


Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

18 Nov. 2007

SOLICITUD DE:

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

2 SOLICITANTE (71)	Nombre: BASF AKTIENGESSELLSCHAFT sociedad constituida y existente bajo las leyes de Alemania. Dirección: 67056 Ludwigshafen, Alemania Domicilio: Ludwigshafen, Alemania	IDENTIFICACIÓN C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número _____						
3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: EMILIO FERRERO Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35 Teléfono: 347 36 11 Fax: 211 86 50 E-mail: clientes@cavelier.com Domicilio: Bogotá, Colombia.	IDENTIFICACIÓN C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número <u>438.019</u> T.P <u>31.929</u>						
4 INVENTOR (ES) (72)	<table border="0"> <tr> <td> 1. Sebastian KOLTZENBURG Pommernstrasse 7, 67125 Dannstadt-Schauernheim, Alemania </td> <td> 2. Peter DOMBO Vorderstrasse 12, 65207 Wiesbaden, Alemania </td> </tr> <tr> <td> 3. Günter OETTER Hans-von-Marees Strasse 21, 67227 Frankenthal, Alemania </td> <td> 4. Christian KRÜGER Neupforte 17b, 55291 Saulheim, Alemania </td> </tr> <tr> <td> 5. Wolfgang SCHROF In den Schelmenäckern 38, 67271 Neuleiningen, Alemania </td> <td> 6. Matthias BRATZ Kurpfalzstrasse 41, 67133 Maxdorf, Alemania </td> </tr> </table>		1. Sebastian KOLTZENBURG Pommernstrasse 7, 67125 Dannstadt-Schauernheim, Alemania	2. Peter DOMBO Vorderstrasse 12, 65207 Wiesbaden, Alemania	3. Günter OETTER Hans-von-Marees Strasse 21, 67227 Frankenthal, Alemania	4. Christian KRÜGER Neupforte 17b, 55291 Saulheim, Alemania	5. Wolfgang SCHROF In den Schelmenäckern 38, 67271 Neuleiningen, Alemania	6. Matthias BRATZ Kurpfalzstrasse 41, 67133 Maxdorf, Alemania
1. Sebastian KOLTZENBURG Pommernstrasse 7, 67125 Dannstadt-Schauernheim, Alemania	2. Peter DOMBO Vorderstrasse 12, 65207 Wiesbaden, Alemania							
3. Günter OETTER Hans-von-Marees Strasse 21, 67227 Frankenthal, Alemania	4. Christian KRÜGER Neupforte 17b, 55291 Saulheim, Alemania							
5. Wolfgang SCHROF In den Schelmenäckern 38, 67271 Neuleiningen, Alemania	6. Matthias BRATZ Kurpfalzstrasse 41, 67133 Maxdorf, Alemania							
5 PCT (86) Solicitud Internacional No. <u>PCT/EP2006/003429</u> Fecha: <u>13 de abril de 2006</u> Publicación Internacional No. <u>WO 2006/111327 A3</u> Fecha: <u>26 de octubre de 2006</u>								
6 Título (54) <u>PREPARACION QUE CONTIENE POR LO MENOS UN FUNGICIDA DE CONAZOL,</u> <u>OTRO FUNGICIDA Y UN COPOLIMERO ESTABILIZANTE</u>								
7 Clasificación Internacional (51) <u>A01N 025/010</u>								
8 Prioridad SI ☒ NO ☐	(33) País de Origen <u>DE</u>	(32) Fecha <u>18 de abril de 2005</u>						
(31) Número de Solicitud <u>10 2005 017 800.6</u>								
9 Comprobante de pago No.: <u>07-82,914</u> Fecha: <u>9 de octubre de 2007</u>								

