en los cuales se desea combatir insectos dañinos, por ejemplo en la protección de plantas contra insectos que las dañan, en el tratamiento de semillas y como agentes de tratamiento de los suelos.

Los tamaños de las partículas en el polímero de partículas finas son tamaños de media ponderada determinables por dispersión dinámica de la luz. Para el entendido en la materia son corrientes los procedimientos que sirven para ese fin, por ejemplo sabidos de 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. El tamaño medio de las partículas se halla preferentemente en el intervalo de 10 a 300 nm, en particular en el intervalo de 20 a 250 nm, de manera particularmente preferida en el intervalo de 30 a 200 nm y de manera particularmente preferida en el intervalo de 30 a 150 nm.

En las composiciones conformes a la invención, las partículas del polímero presentan una carga superficial positiva, es decir presentan en su superficie cargas positivas que compensan eventuales cargas negativas que puedan existir. Es sabido que esa carga superficial puede lograrse, por ejemplo, cuando los monómeros M que hay que polimerizar comprenden monómeros catiónicos y/o monómeros con por lo menos un grupo protonizable en agua (monómeros M-k). Una carga superficial positiva puede lograrse también, como es sabido, llevando a cabo la polimerización en emulsión en presencia de sustancias superficieactivas tales como tensioactivos y

5656

coloides protectores, que a su vez tienen una carga positiva y/o presentan por lo menos un grupo funcional protonizable en agua (cfr. US 5,874,524). Esas sustancias se designan en lo que sigue como sustancias superficieactivas O-k. Va de suyo que los monómeros M-k catiónicos o, en su caso, protonizables y/o las sustancias superficieactivas O-k son aplicadas en una cantidad tal que las cargas positivas de esas sustancias que de ese modo se introducen preponderan sobre posibles cargas negativas o grupos ácidos, es decir, desprotonizables en los monómeros que se aplican para la polimerización y en las sustancias superficieactivas. Sin pretensiones de limitarse a una teoría, se supone que en las composiciones conformes a la invención el principio activo orgánico insecticida insoluble o poco solubles en agua está presente, finamente distribuido, en la matriz polimérica formada por los monómeros M. La carga superficial puede estimarse a través de la relación entre la cantidad total de los monómeros M polimerizados y de principio activo respecto a la cantidad total de monómeros catiónicos M-k y la sustancia superficieactiva O-k, deduciéndose monómeros que presenten grupos de ácidos y sustancias superficieactivas aniónicas. Preferentemente, los monómeros M-k o, en su caso, la sustancia superficieactiva se aplican en una cantidad tal que el excedente de cargas catiónicas o, en su caso, de grupos básicos en el polímero sea de por lo menos 0,02 mol por cada kilogramo de polímero + principio activo, y en particular en el intervalo de 0,05 a 1,5 mol por cada kilogramo de polímero + principio activo.

Los valores que aquí se indican para el excedente de cargas catiónicas se corresponden con la diferencia entre la cantidad de carga catiónica que resulta de los componentes catiónicos o, en su caso, básicos del polímero, y la cantidad de carga aniónica resultante de los componentes aniónicos o, en su caso, ácidos del polímero. El excedente de carga catiónica es equiparable en este caso a la carga superficial catiónica. Son componentes catiónicos o, en su caso, básicos del polímero, tanto los monómeros catiónicos o, en su caso, básicos aplicados para la preparación como también las sustancias superficieactivas catiónicas o, en su caso, básicas. De acuerdo con esto, los componentes aniónicos del polímero son tanto los monómeros aniónicos o, en su caso, ácidos aplicados para la preparación como también las sustancias superficieactivas aniónicas o, en su caso, ácidas.

Como monómeros M entran en cuenta en principio todos los monómeros eilénicamente insaturados que pueden ser polimerizados según el método de una polimerización en emulsión acuosa. Por lo tanto, la mezcla monomérica comprende de ordinario preponderantemente monómeros monoetilénicamente insaturados no

57 57

solubles o poco solubles en agua, es decir cuya hidrosolubilidad no es mayor de 30 g/l (a 25° C y 1013 milibares). Esos monómeros son llamados en lo que sigue también monómeros M1. En particular, la hidrosolubilidad de los monómeros M1 oscila, dadas esas condiciones, entre 0,1 y 20 g/l. Su proporción entre los monómeros M es por lo común de por lo menos 60% en peso, en particular de por lo menos 70% en peso, preferentemente de por lo menos 80%, por ejemplo 60 a 100% en peso, preferentemente de 70 a 99,5% en peso, particularmente 75 a 99,5% en peso, de manera particularmente preferida 80 a 99% en peso, y especialmente preferida de 90 a 98% en peso.

Entre los monómeros M1 se cuentan monómeros vinilaromáticos tales como el estireno, el α -metilestireno, el ter-butilestireno y el viniltolueno, ésteres ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -monotilénicamente insaturados con 3 a 8 y en particular con 3 ó 4 átomos de carbono con alcoholes- C_1 - C_{10} o con cicloalcoholes- C_3 - C_8 , en particular los ésteres del ácido acrílico, del ácido metacrílico, del ácido crotonico, los diésteres del ácido maleico, del ácido fumárico y del ácido itacónico y de manera particularmente preferida los ésteres del ácido acrílico con alcoholes- C_2 - C_{10} (=acrilatos de alquilo- C_2 - C_{10}) 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-ethylhexilo y el acrilato de 3-propilheptilo y los ésteres de ácido metacrílico con alcoholes- C_1 - C_{10} , tales como el metacrilato de metilo, el metacrilato de etilo, el metacrilato de n-butilo, el metacrilato de isobutilo, el metacrilato de ter-butilo, el metacrilato de n-hexilo y demás. Son además monómeros M1 apropiados los ésteres vinílicos y alílicos de ácidos carboxílicos alifáticos con 3 a 10 átomos de carbono, por ejemplo el propionato de vinilo así como los ésteres vinílicos de ácidos versatic® (versatatos de vinilo), haluros de vinilo como el cloruro de vinilo y el cloruro de vinilideno, diolefinas conjugadas tales como el butadieno y el isopreno así como olefinas- C_2 - C_6 , tales como el etileno, el propeno, el 1-buteno y el n-hexeno. Monómeros M1 preferidos son los monómeros vinilaromáticos, los acrilatos de alquilo- C_2 - C_{10} , en particular los acrilatos de alquilo- C_2 - C_8 , en especial el acrilato de ter-butilo así como metacrilatos de alquilo- C_1 - C_{10} , y en particular metacrilatos de alquilo- C_1 - C_4 . En particular, por lo menos el 50% en peso de los monómeros M1 son seleccionados de entre monómeros vinilaromáticos, en particular el estireno, ésteres de ácido metacrílico con alcoholes- C_1 - C_4 , en particular el metacrilato de metilo y el acrilato de ter-butilo y hasta un 50% en peso de los monómeros M1 son seleccionados de entre monómeros M1 distintos de los antedichos, en especial de entre los acrilatos de alquilo- C_2 - C_8 . Son monómeros M1

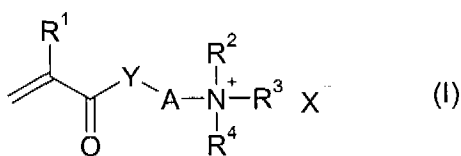
particularmente preferidos los monómeros vinilaromáticos, en especial el estireno, y mezclas de monómeros vinilaromáticos con los antedichos acrilatos de alquilo-C₂-C₈ y/o metacrilatos de alquilo-C₁-C₄, en particular mezclas que tengan una proporción de sustancias vinilaromáticas de por lo menos un 60% en peso, por ejemplo 60 a 95% en peso, tomando como referencia la cantidad total de monómeros M1.

Son también monómeros M1 particularmente preferidos los metacrilatos de alquilo-C₁-C₄, en especial el metacrilato de metilo y mezclas de metacrilatos de alquilo-C₁-C₄ con acrilatos de alquilo-C₂-C₄, y/o sustancias vinilaromáticas, en particular de mezclas con una proporción de metacrilatos de alquilo-C₁-C₄, en especial de metacrilato de metilo, de por lo menos un 60% en peso, por ejemplo 60 a 95% en peso, tomando como referencia la cantidad total de monómeros M1.

En una primera forma de realización de la invención, los monómeros M comprenden por lo menos un monómero M-k, monoetilénicamente insaturado, que presenta por lo menos un grupo catiónico y/o por lo menos un grupo protonizable en lo acuoso. La cantidad de monómeros M-k está entonces típicamente dentro del intervalo que va de 0,1 a 30% en peso, en particular en el intervalo de 0,5 a 20% en peso y en especial en el intervalo de 1 a 15% en peso, tomando como referencia la cantidad total de monómeros M.

Son monómeros M-k apropiados aquellos que presentan un grupo amino protonizable, un grupo cuaternario, un grupo imino protonizable o un grupo imino cuaternarizado. Ejemplos de monómeros con un grupo imino protonizable son el N-vinilimidazol y las vinilpiridinas. Ejemplos de monómeros con un grupo imino cuaternarizado son las sales de N-alquilvinilpiridinio y las sales de N-alquil-N'-vinilimidazolinio tales como el cloruro de N-metil-N'-vinilimidazolinio o el metosulfato.

Entre los monómeros M-k se prefieren en particular los monómeros de la fórmula general I



en la que

R¹ significa oxígeno o alquilo-C₁-C₄, en particular hidrógeno o metilo,
 R², R³, significan, independientemente el uno del otro, alquilo-C₁-C₄, en particular metilo, y

5989

- R⁴ significa hidrógeno o alquilo-C₁-C₄, en particular hidrógeno o metilo,
- Y representa oxígeno, NH o NR⁵, siendo R⁵ = alquilo-C₁-C₄,
- A representa alquilenos-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;
- X⁻ representa un equivalente de anión, por ejemplo haluros tales como Cl⁻, BF₄⁻, HSO₄⁻, ½SO₄⁻ o CH₃OSO₃⁻, etc.

y representan a R⁴ = H, las bases libres de los monómeros de la fórmula I.

Ejemplos de monómeros de la fórmula I son el acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, el metacrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, la 2-(N,N-dimetilamino)etilacrilamida, la 3-(N,N-dimetilamino)propilacrilamida, la 3-(N,N-dimetilamino)propilmetacrilamida, la 2-(N,N-dimetilamino)etilmetacrilamida, el cloruro de acrilato de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilo, el cloruro de metacrilato de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilo, el cloruro de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilmetacrilamida, el cloruro de 3-(N,N,N-trimetilamonio)propilacrilamida, el cloruro de 3-(N,N,N-trimetilamonio)propilmetacrilamida, el cloruro de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilacrilamida, así como los correspondientes hidrogenosulfatos, metosulfatos, tetrafluoroboratos y sulfatos.

Junto a los monómeros M1 y a los eventualmente presentes monómeros M-k, también los monómeros M pueden también comprender monómeros M2, distintos de aquéllos, que son etilénicamente insaturados. Entre los monómeros M2 se cuentan:

- monómeros M2a monoetilénicamente insaturados, que presentan por lo menos un grupo ácido o por lo menos un grupo aniónico, en particular monómeros M2a que presentan un grupo de ácido sulfónico, un grupo de ácido fosfónico y uno o dos grupos de ácido carboxílico, así como las sales de los monómeros M2a, en particular las sales de metales alcalinos, por ejemplo las sales de sodio y de potasio así como las sales de amonio. Entre los monómeros M2a se cuentan ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados, en particular el ácido vinilsulfónico, el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, el ácido 2-acriloxietanosulfónico y el ácido 2-metacriloxietanosulfónico, los ácidos 3-acriloxi- y 3-metacriloxipropanosulfónicos, el ácido vinilbencenosulfónico y las sales de éstos, ácidos fosfónicos etilénicamente insaturados tales como el ácido vinilfosfónico y el éster dimetilico de ácido vinilfosfónico y las sales de éstos, y ácidos mono-C₃-C₈, y di-C₄-C₈-carboxílicos, en particular el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotónico, el ácido maleico, el ácido

6022

fumárico y el ácido itacónico. La proporción de los monómeros M2a a menudo no será mayor del 10% en peso, preferentemente no mayor del 5% en peso, por ejemplo del 0,1 al 10% en peso y en particular del 0,2 al 5% en peso, tomando como referencia la cantidad total de los monómeros M, eligiéndose la proporción de los monómeros M2a de tal modo que la carga aniónica que aportan los monómeros M2a no supere la carga catiónica aportada por las sustancias superficieactivas o, en su caso, los monómeros M-k. En una forma de realización preferida, los monómeros M no comprenden monómeros M2a o menos de 0,1% en peso de monómeros M2a;

- monómeros M2b monoetilénicamente insaturados y neutros, que presentan una hidrosolubilidad de por lo menos 50 g/l a 25° C y en particular de por lo menos 100 g/l a 25° C. Ejemplos de ello son las amidas de los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados anteriormente mencionados, en particular la acrilamida y la metacrilamida, nitrilos etilénicamente insaturados tales como el metacrilnitrilo y el acrilnitrilo, ésteres hidroxialquílicos de los antedichos ácidos mono-C₁-C₄-carboxílicos α,β -etilénicamente insaturados y de los ácidos di-C₁-C₄-carboxílicos, en particular el acrilato de hidroxietilo, el metacrilato de hidroxietilo, el acrilato de 2- y de 3-hidroxipropilo, el metacrilato de 2- y de 3-hidroxipropilo, ésteres de los antedichos ácidos mono- y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con polialquilen-C₂-C₄-glicoles, en particular los ésteres de esos ácidos carboxílicos con polietilenglicol o alquil-polietilenglicoles, presentando el resto del (alquil)polietilenglicol por lo común un peso molecular dentro del intervalo de 100 a 3000. Entre los monómeros M2b se cuentan asimismo las N-vinilamidas de ácidos C₁-C₁₀-carboxílicos alifáticos y N-vinillactamas tales como la N-vinilformamida, la N-vinilacetamida, la N-vinilpirrolidona y la N-vinilcaprolactama. La proporción de los monómeros M2b no será, preferentemente, mayor del 30% en peso y en particular no mayor del 20% en peso, por ejemplo 0,1 a 20 y en particular de 0,5 a 10% en peso, tomando como referencia la cantidad total de los monómeros M;
- monómeros M2c, que presentan dos o más enlaces dobles etilénicamente insaturados no conjugados. Su proporción, de ordinario, no es mayor del 5% en peso, en particular no mayor del 2% en peso, por ejemplo 0,01 a 2% en peso y en particular 0,05 a 1,5% en peso, tomando como referencia la cantidad total de monómeros M. En una forma de realización particularmente preferida, los monómeros M no comprenden monómeros M2c o menos del 0,05% en peso

61 61

de monómeros M2c.