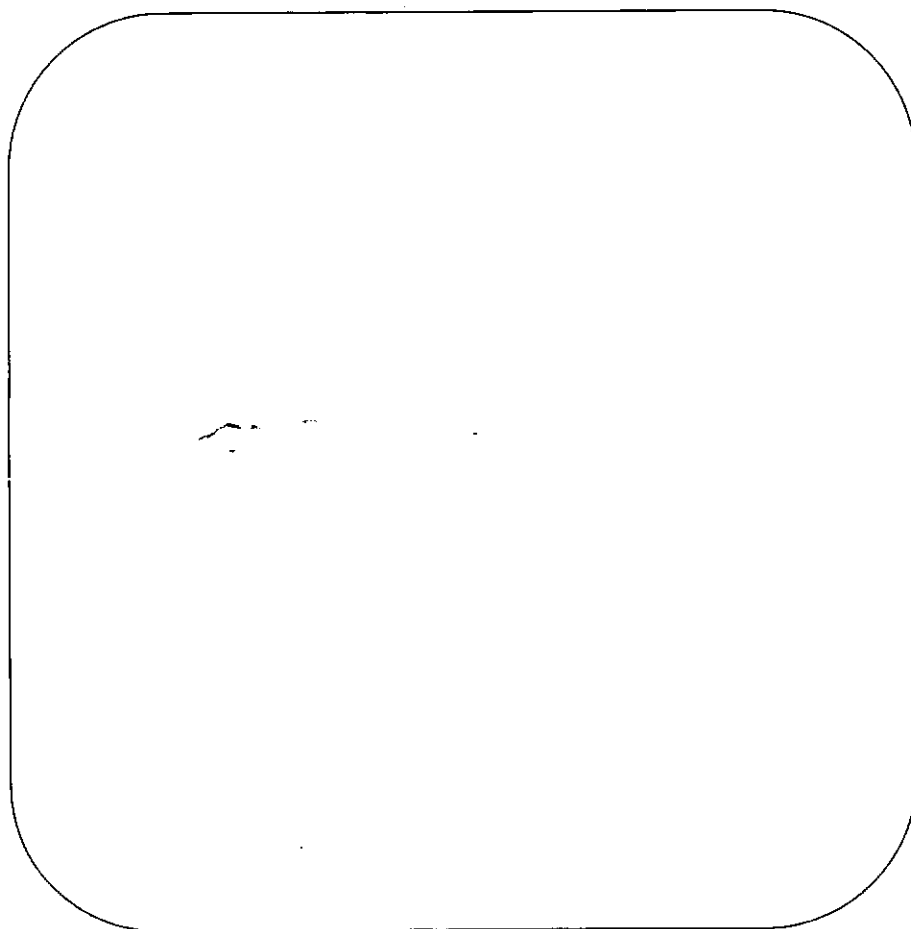
10

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



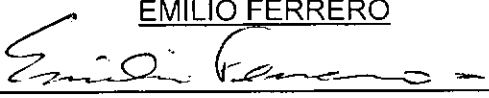
12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE:

EMILIO FERRERO

FIRMA :


C.C. 438.019 de Usaqué T.P. 31.929

Pg

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2006/111327 A3

Descripción:

Páginas 31 en el idioma original

Páginas 35 en español

Reivindicaciones: Número (s) 40

Figuras: Número (s)

2. ☒ **Forma PCT/ISA/210.** Informe de Búsqueda Internacional.

3. ☒ Extracto de publicación.

**NO SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA
FASE INTERNACIONAL**

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

REPRESENTACION Y PODER

VERTRETUNG UND VOLLMACHT

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, desistirse, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos hechos por agentes oficiosos.

Dado y firmado hoy 17 de marzo de 1989

en D-6700 Ludwigshafen

BASF Aktiengesellschaft

Firma
ppa. Welzel

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 des Artikels 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 Fällen 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 Auslande; und wenn es ein Hindernis sei, mittelst der betreffenden Beglaubigung. Wenn einer der Genannten immerfort abwesend wäre, der Folgende wird ihn ersetzen. Im Falle dass die Abwesenheit oder das Hindernis des Hauptvertreters, oder diejenigen seines ersten, zweiten oder dritten Vertreters, beziehungsweise, beendeten; einer oder anderen, ordnungsgemäss werden die Vertretung ausüben und sie zu sich nehmen nur auf Grund sie auszuüben, mit Aufhören zur Zeit der Ausübung der Vertretung durch den ersten, den zweiten oder den dritten Stellvertreter beziehungsweise.