Asimismo ha probado ser conveniente que el polímero contenido en las composiciones conformes a la invención presente una temperatura de transición vítrea T_g de por lo menos 10°C , preferentemente de por lo menos 20°C , en particular de por lo menos 30°C y en especial de por lo menos 50°C . En particular, la temperatura de transición vítrea no sobrepasará un valor de 180°C y, de manera particularmente preferida, de 130°C . En cuanto la composición de principios activos conforme a la invención comprenda una pluralidad de polímeros con temperaturas de transición vítrea diversas – sea en forma de polímeros escalonados o núcleo-corteza, inclusive polímeros plurifásicos con morfología de zarzamora, frambuesa o media luna, o en forma de mezclas de polímeros diversos, la proporción de polímeros con una temperatura de transición vítrea de por lo menos 10°C , preferentemente de por lo menos 20°C , en particular de por lo menos 30°C y en especial de por lo menos 50°C , es de por lo menos 40% en peso.

Por temperatura de transición vítrea T_g se entiende aquí la “midpoint temperature” (temperatura de punto medio) determinada según ASTM D 3418-82 por termoanálisis diferencial (DSC) (cfr. Ullmann's *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5ª edición, volumen A 21, VCH Weinheim 1992, p. 169, así como Zosel, *Farbe und Lack* 82 (1976), pp. 125-134, véase también DIN 53765).

En esta conexión, resulta ser de ayuda estimar la temperatura de transición vítrea T_g del copolímero P. Según Fox (T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (ser. II) 1, 123 [1956] y Ullmanns *Enzyklopädie der technischen Chemie*, Weinheim (1980), pp. 17-18) se aplica para la temperatura de transición vítrea de polímeros de mezcla débilmente reticulados en caso de grandes masas molares en buena aproximación

$$\frac{1}{T_g} = \frac{X^1}{T_g^1} + \frac{X^2}{T_g^2} + \dots + \frac{X^n}{T_g^n}$$

significando $X^1, X^2, \dots, X^n$ las roturas en masa de los monómeros 1,2, ..., n y $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$ significan las temperaturas de transición vítrea, en grados Kelvin, de los polímeros sintetizados en cada caso sólo a base de uno de los monómeros 1,2,...,n. Esos polímeros se conocen por ejemplo de Ullmann's *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH, Weinheim, volumen A 21 (1992) p. 169 o de J. Brandup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 3ª ed., J. Wiley, Nueva York 1989.

En las partículas poliméricas de las composiciones insecticidas conformes a la

62 *62*

invención, el principio activo insecticida, que es por lo menos uno, puede estar, en lo esencial, distribuido de manera uniforme. No obstante, las partículas poliméricas pueden presentar también ámbitos con concentraciones diversas de principio activo. En ese caso, los ámbitos con alto grado de concentración y aquellos con bajo grado de concentración pueden presentar una disposición núcleo-corteza (morfología de núcleo-corteza), en forma de ámbitos con forma de gota o, en su caso, de ámbitos de forma esférica, que en parte se compenetran (morfología de la media luna) o que, dado el caso, están incluidos en una matriz o dispuestos sobre una matriz polimérica (morfología de zarzamora o, en su caso, de frambuesa).

En una forma de realización preferida de la invención, las partículas poliméricas presentan ámbitos con alto grado de concentración de principio activo y ámbitos con un bajo grado de concentración de principio activo, estando los primeros dispuestos en los ámbitos externos y los últimos en los ámbitos internos de las partículas poliméricas. Así por ejemplo, los ámbitos con alto grado de concentración forman una corteza cerrada o rota en torno a un núcleo con bajo grado de concentración del principio activo, o bien los ámbitos con alto grado de concentración forman gotitas o esferas cuya cantidad principal está dispuesta en un ámbito nuclear con bajo grado de concentración o incluidas en ese ámbito sobre la superficie.

Los ámbitos con alto grado de concentración de principio activo contienen preferentemente por lo menos un 60% en peso, en particular por lo menos un 80% en peso y hasta un 100% del principio activo insecticida contenido en la composición, mientras que los ámbitos con bajo grado de concentración de principio activo contienen típicamente no más de un 40% en peso, con frecuencia no más de un 20% en peso de principio activo, o no lo contienen en absoluto. La relación ponderal de los ámbitos con alto grado de concentración de principio activo respecto a los ámbitos con bajo grado de concentración de principio activo se halla típicamente dentro del intervalo que va de 1:10 a 10:1, en particular dentro del intervalo de 4:1 a 1:4. La diferencia de grado de concentración entre esos ámbitos es típicamente de por lo menos 0,1 g/100 gramos de polímero, en particular de por lo menos 1 g/ 100 g de polímero, por ejemplo de 0,1 a 50 g/ 100 g de polímero, en particular de 1 a 20 g/100 gramos de polímero.

Los componentes poliméricos en los ámbitos de alto o, en su caso, bajo grado de concentración pueden ser los mismos o diversos, y se diferencian preferentemente al menos por el tipo de los monómeros M1. De acuerdo con una primera forma preferida de realización de la invención, los monómeros M1 que forman los ámbitos de

63 63

alto grado de concentración del principio activo, están seleccionados de entre los metacrilatos de alquilo-C₁-C₄, y mezclas compuestas de por lo menos un 60% en peso, en particular de por lo menos un 80%, de metacrilatos de alquilo-C₁-C₄, con hasta un 40% en peso, en particular de por lo menos un 20% en peso, de monómeros M1 distintos de éstos, mientras que los monómeros M1 que forman los ámbitos de bajo grado de concentración del principio activo, están seleccionados de entre sustancias vinilaromáticas y mezclas compuestas de por lo menos un 60% en peso, en particular de por lo menos un 80% en peso de sustancias vinilaromáticas con hasta un 40% en peso, en particular de hasta un 20% en peso de monómeros distintos de éstas. De acuerdo con una segunda forma de realización preferida de la invención, los monómeros M1 que constituyen los ámbitos de bajo grado de concentración del principio activo, están seleccionados de entre los metacrilatos de alquilo-C₁-C₄, y mezclas compuestas de por lo menos un 60% en peso, en particular de por lo menos un 80%, de metacrilatos de alquilo-C₁-C₄, con hasta un 40% en peso, en particular de por lo menos un 20% en peso, de monómeros M1 distintos de éstos, mientras que los monómeros M1 que forman los ámbitos de alto grado de concentración del principio activo, están seleccionados de entre sustancias vinilaromáticas y mezclas de por lo menos un 60% en peso, en particular de por lo menos un 80% en peso de sustancias vinilaromáticas con hasta un 40% en peso, en particular de hasta un 20% en peso, de monómeros distintos de éstas. De acuerdo con una tercera forma de realización preferida de la invención, los monómeros M1 que constituyen los ámbitos de bajo grado de concentración del principio activo, están seleccionados de entre los metacrilatos de alquilo-C₁-C₄, y mezclas compuestas de por lo menos un 90%, de metacrilatos de alquilo-C₁-C₄, con hasta un 10% en peso, de monómeros M1 distintos de éstos, mientras que los monómeros M1 que forman los ámbitos de alto grado de concentración del principio activo, están seleccionados de entre mezclas de 20 a 85% en peso, en particular de 50 a 80% en peso de sustancias metacrilatos de alquilo-C₁-C₄, con 15 a 80% en peso, en particular de 20 a 50% en peso, de monómeros distintos de éstos, en particular sustancias vinilaromáticas. En esas formas de realización, el metacrilato de metilo es un metacrilato de alquilo-C₁-C₄ preferido. En esas formas de realización, es una sustancia vinilaromática preferida el estireno. Asimismo ha probado ser conveniente que los monómeros que forman los ámbitos de alto grado de concentración del principio activo, comprendan la cantidad principal, en particular por lo menos un 80% en peso del principio activo. En este caso, todos los datos que se dan en cuanto a porcentaje en peso se refieren a los monómeros M1 que forman los

respectivos ámbitos. Asimismo ha probado ser conveniente que los monómeros que forman los ámbitos de alto grado de concentración del principio activo, comprendan la cantidad principal, en particular por lo menos un 80% en peso de los monómeros M-k aplicados en la polimerización, o todos ellos. De acuerdo con esto, la proporción de monómeros M-k, tomando como referencia el peso de los monómeros que forman los ámbitos de alto grado de concentración del principio activo, está preferentemente dentro del intervalo de 0,5 a 40% en peso, en particular en el intervalo de 1 a 20% en peso. Asimismo ha probado ser conveniente que los monómeros que forman los ámbitos de bajo grado de concentración del principio activo, comprendan por lo menos un monómero de efecto reticulante, por ejemplo un monómeros M2c. De acuerdo con esto, la proporción de monómeros M2c, tomando como referencia el peso de los monómeros que forman los ámbitos de bajo grado de concentración del principio activo, está preferentemente dentro del intervalo de 0,01 a 4% en peso, en particular en el intervalo de 0,05 a 2% en peso.

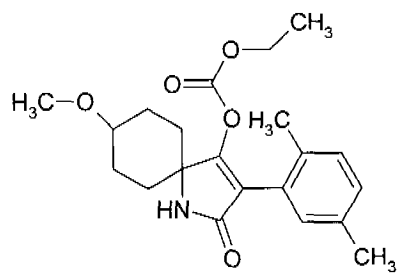
Las composiciones conformes a la invención contienen uno o más principios activos insecticidas de hidrosolubilidad baja, que de ordinario no es mayor de 5 g/l, preferentemente no mayor de 3 g/l y en particular no mayor de 1 g/l, por ejemplo 0,001 a 1 g/l o 0,002 a 0,5 g/l a 25° C/ 10143 milibares. Se trata aquí de sustancias típicamente orgánicas, en particular de compuestos de composición definida, es decir una fórmula definida de sumas, o de mezclas de compuestos de composición definida. De ordinario se trata de sustancias de bajo peso molecular, no superior a los 500 daltonios. Es típico que los principios activos insecticidas en los monómeros M sean solubles a temperatura de polimerización, al menos en la cantidad en la que se los aplica. De ordinario, es conveniente una solubilidad en los monómeros M de 1 g/l a 25° C y 1013 milibares. Ejemplos de principios activos insecticidas apropiados son los compuestos enunciados como insecticidas en el *Compendium of Pesticide Common Names*: <http://www.hclrss.demon.co.uk/class-insecticides.html> (*Index of common names*). Entre ellos se cuentan por ejemplo:

- Organo(tio)fosfatos como acephate, azamethiphos, azinphos-metilo, chlorpyrifos, chlorpyrifos-metilo, chlorfenvinphos, diazinon, dichlorvos, dicrotophos, dimethoate, disulfoton, ethion, fenitrothion, fenthion, isoxathion, malathion, methamidophos, methidathion, metilo-parathion, mevinphos, monocrotophos, oxymedeton-metilo, paraoxon, parathion, phenthoate, phosalone, phosmet, phosphamidon, phorate, phoxim, primimiphos-metilo, profenofos, prothiofos, sulprophos, terbufos, triazophos, trichlorfon;

65 65

- carbamatos como alanycarb, benfuracarb, bendiocarb, carbaryl, carbosulfan, fenoxycarb, furathiocarb, indoxacarb, methiocarb, methomyl, oxamyl, pirimicarb, propoxur, thiodicarb, triazamate;
- piretroides como allethrin, bifenthrin, cyfluthrin, cyphenothrin, cycloprothrin, cipermetrina, así como los isómeros α , β , θ y ζ , deltamethrin, esfenvalerate, ethonfenprox, fenpropathrin, fenvalerate, cyhalothrin, λ -cyhalothrin, imoprothrin, permethrin, prallethrin, pyrethrin I, pyrethrin II, silafluofen, τ -fluvalinate, tefluthrin, tetramethrin, tralomethrin, transfluthrin, α -cipermetrina, ζ -cipermetrina;
- reguladores del crecimiento de artrópodos: a) inhibidores de la síntesis de la quitina, por ejemplo 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 spirotetramat, spiromesifen y spirotetramat;
- neonicotinoides como flonicamid, clothianidin, dinotefuran, imidacloprid, thiamethoxam, nitenpyram, nithiazin, acetamiprid, thiacloprid;
- insecticidas a base de pirazoil (antagonistas de GABA) tales como acetoprole, ethiprole, fipronil, pyriprole, pyrafluoprople, tebufenpyrad, tolfenpyrad y vaniliprole;
- asimismo abamectin, acequinocyl, amidrazone, amidoflumat, amitraz, azadirachtin, bifenazate, cartap, chlorfenapyr, chlordimeform, cyromazine, diafenthurion, diofenolan, emamectin, endosulfan, fenazaquin, formetanate, hidrocloreto de formetanate, hydramethylnon, indoxacarb, metaflumizon (= 4-((2Z)-2-((4-trifluoro-metoxi)anilino)carbonil)hidrazono)-2-[3-(trifluorometil)-fenil]etil)benzo-nitrilos), pyridaben, pymetrozine, spinosad, tebufenpyrad, flupyrazafos, flonicamid, flufenerim, flubendiamine, bistrifluron, NC512, benclothiaz, cyflumetofen, milbermectin, cyclometofen, lepimectin, profluthrin, dimefluthrin, N-etil- 2,2-cicloro-1-metilciclopropanocarboxamid-2-(2,6-dicloro - α,α,α -tri-fluoro-p-tolil)hidrazona, N- etil-2,2-dimetilpropionamid-2-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)hidrazona, thiocyclam, pyridalyl, así como el compuesto, descrito en WO 98/05638 de la fórmula:

65 ~~66~~



De entre éstos se prefieren aquellos insecticidas que son eficaces contra insectos que destruyen maderas, en particular coleópteros destructores de madera, termites (isoptera) y hormigas (formicidae) y en particular contra los siguientes insectos que atacan la madera:

Orden de los coleópteros:

- Cerambycidae como *hylotrupes bajulus*, *Callidium violaceum*;
- lyctidae como *lyctus linearis*, *lyctus brunneus*;
- bostrichidae como *dinoderus minutus*;
- anobiidae como *Anobium punctatum*, *xestobium rufovillosum*;
- lymexylidae como *lymexylon navale*;
- platypodidae como *platypus cylindrus*;
- oedemeridae como *nacerda melanura*.

Orden de los himenópteros:

- formicidae como *camponotus abdominalis*, *lasius flavus*, *lasius brunneus*, *lasius fuliginosus*;

Orden de los isópteros:

- calotermitidae como *calotermes flavicollis*, *cryptotermes brevis*;
- hodotermitidae como *zootermopsis angusticollis*, *zootermopsis nevadensis*;
- rhinotermitidae como *reticulitermes flavipes*, *reticulitermes lucifugus*, *coptotermes formosanus*, *coptotermes acinaciformis*;
- mastotermitidae como *mastotermes darwiniensis*.

Entre éstos se cuentan en particular los principios activos insecticidas de la clase de los piretroides, carbamatos, organo(tio)fosfatos, reguladores del crecimiento de los artrópodos, tales como los inhibidores de la biosíntesis de la quitina, antagonistas de ecdysone, juvenoides, inhibidores de la biosíntesis de lípidos, neonicotinoides, insecticidas a base de pirazol como el chlorfenapyr.

Se prefieren en particular aquellos principios activos insecticidas que son

mencionados en la Ordenanza de biocidas de la Unión Europea (Ordenanza (EG) N° 2032/2003 de la Comisión, de fecha 4 de noviembre de 2003) en las clases 08 (protectores de maderas) y 18 (insecticidas, acaricidas y sustancias para el control de otros artrópodos).

De ordinario, el principio activo insecticida está contenido en la composición de principios activos conforme a la invención, en una cantidad que va del 0,1 al 50% en peso, preferentemente en una cantidad de 0,2 a 30% en peso y en particular en una cantidad de 0,5 a 20% en peso, tomando como referencia los monómeros M que forman el polímero.

En principio, las partículas poliméricas contenidas en las composiciones conformes a la invención pueden contener, a más del principio activo insecticida, que tiene que ser por lo menos uno, también otros principios activos. En particular, las partículas poliméricas contienen el principio activo insecticida como principio activo único. En una forma de realización de la invención, la proporción de principios activos insecticidas < 1 % en peso, tomando como referencia el principio activo insecticida contenido en las partículas poliméricas, o, en su caso, < 0,1% en peso, tomando como referencia la cantidad total de polímero y principio activo.

Preferentemente, la cantidad total de principio activo en el polímero de las composiciones conformes a la invención es de 0,2 a 50% en peso, en particular 0,5 a 30% en peso y, de manera particularmente preferida, de 1 a 20% en peso, tomando como referencia el polímero o, en su caso, los monómeros M que forman el polímero.

Las composiciones acuosas conformes a la invención contienen de ordinario sustancias superficieactivas al efecto de estabilizar las partículas poliméricas en el medio acuoso. Entre éstos se cuentan tanto los coloides protectores como también los emulgentes de bajo peso molecular, presentando estos últimos a diferencia de los coloides protectores, por lo común un peso molecular por debajo de los 2000 g/mol, en particular por debajo de los 1000 g/mol (agentes masivos). Los coloides protectores y emulgentes pueden ser tanto de naturaleza catiónica, aniónica, neutra como también zwitteriónica.

En el caso de las sustancias superficieactivas, puede tratarse tanto de emulgentes catiónicos, como de coloides protectores catiónicos, que se diferencian de los emulgentes, en primer lugar, por tener un peso molecular más alto, que normalmente asciende a por lo menos 1000 daltonios y, en particular, se encuentra en el intervalo de 1000 a 50000 daltonios (promedio numérico).

En el caso de los emulgentes catiónicos, típicamente se trata de compuestos

68 58

que presentan por lo menos un resto de hidrocarburo de cadena larga, típicamente con 6 a 30 átomos de C, en particular, con 8 a 22 átomos de C, y por lo menos un átomo de nitrógeno protonizado o, en particular, cuaternarizado, por ejemplo, en forma de un grupo amonio, piridinio o imidazolinio. Además, los emulgentes catiónicos también pueden presentar grupos de oligoéter, en particular, grupos de oligo(óxido de etileno) (el grado de etoxilación típicamente se encuentra entre 2 y 40).

Los ejemplos de emulgentes catiónicos comprenden sales de amonio cuaternario, por ejemplo, sales de trimetil- y trietil-alquil-C₆-C₃₀-amonio, como sales de cocotrimetilamonio, sales de trimetilcetilamonio, sales de dimetil- y dietil-dialquil-C₄-C₂₀-amonio, como sales de didecildimetilamonio y sales de dicocodimetilamonio, sales de metil- y etil-trialquil-C₄-C₂₀-amonio, como sales de metiltrioctilamonio, sales de alquil-C₁-C₂₀-dialquil-C₁-C₄-bencilamonio, como sales de trietilbencilamonio y sales de cocobencildimetilamonio, alquil-C₆-C₃₀-aminas etoxiladas y cuaternarizadas (el grado de etoxilación típicamente se encuentra entre 2 y 49), por ejemplo, productos de cuaternarización de oleilamina etoxilada, con un grado de etoxilación de 2 a 20, en particular, de 4 a 8, sales de metil- y etil-dialquil- C₄-C₂₀-poli(oxietil)amonio, por ejemplo, sales de didecilmetil-poli(oxietil)amonio, sales de N-alquil-C₆-C₂₀-piridinio, por ejemplo, sales de N-laurilpiridinio, sales de N-metil- y N-etil-N-alquil-C₆-C₂₀-morfolinio, así como sales de N-metil- y N-etil-N'-alquil-C₆-C₂₀-imidazolinio, en particular, los haluros, boratos, carbonatos, formiatos, acetatos, propionatos, bicarbonatos, sulfatos y metosulfatos.

En el caso de los coloides protectores catiónicos, típicamente se trata de homopolímeros y copolímeros de monómeros etilénicamente insaturados, que contienen incluido(s) por polimerización, por lo menos uno de los monómeros M-k citados anteriormente, en una cantidad de por lo menos 20% en peso, en particular, por lo menos 30% en peso, respecto al peso total de monómeros que constituyen el coloide protector catiónico. Además, los coloides protectores pueden contener comonómeros neutros incluidos por polimerización. En los copolímeros apropiados como coloides protectores, la cantidad de comonómeros neutros típicamente asciende a 5 hasta 80% en peso, en particular, a 10 hasta 70% en peso, respecto a la cantidad total de los monómeros que constituyen el coloide protector catiónico. Comonómeros apropiados, en particular, son monómeros etilénicamente insaturados neutros, miscibles con agua. A éstos pertenecen N-vinil-lactamas, por ejemplo, N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilamidas de ácidos carboxílicos C₁-C₁₀ alifáticos, como N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilpropionamida, N-vinil-M-

metilacetamida y similares, amidas de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados, normalmente, con 3 a 5 átomos de C, como acrilamida, metacrilamida, ésteres hidroxialquílicos de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados, normalmente con 3 a 5 átomos de C, por ejemplo, ésteres del ácido acrílico o del ácido metacrílico, como acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo y metacrilato de hidroxibutilo, además, ésteres de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados, normalmente, con 3 a 5 átomos de C, por ejemplo, ésteres del ácido acrílico o del ácido metacrílico con oligo (óxidos de etileno) u óxidos de monoalquiloligoetileno. Además de los monómeros neutros miscibles con agua, como comonómeros, también entran en consideración comonómeros monoetilénicamente insaturados inmiscibles con agua. A éstos pertenecen, en particular, monómeros vinilaromáticos, como estireno, α -metilestireno, terbutilestireno y viniltolueno, ésteres de ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados, con 3 a 8 y, en particular, 3 ó 4 átomos de C, con alcoholes C_1-C_{10} o con cicloalcoholes C_5-C_8 , en particular, los ésteres del ácido acrílico, del ácido metacrílico, del ácido crotonico, los diésteres del ácido maleico, del ácido fumárico y del ácido itacónico y, de especial preferencia, los ésteres del ácido acrílico con alcoholes C_2-C_{10} (= acrilatos de alquilo C_2-C_{10}), como acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de terbutilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de 3-propilheptilo, y los ésteres del ácido metacrílico con alcoholes C_2-C_{10} , como metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de terbutilo, metacrilato de n-hexilo, y similares; ésteres vinílicos y alílicos de ácidos carboxílicos alifáticos con 3 a 10 átomos de C, por ejemplo, propionato de vinilo, así como los ésteres vinílicos de los ácidos Versatic® (versatatos de vinilo), diolefinas conjugadas, como butadieno e isopreno, así como olefinas C_2-C_{12} , como etileno, propeno, 1-buteno, n-hexeno y diisobuteno.

Coloides protectores preferidos son:

- homopolímeros de sales de N-vinil-N-metilimidazolinio o de sales de N-alquilvinilpiridinio, o de monómeros de fórmula I, copolímeros de estos monómeros,
- copolímeros de sales de N-vinil-N-metilimidazolinio, de sales de N-alquilvinilpiridinio, o de monómeros de fórmula I, con los comonómeros miscibles con agua antes citados, ascendiendo típicamente la proporción de los comonómeros miscibles con agua a 5 hasta 80% en peso, en particular, a 10

- hasta 70% en peso, respecto a la cantidad total de los monómeros que constituyen el coloide protector catiónico, así como
- copolímeros que están sintetizados a partir de 30 a 95% en peso, en particular, de 50 a 90% en peso, de por lo menos un monómero M-k, seleccionado entre sales de N-vinil-N-metilimidazolinio, sales de N-alquilvinilpiridinio y monómeros de fórmula I, y por lo menos un comonómero que no es miscible con agua, ascendiendo típicamente la proporción de tales comonómeros a 5 hasta 70% en peso, en particular, a 10 hasta 50% en peso, respecto a la cantidad total de los monómeros que constituyen el coloide protector catiónico,
 - terpolímeros que están sintetizados a partir de 20 a 90% en peso, en particular, de 30 a 90% en peso, de por lo menos un monómero M-k, seleccionado entre sales de N-vinil-N-metilimidazolinio, sales de N-alquilvinilpiridinio y monómeros de fórmula I, de 5 a 60% en peso, en particular, de 5 a 40% en peso de por lo menos un comonómero que no es miscible con agua, y de 5 a 75% en peso, en particular, de 5 a 65% en peso de por lo menos un comonómero que es miscible con agua.

Tales coloides protectores son conocidos y se obtienen en el mercado, por ejemplo, con las denominaciones comerciales Luviquat y Sokalan (BASF Aktiengesellschaft).

Como coloides protectores catiónicos, además entran en consideración polietileniminas y sus productos de cuaternarización, así como polivinilaminas, que pueden obtenerse por hidrólisis de homopolímeros y copolímeros de la N-vinilformamida, y sus productos de cuaternarización. Tales coloides protectores también son conocidos y pueden obtenerse en el mercado, por ejemplo, con las denominaciones comerciales Lupasol, Hydragen y Sokalan (BASF Aktiengesellschaft).