Ausserdem, und unter dieselben Regeln, wir erteilen den genannten Rechtsanwälte die Vollmacht, und um den Schutz meines (unseres) industriellen Eigentums zu erhalten, und gegen den unlauteren Wettbewerb; zu diesem Zweck ich (wir) die genannten Bevollmächtigten ernenne(n), damit sie uns vor beliebigen Institutionen oder Personen, die die Rechtsprechung ausüben oder nicht, vor allem vor denen mit Verwaltungs-, streitigem Verwaltungs-, und juristischem Charakter, in allen was sich auf folgende Angelegenheiten bezieht, zu vertreten: a) Erlangung von Patenten, Modellen und Zeichnungen; Registrierung von Waren-, Sach-, Marken-, Defensive- und Servicezeichen; Aufbewahrung von Handelsnamen- und -zeichen; ihre Erneuerung und Übertragung, Names und Wohnsitzänderung, freiwillige Annullierung und die Registrierung von Vertragslizenzen; b) Die Oppositionsklagen, Annullierung, Ungültigkeit, Vorsichtmassnahmen, 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 Mandats ersetzen, regeln, davon Abstand nehmen, annullieren, empfangen, verzichten, Meldungen annehmen und gerichtliche und aussergerichtliche Bevollmächtigte ernennen, und die Handlungen der halbamtlichen Vertreter beauftragen.

Unterzeichnet heute am 17. März 1989
in D-6700 Ludwigshafen

16 OCT 2007

Unterschrift
ppa. Richters

CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA

Nº - 0077

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 Regional de Frankenthal (Pfalz)----- que la compañía BASF Aktiengesellschaft----- es una sociedad constituida de acuerdo con las leyes de la República Federal de Alemania y cumple su objeto conforme a las mismas; que el(los) señor(es) Dr. Gerd WELZEL y el Dr. Peter RICHTERS----- quien(es) en sus carácter(es) de apoderados----- y cuya(s) firma(s) (fueron) autenticada(s) ante el Notario Thomas Walter----- es(son) su(s) representante(s) legal(es) en este país.

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

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

Frankfurt a. M. 06 ABR 1989

PAGADO IMPUESTO DE TIMBRE

Don \$45.64 de los E. S. U. N.



Martha Milio de Ochoa
Cónsul General de Colombia

86

VERA

VERA

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA CONCORDA CON EL ORIGINAL
QUE HE VISTO
16 OCT 2007
JUAN MANUEL BOTERO MORA
NOTARIO

Die konsularische Legalisierung ist notwendig.

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

ESTE FORMULARIO
DEBE ESTAR UNIFORME
CON ALGUN VALOR

881051599954

B C C IS
SECURAL 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 Nombre o Razón Social de las partes (máximo 40 caracteres)	
C.C. o T.I. ☐ NIT. ☒ No.	D.V.	CAVELIER ABOGADOS	
860041367	3		
5 C.C. o T.I. ☐ NIT. ☒ No.	D.V.	6 Apellidos y Nombre o Razón Social de las partes (máximo 40 caracteres)	
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 Elección oficial (de documento(s) (indicando número, fecha, valor y naturaleza de la transacción)		9 Póliza de seguro (indicando número)	
		1	