Ejemplos de sustancias superficieactivas aniónicas son emulgentes aniónicos, como alquilfenilsulfonatos, fenilsulfonatos, alquilsulfatos, alquilsulfonatos, alquiletersulfatos, alquilfenoletersulfatos, alquilpoliglicoleterfosfatos, alquildifeniletersulfonatos, poliarilfenileterfosfatos, alquilsulfosuccinatos, olefinsulfonatos, parafinsulfonatos, petroleosulfonatos, taururos, sarcosuros, ácidos grasos, ácidos alquilnaftalenosulfónicos, ácidos naftalenosulfónicos, incluyendo sus sales de metales alcalinos, alcalinotérreos, de amonio y de aminas.

Ejemplos de coloides protectores aniónicos son ácidos ligninsulfónicos, productos de condensación de naftalenos sulfonados con formaldehído o con formaldehído y fenol y, dado el caso, urea, así como productos de condensación a

71 21

partir de ácido fenolsulfónico, formaldehído y urea, lejías residuales de ligninsulfito y ligninsulfonatos, así como policarboxilatos como poliacrilatos, copolímeros de anhídrido maleico/olefina (por ejemplo, Sokalan® CP9, BASF), así como sales de metales alcalinos, alcalinotérreos, de amonio y de aminas de los coloides protectores antes citados.

Emulgentes no iónicos son, por ejemplo, alcoxilatos de alquilfenol, alcoxilatos de alcoholes, alcoxilatos de aminas grasas, ésteres de ácidos grasos y polioxietilenglicerina, alcoxilatos de aceite de ricino, alcoxilatos de ácidos grasos, alcoxilatos de amidas de ácidos grasos, polidietanolamidas de ácidos grasos, etoxilatos de lanolina, ésteres poliglicólicos de ácidos grasos, alcohol isotridecílico, amidas de ácidos grasos, metilcelulosa, ésteres de ácidos grasos, aceites de silicona, alquilpoliglicósidos y ésteres de glicerina y ácidos grasos.

Ejemplos de coloides protectores no iónicos son polietilenglicol, polipropilenglicol, copolímeros en bloque de polietilenglicol-polipropilenglicol, éteres alquílicos de polietilenglicol, éteres alquílicos de polipropilenglicol, copolímeros en bloque de éter de polietilenglicol-polipropilenglicol y sus mezclas.

En una realización preferida de la invención, la composición conforme a la invención contiene por lo menos una sustancia superficieactiva catiónica, en particular, un emulgente catiónico.

En otra realización preferida de la invención, la composición conforme a la invención contiene por lo menos una sustancia superficieactiva catiónica, en particular, un emulgente catiónico, y por lo menos, una sustancia superficieactiva no iónica.

La cantidad total de sustancia superficieactiva usualmente se encuentra en el intervalo de 0,2 a 30% en peso, en particular, en el intervalo de 0,3 a 20% en peso y, de mayor preferencia, en el intervalo de 0,5 a 10% en peso, respecto a los monómeros M. Las sustancias superficieactivas catiónicas O-K, si se desea añadirlas, típicamente, se añaden en cantidades de 0,2 a 12% en peso, en particular, en cantidades de 0,5 a 8% en peso, respecto a la cantidad total de los monómeros M que se han de polimerizar. En el caso de los emulgentes catiónicos, la cantidad típicamente asciende a 0,5 hasta 12% en peso, en el caso de coloides protectores catiónicos, asciende a 0,1 hasta 6% en peso, respectivamente con relación a la cantidad de los monómeros M. La cantidad de sustancia superficieactiva no iónica, si se desea añadirla, preferentemente, se encuentra en el intervalo de 0,2 a 12% en peso, en particular, de 0,5 a 10% en peso, respecto a la cantidad total de monómeros M que constituyen el polímero M.

52 72

La preparación de las composiciones acuosas conformes a la invención comprende una polimerización en emulsión acuosa por radicales, de una composición de monómeros etilénicamente insaturados M, en la que los monómeros etilénicamente insaturados M contienen el principio activo insecticida, que es por lo menos uno, en forma disuelta. En la polimerización en emulsión acuosa por radicales, se polimerizan los monómeros en forma de una emulsión de aceite en agua de los monómeros M, conteniendo las gotitas de monómeros de la emulsión el principio activo insecticida, que es por lo menos uno. Aquí la polimerización se lleva a cabo en forma análoga a una polimerización en emulsión convencional, con la diferencia de que la emulsión de monómeros que se ha de polimerizar, contiene el principio activo insecticida disuelto en las gotitas de monómeros.

La emulsión de aceite en agua de la solución de principio activo - monómero puede producirse *in situ*, por adición de una solución del principio activo a los monómeros M que se han de polimerizar, en el recipiente de polimerización que se encuentra en las condiciones de polimerización. Sin embargo, preferentemente, se disolverá el principio activo en los monómeros M y se transferirá la solución en monómeros así obtenida a una emulsión acuosa de monómeros, antes de conducir la emulsión de monómeros/principios activos así obtenida a la reacción de polimerización.

Como sustancias superficieactivas, entran en consideración los emulgentes y coloides protectores habitualmente usados para la polimerización en emulsión, que ya fueron nombrados anteriormente como componentes de las formulaciones de principios activos conforme a la invención. Las cantidades de sustancias superficieactivas que habitualmente se usan para una polimerización en emulsión, usualmente se encuentran en los intervalos indicados anteriormente, de manera que la cantidad total o parcial de las sustancias superficieactivas que están contenidas en las composiciones conformes a la invención se introduce mediante la polimerización en emulsión. Sin embargo, también es posible, usar sólo una parte, por ejemplo, de 10 a 90% en peso, en particular, de 20 a 80% en peso, de las sustancias superficieactivas contenidas en la composición conforme a la invención, en la polimerización en emulsión, y añadir la cantidad restante de sustancia superficieactiva a continuación de la polimerización en emulsión (saponificación posterior), antes o después de la desodorización que, dado el caso, se ha de efectuar.

Para garantizar una carga catiónica de superficie, resultó ser apropiado llevar a cabo la polimerización en emulsión de los monómeros M en presencia de una

77 73

sustancia superficieactiva catiónica. Por lo tanto, en una realización preferida de la invención, la preparación de la composición de principios activos conforme a la invención se efectúa mediante polimerización en emulsión acuosa por radicales de la composición de monómeros, en presencia de una sustancia superficieactiva catiónica, en particular, en presencia de un emulgente catiónico. El uso de la sustancia superficieactiva catiónica en la polimerización en emulsión, en particular, se realiza cuando los monómeros M no comprenden un monómero M-k. Sin embargo, también demostró ser apropiado llevar a cabo la polimerización en emulsión en presencia de una sustancia superficieactiva catiónica O-k, aún cuando los monómeros M comprendan un monómero M-k.

Las sustancias superficieactivas catiónicas O-k, si se desea usarlas, típicamente se usan en cantidades de 0,2 a 12% en peso, en particular, en cantidades de 0,5 a 8% en peso, respecto a la cantidad total de los monómeros M que se han de polimerizar. En el caso de emulgentes catiónicos, la cantidad típicamente asciende a 0,5 hasta 12% en peso, en el caso de coloides protectores catiónicos, asciende a 0,1 hasta 6% en peso, respectivamente respecto a la cantidad total de monómeros M.

Dado el caso, puede ser ventajoso llevar a cabo la polimerización en emulsión en presencia de por lo menos una sustancia superficieactiva no iónica, en particular, en combinación con una sustancia superficieactiva catiónica. Como sustancias superficieactivas no iónicas, entran en consideración los compuestos superficieactivos no iónicos citados anteriormente.

La cantidad de sustancia superficieactiva no iónica que se usa en la polimerización en emulsión, típicamente se encuentra en el intervalo de 0,1 a 20% en peso, en particular, en el intervalo de 0,2 a 17% en peso, respecto a la cantidad total de monómeros M que se han de polimerizar.

La cantidad total de sustancia superficieactiva que se usa en la polimerización en emulsión, típicamente se encuentra en el intervalo de 0,2 a 30% en peso, en particular, en el intervalo de 0,5 a 20% en peso, respecto a la cantidad total de monómeros M que se han de polimerizar.

Normalmente, la polimerización se efectúa mediante un llamado procedimiento de afluencia de monómeros, es decir, la cantidad principal, preferentemente, por lo menos el 70% y, en particular, por lo menos el 90% de la solución del principio activo en los monómeros M o, en su caso, la cantidad principal, preferentemente, por lo menos el 70% y, en particular, por lo menos el 90% de la emulsión de monómeros/principios activos se conduce al recipiente de polimerización en el

transcurso de la reacción de polimerización. Preferentemente, la adición de la solución o la emulsión de monómeros/principios activos se efectúa en el transcurso de un lapso de tiempo de por lo menos 0,5 h, preferentemente, de por lo menos 1 h, por ejemplo, de 1 a 10 h y, en particular, de 2 a 5 h. La adición de la solución o emulsión de monómeros/principios activos puede efectuarse con una tasa constante o variable de adición, por ejemplo, a intervalos con una tasa constante de adición, o con una tasa variable de adición, o en forma continua, con una tasa variable de adición. La composición de la solución o emulsión de monómeros/principios activos puede permanecer constante durante la adición o puede variarse, pudiéndose efectuar modificaciones en cuanto a la composición de monómeros, así como modificaciones en cuanto al tipo del principio activo o a la concentración del principio activo.

En una realización preferida de la invención, en el transcurso de la adición de monómeros se modifica la composición de monómeros de tal manera, que en las partículas poliméricas se obtengan ámbitos poliméricos con diferente temperatura de transición vítrea. Esto se logra mediante una llamada polimerización escalonada. Para esto, en primer lugar, en una primera etapa, se polimeriza una primera solución o emulsión de monómeros/principios activos, cuya composición monomérica corresponda a una temperatura de transición vítrea T_G^1 , y, a continuación, se añade una segunda solución o emulsión de monómeros/principios activos, cuya composición monomérica corresponda a una temperatura de transición vítrea T_G^2 (2ª etapa) y, dado el caso, a continuación, sucesivamente una o varias soluciones o emulsiones de monómeros/principios activos, cuya composición monomérica respectivamente corresponda a una temperatura de transición vítrea T_G^n , representando n el número de la respectiva etapa. Preferentemente, las respectivas temperaturas de transición vítrea en etapas contiguas de polimerización se diferencian en por lo menos 10K, en particular, en por lo menos 20K y, de especial preferencia, en por lo menos 30K, por ejemplo, en 30K a 200K, en particular, en 40K a 160K. Normalmente, la cantidad de monómeros polimerizados de una cantidad monomérica suma por lo menos el 5% en peso, preferentemente, por lo menos el 10% en peso, por ejemplo, de 5 a 95% en peso, en particular, de 10 a 90% en peso en una polimerización de dos etapas, y de 5 a 90% ó 5 a 85% en peso, en particular, de 10 a 80% en peso en una polimerización de tres o más etapas.

La preparación de las composiciones acuosas de principios activos conformes a la invención, en las que las partículas poliméricas presentan ámbitos de alta concentración de principio activo y ámbitos de baja concentración de principio activo,

7575

puede efectuarse de manera análoga a la preparación de polímeros de emulsión polifásicos conocidos, mediante un procedimiento de polimerización en emulsión de varias etapas, con la diferencia de que los monómeros que forman los ámbitos de alta concentración de principio activo (monómeros M_a), presentan una concentración más alta que los monómeros que forman los ámbitos con menor concentración de principio activo (monómeros M_b). Típicamente, los monómeros M_a contienen por lo menos el 70% en peso y, preferentemente, por lo menos el 80% en peso, o la cantidad total del principio activo insecticida contenido en la composición en forma disuelta. De esta manera, los monómeros M_b contienen la cantidad restante de principio activo insecticida, es decir, no más del 30% en peso, en particular, no más del 20% en peso, o no contienen principio activo insecticida.

Los polímeros de emulsión polifásicos y los procedimientos para su preparación, en principio, son conocidos del estado de la técnica, por ejemplo, de "Emulsions Polymerization and Emulsion Polymers" (editor: M. S. El-Asser y col.), Wiley, Chichester 1997, capítulo 9, páginas 293-326 y bibliografía citada allí, Y. C. Chen y col., J. Appl. Polym. Sci. 41 (1991), pág. 1049; I. Cho y col., J. Appl. Polym. Sci. 30 (1985), pág. 1903; D. R. Stuterman y col., Ind. Eng. Prod. Res. Dev. 23 (1985), pág. 404; S. Lee y col., Polym. Chem. 30 (1992), pág. 2211; Y. C. Chen y col., Macromolecules 24 (1991) 3779, C. L. Winzor y col., Polymer 18 (1992), pág. 3797. Su preparación normalmente se efectúa por polimerización secuencial en emulsión de por lo menos una primera emulsión monomérica, que forma una primera fase monomérica, y de por lo menos una segunda emulsión monomérica, que forma por lo menos otra fase polimérica, pudiéndose controlar la morfología de las partículas poliméricas y con ello también la disposición relativa de las fases poliméricas en las partículas poliméricas, mediante el orden en que se polimerizan las emulsiones monoméricas, pero también por la composición monomérica y las condiciones de polimerización.

El orden en que se suceden las polimerizaciones de los monómeros M_a y M_b es de importancia secundaria, puesto que la separación de las fases en una fase externa y una fase interna depende a menudo, de manera en sí conocida, de la composición monomérica relativa y no del orden en el que se cumple la polimerización. Con frecuencia, son embargo, se polimerizarán primeramente los monómeros M_b y luego los monómeros M_a , a fin de obtener partículas poliméricas con ámbitos externos con alto grado de concentración del principio activo, y ámbitos internos en los que la concentración del principio activo sea baja.

Por lo común, la polimerización de los monómeros M_a y M_b se lleva a cabo

78 76

siguiendo un procedimiento llamado de afluencia de monómeros, es decir la cantidad principal, preferentemente por lo menos un 70% y en particular por lo menos un 90% de la solución del principio activo en los monómeros M_a o, en su caso, la cantidad principal de la emulsión monómero / principio activo, preferentemente por lo menos un 70% y en particular por lo menos un 90%, es llevado en el curso de la reacción de polimerización al recipiente de polimerización. Preferentemente, la adición de la solución o, en su caso emulsión monómero / principio activo se cumple en un lapso de por lo menos 0,5 horas, preferentemente de por lo menos 1 hora, por ejemplo 1 a 10 horas y en particular de 2 a 5 horas. La adición de la solución o, en su caso, emulsión monómero / principio activo puede llevarse a cabo con una tasa constante o cambiante, por ejemplo en intervalos con tasa de adición constante o con tasa de adición cambiante, o bien de manera continua con tasa de adición cambiante. La composición de la solución o, en su caso, emulsión monómero / principio activo puede, durante el proceso de adición, permanecer constante o ser modificada, pudiendo los cambios hacerse tanto en cuanto a la composición de los monómeros como también en cuanto al tipo de principio activo o a la concentración del principio activo.

A los efectos de preparar la composición de principio activo conforme a la invención ha probado ser provechoso llevar a cabo la polimerización en emulsión en presencia de un polímero de siembra (látex de siembra). Se trata aquí de un látex polimérico en forma de partículas finas, en el que el tamaño medio de las partículas no excede de ordinario los 100 nm, en particular no es mayor de 80 nm y, de manera particularmente preferida, no mayor de 50 nm. Los monómeros que constituyen el látex de siembra están seleccionados preferentemente en por lo menos un 90% en peso, en particular por lo menos 95% en peso y con frecuencia en más del 99% en peso, de entre los monómeros $M1$, pudiendo el látex de siembra, a los efectos de la estabilización, contener también cantidades menores, por ejemplo 0,1 a 10% en peso, en particular 0,1 a 5% en peso, y en especial de 0,1 a 1% en peso, de monómeros distintos, a saber $M2$, por ejemplo monómeros $M2a$. Con frecuencia, el látex de siembra presenta una temperatura de transición vítrea de por lo menos 10, en particular de por lo menos 50 y con frecuencia de por lo menos 80° C. La cantidad de látex de siembra es de ordinario de 0,01 a 5% en peso, en particular de 0,1 a 4% en peso, tomando como referencia la cantidad de los monómeros $M1$ que haya que polimerizar. Preferentemente, la cantidad principal y en particular la cantidad total del látex de siembra se halla, al comenzar la polimerización, en su totalidad en el recipiente de reacción. El látex de siembra puede ser generado también *in situ* en el

77 H

recipiente de polimerización por polimerización en emulsión por radicales de los monómeros que forman el látex de siembra; en ese proceso, los monómeros que forman el látex de siembra están seleccionados de entre los antedichos monómeros M1 y M2 y en particular en por lo menos un 90% en peso de entre los monómeros M1. El tamaño deseado de las partículas del látex de siembra puede manejarse de manera en sí conocida a través de la relación del monómero respecto al emulgente.

Los iniciadores apropiados para la polimerización en emulsión conforme a la invención, son los iniciadores de polimerización aptos para la polimerización en emulsión y usados de ordinario, que provocan una polimerización por radicales de los monómeros M. Entre ellas se cuentan los azocompuestos (compuestos azoicos) tales como 2,2'-isobutironitrilo, 2,2'-azobis-i(2-metil-butironitrilo), 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxietil)propionamida, 1,1'-azobis(1-ciclohexanocarbonitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilveleronitrilo), dihidrocloruro de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiroidina), y dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), peróxidos orgánicos e inorgánicos tales como el peróxido de diacetilo, el peróxido de di-ter-butilo, el peróxido de diamilo, el peróxido de dioctanoilo, el peróxido de didecanoilo, el peróxido de dilauroilo, el peróxido de dibenzoilo, el peróxido de bis(o-toluilo), el peróxido de succinilo, el peracetato de ter-butilo, el permaleinato de ter-butilo, el perisobutirato de ter-butilo, el perpivalato de ter-butilo, el peroctoato de ter-butilo, el perneodecanoato de ter-butilo, el perbenzoato de ter-butilo, el peróxido de ter-butilo, el hidroperóxido de ter-butilo, el hidroperóxido de cumeno, el hexanoato de ter-butilperoxi-2-etilo, y el peroxidicarbamato de diisopropilo, sales del ácido peroxodisulfúrico y sistemas iniciadores de redox.

Preferentemente, se aplican iniciadores hidrosolubles, por ejemplo compuestos azoicos (azocompuestos) tales como azobis(dimetilaminopropano), sales del ácido peroxodisulfúrico, en particular las sales de sodio, potasio o amonio o un sistema iniciador "redox" que comprenda como agente de oxidación una sal del ácido peroxodisulfúrico, peróxido de hidrógeno o un peróxido orgánico tal como el hidroperóxido de ter-butilo. Como agente reductor contienen preferentemente un compuesto de azufre, seleccionado en particular de entre el hidrosulfito de sodio, el hidroximetanosulfinato de sodio y el aducto de hidrosulfito en la acetona. Otros agentes reductores apropiados son los compuestos con contenido de fósforo, tales como el ácido fosforoso, hidrofosfitos y fosfinatos, así como la hidracina o, en su caso, el hidrato de hidracina y el ácido ascórbico. Asimismo, los sistemas iniciadores "redox" pueden contener una adición de pequeñas cantidades de sales metálicas "redox" tales

78-78

como sales de hierro, sales de vanadio, sales de cobre, sales de cromo o sales de manganeso, como contiene por ejemplo el sistema iniciador "redox" ácido ascórbico/sulfato de hierro (II) / peroxodisulfato de sodio.

Por lo común, se aplica el iniciador en una cantidad de 0,02 a 2 % en peso y en particular de 0,05 a 1,5% en peso, tomando como referencia la cantidad de monómeros M. La cantidad óptima de iniciador depende, por naturaleza, del sistema iniciador que se aplique y puede ser determinada por el entendido en la materia mediante experimentos de rutina. El iniciador puede colocarse primero en el recipiente de reacción, ya sea en parte o en su totalidad. Preferentemente, en el curso de la polimerización se coloca en el reactor la cantidad principal del iniciador, en particular por lo menos un 80%, por ejemplo del 80 al 99,5%.

A los efectos de la preparación de las composiciones de principios activos conformes a la invención, a presión y la temperatura son de importancia secundaria. La temperatura depende, por naturaleza, del sistema iniciador que se aplique; una temperatura óptima para llevar a cabo la polimerización puede ser determinada por el entendido en la materia mediante experimentos de rutina. De ordinario, la temperatura de polimerización está en el intervalo de 20 a 110° C, con frecuencia en el intervalo de 50 a 95° C. La polimerización se lleva a cabo de ordinario bajo presión normal o, en su caso, presión ambiente. Puede sin embargo llevarse a cabo también bajo presión aumentada, por ejemplo de hasta 3 bares, o bien bajo presión ligeramente reducida, por ejemplo > 800 milibares.

Va de suyo que el peso molecular de los polímeros puede ser ajustado mediante la adición de reguladores en pequeña cantidad, por ejemplo 0,01 a 2% en peso, tomando como referencia los monómeros M que haya que polimerizar. Como reguladores entren en cuenta en particular tiocompuestos orgánicos, como también alcoholes alílicos y aldehidos.

A continuación de la reacción de polimerización propiamente dicha, puede ser eventualmente necesario configurar las dispersiones poliméricas acuosas conformes a la invención de manera que estén en gran medida exentas de portadores de olores tales como monómeros residuales y otros componentes volátiles orgánicos. Esto puede lograrse por vía física, siguiendo modos de proceder conocidos, mediante eliminación por destilación (en particular a través de destilación con vapor de agua) o por separación mediante un gas inerte. Asimismo, se pueden hacer bajar los monómeros residuales por vía química, mediante una polimerización posterior por radicales, en particular haciendo actuar los sistemas de iniciación "redox", tal como se

29 79

los enuncia por ejemplo en la DE-A 44 35 423, DE-A 44 19 518 así como en la DE-A 44 35 422. Preferentemente, la polimerización posterior se lleva a cabo con un sistema iniciador "redox" consistente en por lo menos un peróxido orgánico y un sulfito orgánico.

Una vez concluida la polimerización, las dispersiones poliméricas obtenidas pueden ser ajustadas, antes de usárselas de acuerdo con la invención, adicionando ácidos o bases hasta alcanzar el pH deseado.

De ese modo se obtienen dispersiones poliméricas acuosas estables que contienen por lo menos un principio activo insecticida en las partículas poliméricas de la dispersión. Aparte de esto, las dispersiones así obtenidas contienen las antedichas sustancias superficieactivas. Las preparaciones de principios activos así obtenidas se destacan por un alto grado de estabilidad y un contenido bajo de compuestos orgánicos volátiles, que de ordinario no ascienden a más del 1% en peso, frecuentemente a no más del 0,1% en peso, y en particular a no más de 500 ppm, tomando como referencia el peso total de la composición. Son compuestos volátiles, aquí y en lo que sigue, todos los compuestos orgánicos que, bajo presión normal, presentan un punto de ebullición por debajo de los 200° C.

El contenido de sustancia sólida de las composiciones conformes a la invención, es determinado, en una primera aproximación, por el principio activo y el polímero, y está, de ordinario, en el intervalo de 10 a 60% en peso y, en particular, en el intervalo de 20 a 50% en peso.

Las composiciones de principio activo que así se obtienen pueden aplicarse directamente como tales o tras habérselas diluido. Además, las composiciones conformes a la invención pueden contener igualmente aditivos usuales, por ejemplo aditivos que modifican la viscosidad (espesantes), agentes antiespuma, bactericidas y protectores contra las heladas.

Son espesantes apropiados aquellos compuestos que le confieren a la formulación un comportamiento de fluidez pseudoplástico, por ejemplo viscosidad alta en estado de reposo y viscosidad baja en estado de movimiento. Aquí cabe mencionar por ejemplo polisacáridos tales como la goma de xantano® (Kelzan® de la firma Kelco), Rhodopol® 23 (Rhône Poulenc) o Veegum® (firma R. T. Vanderbilt) así como minerales que se presentan en capas, los cuales han sufrido eventualmente una modificación orgánica, tales como attaclay® (firma Engelhardt), siendo de uso preferido los polisacáridos como la goma de xantano®.

Como agentes antiespuma apropiados para las dispersiones conformes a la

80 70

invención, entran en cuenta por ejemplo emulsiones de siliconas (como, por ejemplo, Silikon® SER, firma Wacker o Rhodorsil® de la firma Rhodia), alcoholes de cadena larga, ácidos grasos, compuestos fluoroorgánicos y mezclas de éstos.

A los efectos de estabilizar las composiciones conformes a la invención, pueden aplicarse bactericidas contra la infestación por microorganismos. Son bactericidas apropiados, por ejemplo proxel® de la firma Avecia (o, en u caso, la firma Arch) o bien acticidas® RS de la firma Thor Chemie y Kathon® MK de la firma Rohm & Haas.

Son agentes apropiados para proteger contra las heladas los polioles orgánicos, por ejemplo el etilenglicol, el propilenglicol o la glicerina. De ordinario, éstos se aplican en cantidades no mayores del 10% en peso, tomando como referencia el peso total de la composición de principios activos.

Dado el caso, las composiciones de principio activo conformes a la invención pueden contener de 1 a 5% en peso de agentes para regular el valor pH, tomando como referencia la cantidad total de la formulación preparada, por ejemplo tampones, guiándose la cantidad y el tipo del tampón aplicado por las propiedades químicas del principio activo o, en su caso, de los principios activos. Ejemplos de agentes para ajustar el valor pH son las sales alcalinas de ácidos orgánicos o inorgánicos 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.

Aparte de esto, las composiciones acuosas conformes a la invención pueden ser formuladas con ligantes convencionales, por ejemplo dispersiones poliméricas acuosas, resinas hidrosolubles, por ejemplo resinas alquídicas, o bien con ceras.