TIMBRE TRADUCCION OFICIAL No. 2056 DE ABRIL 26 DE 1989
PAGO DERECHOS TRADUCCION DE UN PODER
CDLO 0361-52-218-8

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

Responsable del pago

Nombre _____

C.C. No. 19301629

C. PAGO EN BANCOS FORMA VALORES	VP	
	VS	
	IM	
	TP	
	NOTA	

DEM-31-V-00

CONTRIBUYENTE

CON PAGO
COMO ...
DE ...
FOTOCOPIA ...
16 DE 2001
JUAN PABLO ALTERE REGINA
NOTARIO

TRADUCCION OFICIAL NO. 2056

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

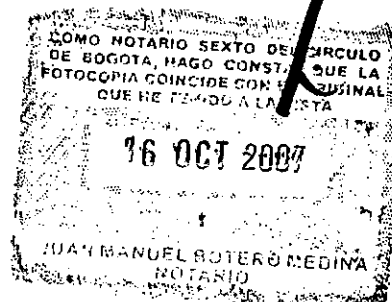
(A continuación del poder conferido a GERMAN CAVELIER, GONZALO PERDOMO, ERNESTO CAVELIER y EMILIO FERRERO, domiciliados en la Cra. 4 No. 72-35, Bogotá, el 17 de marzo de 1989, por la sociedad BASF Aktiengesellschaft, domiciliada en Ludwigshafen, RFA:)

Protocolo notarial No. 1407/89

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

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

A los doctores Welzel y Richters los conozco en persona.



99

(sello redondo:)

Fdo.: firma ilegible

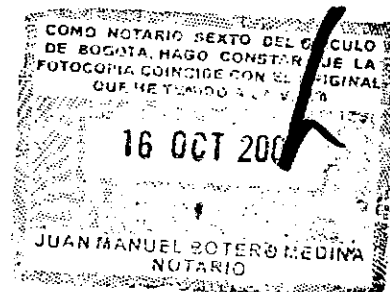
Th. Water

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

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

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

2



Resolución No. 559 Ministeriale

21 Presidente del Tribunal Regional

Fdn.: firma ilegible (sello redondo:)

(Franz Serfas)

El Presidente del Tribunal Regional
de Frankenthal (Pfalz)

Nota: Derrechos 20,-- DM

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

Pagado impuesto de timbre US\$ 6,00

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

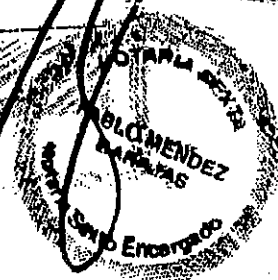
Bogotá, 26 de abril de 1989

LUZ ARRIAGA DE HERBER
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL

Resolución No. 599 Minjusticia

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE
BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LAS ANTERIORES FIR-
MAS PUESTAS EN
Luz Arriaga de Herber
IDENTIFICAN A LA SEÑORA NO. (s)
SANTAFE DE BOGOTA
05 AGO. 1999

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA
16 OCT 2007
JUAN MANUEL NOTERO MEDINA
NOTARIO



CAVELIER

ABOGADOS

ENLIT®
CABLES: CAVELEYES
TELEFONO: 5479 CAVE-CO
TEL: 707375 CAVE-UC

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

TELEFONOS: (57) (1) 347-36 11
(57) (1) 212-01 00
TELEFAX: (57) (1) 217-92 11
(57) (1) 235-88 50

Señor Jefe de la
DIVISION DE SIGNOS DISTINTIVOS
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

Poderdante: BASF AKTIENGESELLSCHAFT

Poder conferido el: 17-03-89

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

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

Señor Jefe,



GERMAN CAVELIER

T.P.A. No. 832

C.C. No. 2.877.924 de Bogotá

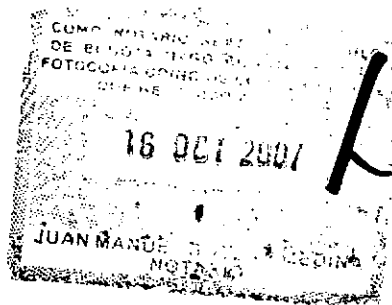
Acepto:



EMILIO FERRERO

T.P.A. Nº 31.929

C.C. No. 438.019 de Usaquén



2e-780

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

CESION

ASSIGNMENT

Yo, (nosotros), abajo firmado(s)

I (we), the undersigned

Sebastian Koltzenburg
Pommernstraße 7, 67125 Dannstadt-Schauernheim
Germany
Citizen of Germany

Peter Dombo
Vorderstraße 12, 65207 Wiesbaden
Germany
Citizen of Germany

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

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

Wolfgang Schrof
In den Schelmenäckern 38, 67271 Neuleiningen
Germany
Citizen of Germany

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

domiciliado(s) en

declaro(amos) bajo juramento ser único(s) y verdadero(s)
inventor(es) de la invención: *preparación que contiene*
por lo menos un fungicida de
conazol, otro fungicida y un copolímero
estabilizante

state(s) under oath to be sole and true inventor(s) of the
invention:

**PREPARATION CONTAINING AT LEAST ONE
CONAZOLE FUNGICIDE-A FURTHER FUNGICIDE
AND A STABILISING COPOLYMER**

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

state as well, that assign, without reservations or limitations
in favour of

BASF Aktiengesellschaft

constituída y existente de conformidad con las leyes de

a corporation constituted and existing in conformity with
the laws of
Germany

13
13

domiciliada en

todos los derechos inherentes a dicha invención y que la citada Compañía queda facultada para solicitar en su nombre la patente correspondiente en la República de Colombia

domiciled in

67056 Ludwigshafen, Germany

all rights inherent to said invention and that the above mentioned company hereby is enabled to apply, in its name, for the corresponding patent in the Republic of Colombia.

14
W

Dado y firmado hoy

Given and signed this 7th day of September, 2006

Firma

Signature

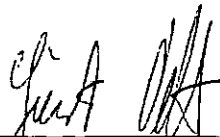




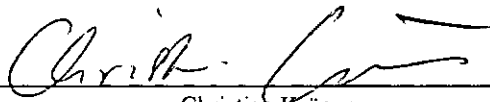
Sebastian Koltzenburg



Peter Dombo



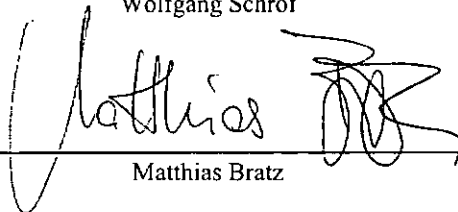
Günter Oetter



Christian Krüger



Wolfgang Schrof



Matthias Bratz

Notarization and legalized by means of Apostille

© CAVELIER ABOGADOS
WPPODERE-343

CO Assignment Form 01 11/98

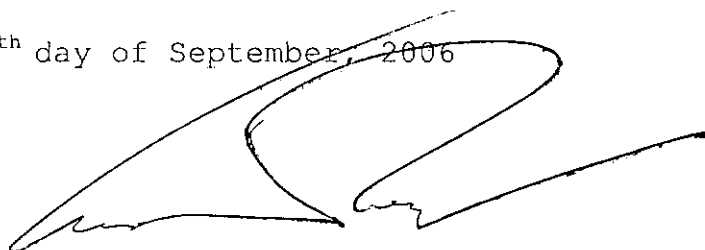
U.R.Nr. 2229/2006

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

1. Mr. Sebastian **Koltzenburg**, residing at Pomernstr. 7, 67125 Dannstadt-Schauernheim, Germany, personally known to me,
2. Mr. Peter **Dombo**, residing at Vorderstr. 12, 65207 Wiesbaden, Germany, personally known to me,
3. Mr. Günter **Oetter**, residing at Hans-von-Marees-Str. 21, 67227 Frankenthal, Germany, personally known to me,
4. Mr. Christian **Krüger**, residing at Neupforte 17b, 55291 Saulheim, Germany, personally known to me,
5. Mr. Wolfgang **Schrof**, residing at In den Schellenäckern 38, 67271 Neuleiningen, Germany, personally known to me,
6. Mr. Matthias **Bratz**, residing at Kurpfalzstr.41, 67133 Maxdorf, Germany, personally known to me,

are true and valid.