Para su uso con el fin de proteger materiales que contienen lignocelulosa, en particular para la protección de maderas, las composiciones acuosas de principio activo conformes a la invención pueden ser formuladas también con clásicos agentes hidrosolubles protectores de maderas, en particular con sus soluciones o suspensiones acuosas, a fin de mejorar la eficacia global en la lucha contra los organismos que destruyen maderas. Aquí se trata, por ejemplo, de preparaciones acuosas de sales convencionales que se destinan para proteger maderas, por ejemplo sales a base de ácido bórico y alcaliboratos, a base de compuestos cuaternarios de amonio, por ejemplo sales de trimetil- y trietil-alquil-C₆-C₃₀-amonio, tales como el cloruro de cocotrimetilamonio, sales de trimetilcetilamonio, sales de dimetil- y dietil-di-alquil-C₄-C₂₀-amonio, tales como el cloruro y el bromuro de didecildimetilamonio,

81-87

cloruro de dicocodimetilamonio; sales de alquil-C₁-C₂₀-dialquil-C₁-C₄-bencilamonio, tal como el cloruro de cocobencildimetilamonio, las sales de metil- y etil-dialquil-C₄-C₂₀-poli(oxietil)amonio, por ejemplo el cloruro y el propionato de didecilmetilpoli(oxietil)amonio, así como boratos, carbonatos, formiatos, acetatos, hidrogenocarbonatos, sulfatos y metosulfatos, preparaciones acuosas de complejos cobre-amina, en particular preparaciones acuosas de sales que contienen etanolamina de cobre, por ejemplo Cu-HDO. Va de suyo que las preparaciones acuosas de principios activos, conformes a la invención, pueden ser formuladas también con composiciones acuosas de principios activos fungicidas e insecticidas, por ejemplo con concentrados convencionales en emulsión, concentrados en suspensión, así como con concentrados en suspemulsión de fungicidas e insecticidas.

Ejemplos de principios activos fungicidas que pueden co-formularse con las composiciones de principio activo conformes a la invención, abarcan los compuestos que se citan como fungicidas en el *Compendium of Pesticide Common Names*: <http://www.hclrss.demon.co.uk/class-fungicides.html> (*Index of common names*), Entre éstos se cuentan por ejemplo:

- Acilalaninas como benalaxyl, metalaxyl, ofurace, oxadixyl;
- Compuestos de morfolina como aldimorph, dodine, dodemorph, fenpropimorph, fenpropidin, guazatine, iminodactine, spiroxamin, tridemorph;
- anilopirimidinas como pyrimethanil, mepanipyrim o cyrodinyl;
- antibióticos como cicloheximida, griseofulvina, kasugamicina, natamicina, polioxina, o estreptomycina;
- azoles como azaconazol, bitertanol, bromoconazol, cyproconazol, dichlobutrazol, difenoconazol, dinitroconazol, epoxiconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flusinazol, flutriafol, ketoconazol, hexaconazol, imazalil, metconazol, myclobutanil, penconazol, propiconazol, prochloraz, prothioconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefon, triadimenol, triflumizol, triticonazol;
- dicarboximidas como iprodion, myclozolin, procymidone, vinclozolin;
- ditiocarbamatos como ferbam, nabam, maneb, mancozeb, metam, metiram, propineb, polycarbamato, thiram, ziram, zineb;
- compuestos heterocíclicos como anilazine, benomyl, boscalid, carbendazim, carboxina, oxicarboxina, cyazofamid, dazomet, dithianon, famoxadon, fenamidon, fenamirol, fuberidazole, flutolanil, furametpyr, isoprothiolane, mepronil, nuarimol, probenazole, proquinazid, pyrifenox, pyroquilon,

- quinoxifen, silthiofam; thiabendazole, thifluzamid, tiofanato-metilo, tiadinil, tricyclazole, triforine;
- derivados de nitrofenilo como binapacryl, dinocap, dinobuton, nitroftal-isopropilo;
 - fenilpirroles como fenpiclonil así como fludioxonil;
 - estrobilurinas tales como dimoxistrobina, fluoxastrobina, kresoxima-metilo, metominostrobina, orysastrobina, picoxystrobina, pyraclostrobina y trifloxystrobina;
 - otros fungicidas, como acibenzolar-S-metilo, benzoíibenzoato, hidrocloreuro de dodecilguanidina, benthiavalicarb, carpropamid, chlorothalonil, cyflufenamid, cymoxanil, diclomezin, diclocymet, diethofencarb, edifenphos, ethaboxam, fenhexamida, fentin-acetato, fenoxanil, ferimzone, fluazinam, fosetyl, fosetyl-aluminio, iprovalicarb, hexaclorobenceno, metrafenona, pencycuron, propamocarb, ftalida, toloclofos-metilo, quintozone, zoxamid
 - derivados de ácido sulfénico, en particular sulfenamidas como captafol, captan, dichlofluanid, folpet, tolylfluanid;
 - amidas de ácido cinámico y análogos como dimethomorph, flumetover, flumorp. Se cuentan asimismo entre ellos:
 - compuestos de iodo como diiodometil-p-tolilsulfona, alcohol 3-iodo-2-propinílico, 4-clorofenil-3-iodopropargil formal, carbonato de 3-bromo-2,3-diiodo-3-propeniletilo, alcohol 2,3,3-triiodoalílico, alcohol 3-bromo-2,3-diiodo-2-propenílico, carbamato de 3-iodo-2-propinil-n-butilo, carbamato de 3-iodo-2-propinil-n-hexilo, carbamato de 3-iodo-2-propinilfenilo, carbamato de O-1-(6-iodo-3-oxohex-5-inil)butilo, carbamato de O-1-(6-iodo-3-oxohex-5-inil)fenilo, naptocides;
 - derivados de fenol como el tribromofenol, el tetraclorofenol, el 3-metil-4-clorofenol, el diclorofenol, el o-fenilfenol, el m-fenilfenol, el 2-bencil-4-clorofenol;
 - isotiazolinonas tales como la N-metilisotiazolin-3-ona, la 5-cloro-N-metilisotiazolin-3-ona, la 4,5-dicloro-N-octilisotiazolin-3-ona, la N-octilisotiazolin-3-ona;
 - (benzo)isotiazolinonas tales como la 1,2-benzoisotiazol-3(2H)ona, la 4,5-trimetilisotiazol-3-ona, la 2-octil-2H-isotiazol-3-ona;
 - piridinas tales como 1-hidroxi-2-piridintiona (y sus sales de sodio, hierro, manganeso y zinc), la tetracloro-4-metilsulfonilpiridina;
 - jabones metálicos tales como los naftenato, octoatos, 2-etilhexanoatos,

83 33

- oleatos, fosfatos y benzoatos de estaño, cobre y zinc;
- compuestos orgánicos de estaño, como por ejemplo los compuestos de tributil(TBT)estaño tales como el tributil-estaño y derivados de tributil(mononaftenoiloxi)estaño;
- ditiocarbamato de dialquilo y las sales sódicas y zincicas de ditiocarbamatos de dialquilo;
- nitrilos tales como el 2,4,5,6-tetracloroisoftalodinitrilo;
- benzotiazoles tales como el 2-mercaptobenzotiazol;
- quinolinas tales como la 8-hidroxiquinolina y sus sales de cobre;
- tris-N-(ciclohexildiazeniodioxi)-aluminio, N-(ciclohexildiazeniodioxi)tributilestaño, bis-N-(ciclohexildiazeniodioxi)-cobre;
- 4-óxido de 3-benzo(b)tién-2-il-5,6-dihidro-1,4,2-oxatiazina.

En lo que concierne al uso de las composiciones conformes a la invención con el fin de proteger materiales que contienen lignocelulosa se prefieren en particular aquellos funguicidas que, por ejemplo, son eficaces frente a mohos, hongos que decoloran o destruyen maderas u otros organismos que dañan la madera: ejemplos de microorganismos que dañan las maderas son:

Hongos que decoloran las maderas:

- ascomicetos, como *ophiostoma* sp. (por ejemplo, *ophiostoma piceae*, *ophiostoma pilferum*), *ceratocystis* sp. (por ejemplo, *ceratocystis coerulescens*), *aerobasidium pullulans*, *sclerophoma* sp. (por ejemplo, *sclerophoma pytohila*);
- deuteromicetos como *aspergillus* sp. (por ejemplo, *aspergillus niger*), *cladoporium* sp. (por ejemplo, *cladosporium sphaerospermum*), *penicillium* sp. (por ejemplo, *penicillium funiculosum*), *trichoderma* sp. (por ejemplo, *trichoderma viride*), *alternaria* sp. (por ejemplo, *alternaria alternata*), *paecilomyces* sp. (por ejemplo, *paecilomyces variotii*);
- cigomicetos, como *mucor* sp. (por ejemplo, *mucor hiemalis*); y

Hongos que destruyen maderas:

- ascomicetos, como *chaetomium* sp. (por ejemplo, *chaetomium globosum*), *humicola* sp. (por ejemplo, *humicola grisea*), *petriella* sp. (por ejemplo, *petriella setifera*), *trichurus* sp. (por ejemplo, *trichurus spiralis*);
- basidiomicetos como *coniophora* sp. (por ejemplo, *coniophora puteana*), *coriolus* sp. (por ejemplo, *coriolus versicolor*), *gloeophyllum* sp. (por ejemplo, *gloeophyllum trabeum*), *lentinus* sp. (por ejemplo, *lentinus lepideus*), *pleurotus*

84 84

sp. (por ejemplo, *pleurotus ostreatus*), *poria sp.* (por ejemplo, *poria placenta*, *poria vaillantii*), *serpula sp.* (por ejemplo, *serpula lacrymans*) y *tyromyces sp.* (por ejemplo, *tyromyces palustris*)

Para combatir estas plagas, son apropiados en particular principios activos del grupo de los conazoles, del grupo de las morfolinas, del grupo de las estrobilurinas, del grupo de los tiazoles, del grupo de las sulfenamidas y del grupo de los compuestos de iodo. Se prefieren en particular aquellos funguicidas que están mencionados en la Ordenanza biocida de la Unión Europea (Ordenanza (UE) N° 2032/2003 de la Comisión del 4 de noviembre de 2003) en la clase 08 (agentes protectores de maderas).

Las composiciones acuosas de principio activo conformes a la invención pueden contener el principio activo funguicida en una cantidad de 0,1 a 30% en peso, preferentemente en una cantidad de 0,2 a 25% en peso, y particularmente en una cantidad de 0,5 a 20% en peso, tomando como referencia el peso total de la composición.

Por la mezcladura de las composiciones acuosas de principio activo conformes a la invención con preparaciones acuosas convencionales de los antedichos principios activos se consigue, por un lado, ampliar el espectro de acción cuando la preparación convencional contiene un principio activo distinto que la composición acuosa de principios activos conforme a la invención. Por otro lado, por la formulación con preparaciones acuosas convencionales de principios activos no se pierden las ventajas que brindan las composiciones acuosas de principio activo conformes a la invención, en particular la mejor adhesión a materiales que contienen lignocelulosa y especialmente a la madera. En consecuencia, las propiedades de aplicación de una preparación acuosa convencional del principio activo pueden ser mejoradas por la formulación con una composición acuosa conforme a la invención del mismo principio activo insecticida.

Las composiciones de principio activo conformes a la invención conllevan una serie de ventajas. Por un lado, se trata de formulaciones acuosas estables de principios activos insecticidas que no son solubles en agua o sólo lo son en menor grado. En particular, no se observan los problemas de separación de fases y de suspensión de acción del principio activo que se observan en las formulaciones de suspensión convencionales así como en las microdispersiones y nanodispersiones de los principios activos, aun cuando se apliquen las condiciones drásticas que se presentan en los procesos que se aplican para impregnar maderas con principios

85 85

activos insecticidas. El contenido de compuestos volátiles orgánicos es menor, cuando se practica la adición usual, que en las formulaciones convencionales comparables así como en comparación con las microdispersiones y nanodispersiones de principios activos. Al mismo tiempo, es menor la proporción de emulgente, tomando como referencia el principio activo aplicado. La pérdida de principio activo por un lavado que lo expulsa del material tratado cuando se hace actuar agua sobre él (lixiviación) es marcadamente reducida si se la compara con otras formulaciones. Asimismo tampoco se observan interacciones de los principios activos con otros componentes de formulación o principios co-activos, tal como se presentan frecuentemente en la formulación convencional. Además, se lentifica o incluso se frena enteramente la degradación de los principios activos por efecto de influencias sustratales o ambientales, como el valor pH del medioambiente o la radiación ultravioleta. Sorprendentemente, no se observa que la eficacia del principio activo disminuya por su inclusión en una matriz polimérica.

La presente invención se refiere también a un procedimiento para proteger materiales que contienen lignocelulosa, en particular maderas, de ser atacados o destruidos por insectos nocivos, en particular los insectos anteriormente mencionados que dañan las maderas. El procedimiento comprende el tratamiento del material que contiene lignocelulosa con una composición insecticida acuosa conforme a la invención y/o con una composición insecticida en polvo elaborada a partir de la anterior.