Ludwigshafen/Rhine, this 7th day of September, 2006



notary public

Wert 5.112,92 €

16
16

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land : Bundesrepublik Deutschland
Diese öffentliche Urkunde
2. ist unterschrieben von Notar
D r a x e l - F i s c h e r
3. in seiner Eigenschaft als
öffentlicher Notar
4. sie ist versehen mit dem Siegel/Stempel
des Notars Ludwig Draxel-Fischer
in Ludwigshafen am Rhein

Bestätigt

5. in Frankenthal (Pfalz)
6. am 13. September 2006
7. durch den Präsidenten des Landgerichts
8. unter Nr. 91 Eb - 1133 - 1154/06

9. Siegel/Stempel:
10. Unterschrift
Im Auftrag



.....
(Christian Köneke)
Richter am Landgericht

Kostenvermerk:
Gebühr 12,00 €

17
17

TRADUCCION OFICIAL No. 13236

de un documento escrito en Alemán, efectuada por Luz Arriaga de Herber,
resolución del Ministerio de Justicia 599 del 6 de marzo 1978.-

Traducción de las legalizaciones en alemán que se encuentran a continuación de
un documento de cesión, escrito en español e inglés, por medio del cual los
señores

Sebastian Koltzenburg
Pommernstraße 7, 67125 Dannstadt-Schauernheim, Alemania
Ciudadano de Alemania

Peter Dombo
Vorderstraße 12, 65207 Wiesbaden, Alemania
Ciudadano de Alemania

Günter Oetter
Hans-von-Marees-Str.21, 67227 Frankenthal, Alemania
Ciudadano de Alemania

Christian Krüger
Neupforte 17b, 55291 Saulheim, Alemania
Ciudadano de Alemania

Wolfgang Schrof
In den Schelmenäckern 38, 67271 Neuleiningen, Alemania
Ciudadano de Alemania

Matthias Bratz
Kurpfalzstr. 41, 67133 Maxdorf, Alemania
Ciudadano de Alemania

declaran bajo juramento ser los únicos y verdaderos inventores de la **invención**

**PREPARACIÓN QUE CONTIENE POR LO MENOS UN FUNGICIDA DE CONAZOL,
OTRO FUNGICIDA Y UN COPOLIMERO ESTABILIZANTE**

y ceden sin limitación a la sociedad BASF Aktiengesellschaft, domiciliada en
67056 Ludwigshafen, Alemania, todos los derechos inherentes a dicha invención y
que la citada compañía queda facultada para solicitar en su nombre la patente
correspondiente en la República de Colombia. Hay seis firmas ilegibles de los
mencionados señores.

LUZ ARRIAGA DE HERBER
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL

Resolución No.599 Minjusticia

18
2
Sigue certificación notarial en inglés de las firmas antecedentes por el notario de Ludwigshafen am Rhein, Ludwig Draxel-Fischer bajo U.R.No. 2229/2006 del 7 de septiembre de 2006. Fdo.: firma ilegible, Hilo y oblea notarial.- Valor: 5.112,92 €.

APOSTILLE
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. País: República Federal de Alemania
Este documento público
2. Ha sido firmado por el notario Draxel-Fischer
3. Actuando en calidad de notario público
4. Lleva el sello oficial del notario Draxel-Fischer,
notario de Ludwigshafen am Rhein.