Son materiales que contienen lignocelulosa, fuera de la madera y sus productos derivados, por ejemplo, maderas recortadas, madera terciada, placas de virutas, placas MDF, placas OSB, asimismo celulosa y productos intermedios en la fabricación de papel, tejidos hechos a base de lignocelulosa tales como algodón, materiales hechos a base de plantas de un año lignificadas, por ejemplo cuerpos moldeados hechos a partir de partículas de tallos de colza, placas de bargaza, placas de paja, etc. Entre los materiales que contienen lignocelulosa se cuentan también objetos hechos de materiales de fibra que contienen lignocelulosa, tales como tejidos, materiales de fibras no tejidas, papel, cartón, materiales protección calorífuga, sogas, cabos, etc. Materiales de fibra apropiados para el procedimiento conforme a la invención comprenden fibras textiles tales como lino, lienzo, cáñamo, yute, algodón y ramio, fibras para papel tales como lino, lienzo, cáñamo, fibras de bambú, fibras extraídas de la morera papelera y material de lignocelulosa, como asimismo fibras de ortiga, cáñamo de Manila, sisal, kenaf y fibra de coco.

Ejemplos 1: Dispersiones D1 y D2

Norma general de preparación

465 gramos de agua desionizada, 5% en peso de afluencia 1 y 10% en peso de afluencia 2 fueron calentados hasta alcanzar los 80° C. Al cabo de 10 minutos, se comenzó a adicionar la cantidad restante de las afluencias 1 y 2. El tiempo que duró la afluencia fue de 3,5 horas. Una vez terminadas las afluencias, se mantuvo la mezcla por otros 30 minutos a 80° C y luego se la enfrió hasta que alcanzara temperatura ambiente.

Afluencia 1

- 496,1 gramos de agua desionizada
- 7,6 gramos de ácido sulfúrico (50% en peso)
- 361,0 gramos de metacrilato de metilo
- 19,0 gramos de metacrilato de dimetilaminoetilo
- 57,0 gramos de solución de emulgente E 1
- x gramos de principio activo (véase Tabla 1)

Afluencia 2

Solución de 1,5 gramos de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilisobutiramidina) en 63,3 gramos de agua desionizada

Solución emulgente E1: 40 % en peso de solución acuosa de un emulgente catiónico obtenido por etoxilación sucesiva de estearilamina con 4 – 5 moles de óxido de etileno y subsiguiente cuaternarización con sulfato de dimetilo.

Tabla 1).

Dispersión	Principio activo	x[g]
D1	Chlorfenapyr	5
D2	α -cipermetrina	65

Las dispersiones obtenidas tienen un contenido de sustancia sólida de aproximadamente 29,5% en peso y una viscosidad de 100 mPa·s. El polímero registró una temperatura de transición vítrea a 87° C, determinada por DSC. El tamaño medio de las partículas, determinado mediante dispersión de luz, iba de 157 a 175 nm.

Ejemplo 2: Dispersiones D3 y D4

Norma general de preparación

465 gramos de agua desionizada, afluencia 1 y 10% en peso de afluencia 2 fueron calentados hasta alcanzar los 80° C. Al cabo de 10 minutos, se comenzó a adicionar la cantidad restante de las afluencias 2 y 3. El tiempo que duró la afluencia 2

28 88

y ña afluencia fue de 3,5 horas. Una vez terminadas las afluencias, se mantuvo la mezcla por otros 30 minutos a 80° C y luego se la enfrió hasta que alcanzara temperatura ambiente.

Afluencia 1

- 46,1 gramos de agua desionizada
- 38,0 gramos de estireno
- 7,6 gramos de 3-(N,N)-dimetilaminopropilmetacrilamida
- 14,2 gramos de solución de emulgente E1 (véase *supra*)

Afluencia 2:

Solución de 1,5 gramos de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilisobutiramidina) en 63,3 gramos de agua desionizada

Afluencia 3:

- 450,1 gramos de agua desionizada
- 7,6 gramos de ácido acrílico
- 270,0 gramos de metacrilato de metilo
- 57,0 gramos de metacrilato de dimetilaminoetilo
- 42,8 gramos de solución de emulgente E 1
- x gramos de principio activo (véase Tabla 2)

Tabla 2

Dispersión	Principio activo	x[g]
D3	Chlorfenapyr	5
D4	α-cipermetrina	65

Las dispersiones obtenidas tienen un contenido de sustancia sólida de aproximadamente 29,8% en peso y una viscosidad de 105 mPa·s. El polímero registró una temperatura de transición vítrea a 110° C, determinada por DSC. El tamaño medio de las partículas, determinado mediante dispersión de luz, iba de 155 a 175 nm.

Ejemplo 3: Dispersión D5

226 gramos de agua desionizada, 5% en peso de afluencia 1 y 10% en peso de afluencia 2 fueron calentados hasta alcanzar los 80° C. Al cabo de 10 minutos, se comenzó a adicionar la cantidad restante de las afluencias 1 y 2. El tiempo que duraron las afluencias fue de 3,5 horas. Una vez terminadas las afluencias, se mantuvo la mezcla por otros 30 minutos a 80° C y luego se la enfrió hasta que alcanzara temperatura ambiente.

Afluencia 1

- 140,0 gramos de agua desionizada
- 3,0 gramos de H_2SO_4
- 22,5 gramos de solución de emulgente E1
- 30,0 gramos de estireno
- 112,5 gramos de metacrilato de metilo
- 7,5 gramos de metacrilato de dimetilamino
- 21,71 gramos de α -cipermetrina

Afluencia 2:

Solución de 0,6 gramos de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilisobutiramidina) en 25 gramos de agua

La dispersión obtenida tenía un contenido de sustancia sólida de 28,7% en peso y una viscosidad de 100 mPa.s. El polímero registró una temperatura de transición vítrea a 78,3° C, determinada por DSC. El tamaño medio de las partículas, determinado mediante dispersión de luz, estaba en 107 nm.

Ejemplo de referencia: dispersión aniónica D6 (no conforme a la invención)
577 gramos de agua desionizada, 5% en peso de afluencia 1 y 10% en peso de afluencia 2 fueron calentados hasta alcanzar los 80° C. Al cabo de 10 minutos, se comenzó a adicionar la cantidad restante de las afluencias 1 y 2. El tiempo que duraron las afluencias fue de 3,5 horas. Una vez terminadas las afluencias, se mantuvo la mezcla por otros 30 minutos a 80° C y luego se la enfrió hasta que alcanzara temperatura ambiente.

Afluencia 1

- 420,0 gramos de agua
- 31,3 gramos de solución de emulgente E2
- 23,5 gramos de ácido metacrílico
- 446,5 gramos de metacrilato de metilo
- 14,1 gramos de α -cipermetrina

Afluencia 2: 75,2 gramos de una solución de 2,5% en peso de peroxodisulfato de sodio en agua

Emulgente E2: Sal sódica del hemiéster de ácido sulfúctio de un alcanol- C_{12} - C_{14} etoxilado (grado de etoxilación 30).

La dispersión obtenida tenía un contenido de sustancia sólida de 29,8% en peso y una viscosidad de 100 mPa.s. El polímero registró una temperatura de transición vítrea a 122,7° C, determinada por DSC. El tamaño medio de las partículas, determinado mediante dispersión de luz, estaba en 178 nm.

90-92

Ejemplo 4: Dispersiones D7 a D16

Las dispersiones poliméricas de D7 a D16 se prepararon de manera análoga a la descrita en el Ejemplo2; las composiciones monoméricas de la afluencia 1 y de la afluencia 3 están indicadas en la Tabla 3. La relación ponderal de los monómeros en la afluencia 1 respecto a la afluencia 3 fue en todos los casos de 4:6. En todos los casos, la afluencia 3 contenía 9 pphm de α -cipermetrina, tomando como referencia los monómeros contenidos en la afluencia 3. En la dispersión D9, la afluencia 1 recibió adicionalmente 5 pphm de α -cipermetrina, tomando como referencia los monómeros contenidos en la afluencia 1.

Tabla 3

	D7	D8	D9	D10	D11	D12	D13	D14	D15	D16
Afluencia 1										
Estireno pphm ¹⁾	78	100	99,8	100	99,8	--	--	--	77,8	77,8
MMA pphm ¹⁾	22	--	--	--	--	100	99,8	99,9	22	22
BDGA pphm ¹⁾									0,2	
AMA pphm ¹⁾	--	--	0,2	--	0,2	--	0,2	0,1	--	0,2
Afluencia 3										
Estireno pphm ¹⁾		20				20	20	20		
MMA pphm ¹⁾	95	75	95	95	95	75	75	75	95	95
DMAEMA pphm ¹⁾	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

1) PPHM: Porcentaje de peso, tomando como referencia los monómeros contenidos en la afluencia

MMA: Metacrilato de metilo

BDGA: Diacrilato de butilglicol

AMA: Metacrilato de alilo

DMAEMA: Metacrilato de dimetilaminoetilo.

Todas las dispersiones presentaban un tamaño medio de las partículas inferior a los 100 nm: Las dispersiones D12, D13 y D14 tenían una morfología de núcleo-corteza, presentando la corteza estireno (determinado en una matriz de metacrilato de butilo, mediante microscopia electrónica de transmisión y contrastación RuO₄). Todas las demás dispersiones presentaban una morfología llamada de zarzamora.

Ensayo técnico de aplicación:

Eficacia insecticida.

El efecto insecticida de las composiciones pudo verse en el ensayo siguiente:

La composición acuosa de principios activos conforme a la invención del

91 91

Ejemplo 3 fue diluida con agua hasta alcanzarse tres grados diversos de concentración del principio activo. A los efectos de hacer un estudio comparativo, se procedió a examinar la dispersión aniónica D6, que no es conforme a la invención, a disolver la α -cipermetrina en acetona y a diluir la solución con más acetona hasta lograr las concentraciones correspondientes del principio activo.

A los efectos de determinar los límites de la eficacia de la composición conforme a la invención frente a los termes de tierra que destruyen maderas (*Reticulitermes santoniensis*) se hicieron ensayos con maderas de *Pinus spp*, cuyas medidas eran de 25 x 25 x 6 m₃ (Southern Yellow Pine), según el estándar de examen estadounidense AWP A E1-97 (véase al respecto "Standard meted for laboratory evaluation to determine resistanse to subterranean termites", American Wood Preservers' Association, 2001) en un ensayo de apremio luego de haberse practicado un lavado conforme a DIN EN 84: 1997-01 (véase al respecto "envejecimiento acelerado de madera tratada con anterioridad a exámenes biológicos", Comité Europeo de Normación).

Se captó cuál era el grado de destrucción de la madera por causa del ataque de los termes luego de un período de examen que duró 4 semanas, mediante una apreciación visual de las maderas de ensayo conforme a AWP A E1-97. A más de esto, se estimó la tasa de mortalidad de los termes.

Si las maderas sometidas a ensayo estaban aún intactas (valoración de 10 a 9, "sound light attack", en una escala que va de 10 a 0), se consideraba que la protección de la madera lograda por el agente protector, habiendo un determinado grado de concentración del principio activo, era suficiente.

Para la composición acuosa de principio activo, de configuración catiónica y conforme a la invención, se fijó para la α -cipermetrina un valor límite para después del lavado de ≥ 20 g/m³. Con esta concentración mínima, la madera queda suficientemente protegida (en este caso, la valoración fue 10 "sound, surface nibbles permitted"), Para el principio activo, disuelto en acetona pura al efecto de una comparación, el valor límite, después del lavado, fue de 29-40 g/m³ (véase Tabla 4).

Tabla 4

Comején de ensayo: R. Santonensis Dispersión	Límites de la eficacia [g/m3] tras sometimiento a lavado (EN 84)
D5	≥ 20
D6	21-33
Solución de α -cipermetrina	29-40

la composición monomérica, en presencia de una sustancia superficieactiva catiónica.

5. Composición insecticida conforme a una de las reivindicaciones precedentes, en la cual los monómeros M comprenden de 60 a 99% en peso, tomando como referencia la cantidad total de monómeros M, de por lo menos un monómero M1 monoetilénicamente insaturado y neutro, cuya hidrosolubilidad no es mayor de 60 g/l a 25° C.

6. Composición insecticida conforme a la reivindicación 6, en la cual los monómeros M1 están seleccionados de entre monómeros vinilaromáticos, acrilatos de alquilo-C₂-C₁₀ y metacrilatos de alquilo-C₁-C₁₀.

7. Composición insecticida conforme a una de las reivindicaciones precedentes, en la cual el polímero presenta una temperatura de transición vítrea T_g de por lo menos 10° C.

8. Composición insecticida conforme a una de las reivindicaciones precedentes, que contiene el principio activo insecticida, que es por lo menos uno, en una cantidad de 0,1 a 50% en peso, tomando como referencia el peso de los monómeros M que se aplican para preparar el polímero.

9. Composición insecticida conforme a una de las reivindicaciones precedentes, en la cual el principio activo insecticida está seleccionado de entre piretroides, carbamatos, organo(tio)fosfatos, reguladores del crecimiento de artrópodos, clorofenapyr y neonicotinoides.

10. Composición insecticida conforme a una de las reivindicaciones precedentes, en la cual las partículas poliméricas contienen por lo menos un principio activo insecticida como principio activo único.

11. Composición insecticida conforme a una de las reivindicaciones precedentes, con un contenido de componentes orgánicos volátiles menor del 1% en peso, tomando como referencia el peso total de la composición.

12. Composición insecticida conforme a una de las reivindicaciones precedentes, con un contenido de sustancia sólida que va del 10 al 60% en peso.