Certificado

5. en Frankenthal (Pfalz)
6. el 13 de septiembre de 2006
7. por el Presidente del Tribunal Regional
8. bajo el No. 91 Eb - 1133 - 1154/06
9. Sello
(Hilo y oblea del Tribunal Regional)

10. Firma
Fdo.: firma ilegible
(Christian Köneke)

Juez del Tribunal Regional

Costas:
Derechos 12,00 €

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

Bogotá, 10 de septiembre de 2007
C. 1995

LUZ ARRIAGA DE HERBER
TRADUCTORA PUBLICA OFICIAL

Resolución No. 1000 de 2004

179
19

TRADUCCIÓN OFICIAL 257/2007 DE UN DOCUMENTO EN INGLÉS Y EN ESPAÑOL, REALIZADA POR EDUARDO CALADO NOGUERA, TRADUCTOR OFICIAL AUTORIZADO POR RESOLUCIÓN 541 DEL 27 DE FEBRERO DE 1976 POR EL MINISTERIO DE JUSTICIA Y DEBIDAMENTE REGISTRADO ANTE EL MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES DE COLOMBIA. DE ACUERDO CON DICHO DOCUMENTO SEBASTIAN KOLTZENBURG, POMMERNSTRASSE 7, 67125 DANNSTADT-SCHAUERNHEIM, ALEMANIA, CIUDADANO DE ALEMANIA; PETER DOMBO, VORDERSTRASSE 12, 65207 WIESBADEN, ALEMANIA, CIUDADANO DE ALEMANIA; GÜNTER OETTER, HANS-VON-MAREES-STR. 21, 67227 FRANKENTHAL, ALEMANIA, CIUDADANO DE ALEMANIA; CHRISTIAN KRÜGER, NEUPFORTE 17B, 55291 SAULHEIM, ALEMANIA, CIUDADANO DE ALEMANIA; WOLFGANG SCHROF IN DEN SCHELMENÄCKERN 38, 67271 NEULEININGEN, ALEMANIA, CIUDADANO DE ALEMANIA Y MATTHIAS BRATZ, KURPFALZSTR. 41, 67133 MAXDORF, ALEMANIA, CIUDADANO DE ALEMANIA, DECLARAN BAJO JURAMENTO SER LOS INVENTORES ÚNICOS Y VERDADEROS DE LA INVENCIÓN **PREPARACIÓN QUE CONTIENE POR LO MENOS UN FUNGICIDA DE CONAZOL, OTRO FUNGICIDA Y UN COPOLÍMERO ESTABILIZANTE.** ADEMÁS QUE CEDEN SIN RESERVAS NI LIMITACIONES EN FAVOR DE **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**, UNA SOCIEDAD CONSTITUIDA Y EXISTENTE DE CONFORMIDAD CON LAS LEYES DE ALEMANIA, DOMICILIADA EN 67056 LUDWIGSHAFEN, ALEMANIA, TODOS LOS DERECHOS INHERENTES A DICHA INVENCIÓN Y QUE LA CITADA COMPAÑÍA QUEDA FACULTADA PARA SOLICITAR EN SU NOMBRE LA PATENTE CORRESPONDIENTE EN LA REPÚBLICA DE COLOMBIA. DADO Y FIRMADO HOY SIETE DE SEPTIEMBRE DE 2006. Firmado: (a continuación aparecen las firmas de todos los inventores arriba enumerados)

U.R NR 2229/2006

Yo, Ludwig Draxel-Fischer, notario público de Ludwigshafen/Rhine, República Federal de Alemania, por el

20
presente atestiguo y confirmo que las siguientes firmas (a
continuación aparecen las firmas y direcciones de todos los
inventores arriba enumerados) son verídicas y válidas.

Ludwigshafen/Rhine, 7 de septiembre de 2006

Firma ilegible, notario público

Valor 5.112,92 €

APOSTILLA # 91 Eb -1133- 1154/06

COLO-361-841-178-3

ECN\ID-110238\WPCL002G

Bogotá, 12 de octubre de 2007

✓ *Eduardo Calado*
Eduardo Calado Romero
TRADUCTOR OFICIAL
INGLES - ESPAÑOL INGLÉS
Res. 541. Febrero de 1978

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES
2007 OCT 16 P 12:02
BAN
DEPTO. LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