13. Procedimiento para la preparación de una composición insecticida conforme a una de las reivindicaciones precedentes, que comprende una polimerización en emulsión acuosa por radicales de una composición monomérica de monómeros M etilénicamente insaturados, en la que los monómeros M etilénicamente insaturados contienen el principio activo insecticida, que es por lo menos uno, en forma disuelta, comprendiendo los monómeros M por lo menos un monómero M-k monoetilénicamente insaturado, que presenta por lo menos un grupo catiónico y/o por

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/002143

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. A01N25/04 A01N25/26 A01N25/28 A01N43/36 A01N53/00
B27K5/00

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)
A01N B27K

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 2006/015791 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; AMRHEIN, PATRICK; SCHOEPEKE, HOLGER; KLEIST, G) 16 February 2006 (2006-02-16) cited in the application page 3, lines 8-26 page 9, line 1 - page 11, line 6 page 22, line 19 - page 23, line 23 page 32, lines 28-32 page 33, line 22 - page 34, line 20; examples 3-5; table 1 ----- -/--	1-18

☒ 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.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 June 2006

Date of mailing of the international search report

12/07/2006

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5318 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Klaver, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/002143

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 2005/102044 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; GOETTSCHE, HELGA HF; KLEIST, GUNNAR; HABICHT,) 3 November 2005 (2005-11-03) cited in the application page 3, lines 12-30 page 6, line 15 - page 7, line 20 page 11, line 27 - page 12, line 35 claims 9,10; examples 1b,2,4; table 1	1-18
Y	EP 0 286 009 A (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 12 October 1988 (1988-10-12) page 3, lines 11-51 page 4, line 12 - page 5, line 46 page 7, lines 27-33	1-18
Y	US 3 400 093 A (FEINBERG IRVING) 3 September 1968 (1968-09-03) cited in the application the whole document	1-18
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 200455 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 2004-562832 XP002388007 & CN 1 491 541 A (UNIV HEBEI SCI & TECHNOLOGY) 28 April 2004 (2004-04-28) abstract	1-18
Y	WO 00/05283 A (ELOTEX AG; WILLIMANN, HONGLI; KOELLIKER, ROBERT) 3 February 2000 (2000-02-03) page 5, paragraph 3 - page 6, line 14 page 9, paragraph 2 - page 10, paragraph 3 page 12, lines 20-25 page 18, lines 17-29 page 19, lines 15-22	1-3,5-18
Y	WO 00/05276 A (ELOTEX AG; WILLIMANN, HONGLI; KOELLIKER, ROBERT) 3 February 2000 (2000-02-03) page 4, paragraph 2-4 page 5, paragraph 1 page 9, paragraph 2 page 15, paragraphs 1,2 page 18, lines 12-19	1,4-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/002143

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006015791	A	16-02-2006	NONE	
WO 2005102044	A	03-11-2005	NONE	
EP 0286009	A	12-10-1988	AU 609461 B2	02-05-1991
			AU 1430388 A	13-10-1988
			CA 1331725 C	30-08-1994
			DE 3711680 A1	27-10-1988
			DK 185488 A	08-10-1988
			FI 881560 A	08-10-1988
			JP 63264502 A	01-11-1988
			NO 881469 A	10-10-1988
			PT 87172 A	01-05-1988
			US 5049383 A	17-09-1991
			ZA 8802371 A	23-09-1988
US 3400093	A	03-09-1968	NONE	
CN 1491541	A	28-04-2004	NONE	
WO 0005283	A	03-02-2000	AU 762219 B2	19-06-2003
			AU 5506099 A	14-02-2000
			BR 9912676 A	02-05-2001
			CA 2338095 A1	03-02-2000
			DE 19833066 A1	03-02-2000
			EP 1098916 A1	16-05-2001
			JP 2002521511 T	16-07-2002
			PL 346244 A1	28-01-2002
			US 6559236 B1	06-05-2003
WO 0005276	A	03-02-2000	AT 282640 T	15-12-2004
			AU 759685 B2	17-04-2003
			AU 5162399 A	14-02-2000
			BR 9912677 A	02-05-2001
			CA 2337893 A1	03-02-2000
			DE 19833061 A1	03-02-2000
			EP 1102793 A1	30-05-2001
			JP 3697157 B2	21-09-2005
			JP 2002521507 T	16-07-2002
			PL 345617 A1	02-01-2002
			US 6765072 B1	20-07-2004

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/45287-PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Formblatt PCT/PEA/416	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP2006/002143	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 08.03.2006	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 09.03.2005
Internationale Patentklassifikation (IPC) oder nationale Klassifikation und IPC INV. A01N25/04		
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>6</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 2007-01-08	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 12.06.2007	
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 Klaver, Jos Tel. +49 89 2399-8801	

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT
ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT**

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/002143

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

1-36 in der ursprünglich eingereichten Fassung

Ansprüche, Nr.

1-18 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.

Zu Punkt V

Begründete Feststellung hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1). Insektizid-Zusammensetzungen in Form einer wäßrigen Dispersion feinteiliger, einen insektiziden Wirkstoff enthaltender Polymerpartikel erhältlich durch wäßrige Emulsionspolymerisation wie definiert in vorliegendem Anspruch 1 ist im bisherigen Stand der Technik nicht offenbart worden.

Der Gegenstand der vorliegenden Ansprüche 1 - 18 ist somit neu (Art. 33 (2) PCT).

2). Der nächstliegende Stand der Technik der vorliegenden Anmeldung wird definiert von EP 286 009 A2 (= D3): D3 offenbart biozide kationische Kunststoffdispersionen mit einer maximalen Teilchengröße von 500 nm für den Holzschutz erhältlich durch wäßrige Emulsionspolymerisation kationischer Monomeren gemäß Formel (I) des anmeldungsgemäßen Anspruchs 3 oder einer Monomerenzusammensetzung in Anwesenheit einer kationischen oberflächenaktiven Substanz (vorliegender Anspruch 4).

Der beanspruchte Gegenstand unterscheidet sich von diesem nächstliegenden Stand der Technik in der Anwesenheit eines insektiziden Wirkstoffs in den Polymerpartikeln (Ansprüche 1 - 12, 14 - 18) oder während der Emulsionspolymerisation (Anspruch 13).

Aus den erfindungsgemäßen Beispielen geht hervor, daß die beanspruchten Dispersionen eine günstigere Auswaschung aufweisen als anionische Polymerdispersionen oder Insektizidlösungen (Seite 36, Tabelle 3).

Solche (anionische oder neutrale) insektizidhaltige Polymerdispersionen sind z.B. offenbart worden in US 3,400,093 (= D4) und CN 1 491 541 A (= D5). Diese Dispersionen sind aber offenbar nicht als Holzschutzmittel beabsichtigt oder brauchbar (siehe z.B. die vorliegende Beschreibung, Seite 1, Zeile 31 - 38).

WO 00/05283 A1 (= D6) und WO 00/05276 A1 (= D7) offenbaren zwar, daß kationische Polymerisate als Trägermaterial zur verzögerten Freisetzung unterschiedlichster Wirkstoffe (einschließlich Insektizide) eingesetzt werden können (D6: Seite 19, Absatz 3; D7: Seite 18, Absatz 3) ohne jedoch konkrete Beispiele solcher insektizidhaltiger Polymerdispersionen oder eine Verwendung solcher kationischen Polymerdispersionen als Holzschutzmittel zu geben.

Es gibt keine Hinweise, weder in D6/D7 noch in D3 - D5, daß insektizidhaltiger, kationische Polymere ein verbessertes Auswaschverhalten der insektiziden Wirkstoffe aus Holz aufweisen würden. Die Daten aus den Beispielen des D3 beziehen sich ausschließlich auf kationische biozide Wirkstoffe und lassen keine Schlußfolgerungen über das Auswaschverhalten wasserunlöslicher Insektizide zu.

Die beanspruchten Zusammensetzungen, deren Herstellung bzw. Verwendung gemäß Ansprüche 1 - 18 sind somit eine nicht naheliegende Erweiterung der Dispersionsholzschutzmittel gemäß D3.

Der Gegenstand der Ansprüche 1 - 18 beruht somit auf eine erfinderische Tätigkeit (Art. 33 (3) PCT).

3). Die gewerbliche Anwendbarkeit ist evident (Art. 33 (4) PCT).

Zu Punkt VI

Bestimmte angeführte Unterlagen

Bestimmte veröffentlichte Unterlagen

Anmelde Nr. Patent Nr.	Veröffentlichungsdatum (Tag/Monat/Jahr)	Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)	Prioritätsdatum (zu Recht beansprucht) (Tag/Monat/Jahr)
WO 2006/015791	16.02.06	03.08.05	04.08.04
WO 2005/102044	03.11.05	25.04.05	26.04.04

Beide Entgegenhaltungen (D1 bzw. D2 des Internationalen Recherchenberichts) wurden offenbart nach dem von der vorliegenden Anmeldung rechtmäßig beanspruchten Priorität (09.03.05). D1 und D2 gehören somit nicht zum Stand der Technik (Regel 64.1 (b) (ii) PCT).

D1 offenbart wäßrige Dispersionen feinteiliger kationischer Polymerpartikel die einen insektiziden Wirkstoff enthalten: Tabelle 1, Beispiele 4 und 5. Diese Dispersionen werden nach einem mehrstufigen Polymerisationsverfahren erhalten, es ist aber nicht klar ob die erhaltenen Dispersionen sich über ihrem Herstellungsverfahren eindeutig unterscheiden von den beanspruchten Zusammensetzungen. D1 dürfte somit im europäischen Verfahren neuheitsschädlich sein für die Ansprüche 1 - 12 und 14 - 18 (Art. 54 (3) EPÜ).

106

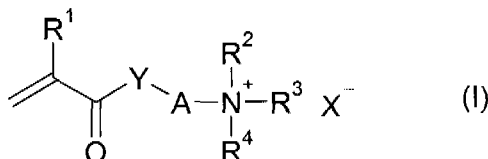
Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT	
(21) N° de solicitud:		(51) Int Cl: A01N 025/004	
22) Fecha de solicitud:		(71) Solicitante(s) BASF AKTIENGESELLSCHAFT	
(30) Prioridad	(31) Prioridad 102005010874.1	(32) Fecha 09/03/2005	(33) País DE
		(72) Inventor(es) PATRICK AMRHEIN Y OTROS	
		(74) Apoderado: EMILIO FERRERO	
(85)	Fecha limite inicio fase nacional: 09/10/2007		(87) Publicación internacional
(86)	Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT		Fecha: 14/09/2006
	Fecha de presentación de la solicitud: 08/03/2006		N° publicación: WO 2006/094792 A1
	No. de solicitud PCT/EP2006/002143		
(54) Titulo: COMPOSICION ACUOSA INSECTICIDA Y SU USO PARA LA PROTECCION DE MATERIALES QUE CONTIENEN LIGNOCELULOSA.			

Reivindicación(es):

1. Composición insecticida en forma de una dispersión acuosa de partículas poliméricas finas que contienen por lo menos un principio orgánico insecticida con una hidrosolubilidad de no más de 5 g/l a 25° C / 1013 milibares, y cuyo tamaño medio, determinado por dispersión dinámica de la luz, no es mayor de 500 nm, presentando las partículas poliméricas que contienen el principio activo insecticida, que es por lo menos uno, una carga superficial positiva, y pudiendo obtenerse la dispersión acuosa de las partículas poliméricas que contienen el principio activo, mediante polimerización en emulsión acuosa por radicales de una composición monomérica, de monómeros M etilénicamente insaturados, en la que los monómeros M etilénicamente insaturados contienen en forma disuelta el principio activo insecticida, que es por lo menos uno.

2. Composición insecticida conforme a la reivindicación 1, en la que los monómeros M comprenden de 0,1 a 20% en peso, tomando como referencia la cantidad total de monómeros M, de por lo menos un monómero M-k etilénicamente insaturado, que presenta por lo menos un grupo catiónico y/o por lo menos un grupo protonizable en medio acuoso.

3. Composición insecticida conforme a la reivindicación 2, en la que el monómero M-k está seleccionado de entre los monómeros de la fórmula general I



en la que

- R¹ significa hidrógeno o alquilo-C₁-C₄,
R², R³, significan, independientemente el uno del otro, alquilo-C₁-C₄, y
R⁴ significa hidrógeno o alquilo-C₁-C₄,
Y representa oxígeno, NH o NR⁵, siendo R⁵ = alquilo-C₁-C₄,
A representa alquilenos-C₂-C₈, que, dado el caso, está interrumpido por 1, 2 ó 3 átomos de oxígeno no vecinales, y
X⁻ representa un equivalente de aniones,
y representan a R⁴ = H, las bases libres de los monómeros de la fórmula I.

4. Composición insecticida conforme a una de las reivindicaciones precedentes, en la cual la dispersión acuosa de las partículas poliméricas que contienen el principio activo puede obtenerse mediante polimerización en emulsión acuosa por radicales de la composición monomérica, en presencia de una sustancia superficieactiva catiónica.



No. 07-091981- -00000-0000

Fecha: 2007-09-06 16:20:17 Dep. 2020 NUECREACIONE
 Tra. 11 PATENTE:YII Eve: 379 FASENACIONALII
 Act. 411 PRESENTACION Folios: 106

Industria y Comercio
 SUPERINTENDENCIA

108

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 _____

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