REQUISADO
RECEIVED
905765
Eduardo Calado
CMA FORMAS PARECE EN EL
GOBIERNO DESEMPLEO
LAS FIRMAS DE LOS

(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
26. Oktober 2006 (26.10.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/111327 A3

(51) Internationale Patentklassifikation:

A01N 25/10 (2006.01) C08F 228/02 (2006.01)
A01N 25/14 (2006.01) A01N 47/38 (2006.01)
A01N 43/653 (2006.01) A01N 47/24 (2006.01)
A01P 3/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/003429

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. April 2006 (13.04.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 017 800.6 18. April 2005 (18.04.2005) 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): KOLTZEN-
BURG, Sebastian [DE/DE]; Pommernstrasse 7, 67125
Dannstadt-Schauernheim (DE). DOMBO, Peter [DE/DE];

Vorderstrasse 12, 65207 Wiesbaden (DE). OETTER,
Günter [DE/DE]; Hans-von-Marees-Str. 21, 67227
Frankenthal (DE). KRÜGER, Christian [DE/DE]; Ne-
upforte 17b, 55291 Saulheim (DE). SCHROF, Wolfgang
[DE/DE]; In den Schelmenäckern 38, 67271 Neuleiningen
(DE). BRATZ, Matthias [DE/DE]; Kurpfalzstr. 41,
67133 Maxdorf (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,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PREPARATION CONTAINING AT LEAST ONE CONAZOLE FUNGICIDE A FURTHER FUNGICIDE AND A
STABILISING COPOLYMER

(54) Bezeichnung: ZUBEREITUNG, ENTHALTEND WENIGSTENS EIN CONAZOLFUNGIZID, EIN WEITERES FUNGIZIG
UND EIN STABILISIERENDES COPOLYMER

(57) Abstract: The invention relates to preparations, in particular plant-protective preparations which contain a mixture of at least two different active plant-protective substances, wherein a) at least one active substance is selected from a conazole group (active substance 1) and b) another active plant-protective substance (active substance 2) whose water solubility at a temperature of 20 °C is less than 20 g/l, c) at least one type of copolymer CP consisting of M monomers comprising α) at least one type of monoethylenically unsaturated monomer M1 comprising at least one sulphonic acid group and β) at least one type of neutral monoethylenically unsaturated monomer M2, wherein the quantitative ratio between the active substance 1 and the other active plant-protective substance 2 ranges from 1:10 to 10:1. Said invention also relates to novel copolymers CP which are embodied in the form of polymers consisting of at least three types of different monoethylenically unsaturated monomers M and comprise, in the polymerisation incorporated form, α) at least one type of monoethylenically unsaturated monomer M1 comprising at least one sulphonic acid group, β 1) at least one type of neutral monoethylenically unsaturated monomer M2 whose water solubility at a temperature of 20 °C is less than 30 g/l and β 2) at least one type of neutral monoethylenically unsaturated monomer M2b whose water solubility at a temperature of 20 °C is greater than 50 g/l.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Zubereitungen, insbesondere Zubereitungen für den Pflanzenschutz, enthaltend eine Mischung wenigstens zweier voneinander verschiedener Pflanzenschutzwirkstoffe, wobei a) wenigstens ein Wirkstoff aus der Gruppe der Conazole (Wirkstoff 1) ausgewählt ist und b) der wenigstens eine weitere Pflanzenschutzwirkstoff (Wirkstoff 2) in Wasser bei 20°C eine Löslichkeit unterhalb 20 g/l aufweist, enthaltend weiterhin c) wenigstens ein aus ethylenisch ungesättigten Monomeren M aufgebautes Copolymer CP, wobei die Monomere M α) wenigstens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer M1, das wenigstens eine Sulfonsäuregruppe aufweist, und β) wenigstens ein neutrales, monoethylenisch ungesättigtes Monomer M2 umfassen, worin das Mengenverhältnis von Wirkstoff 1 zu dem wenigstens einen weiteren Pflanzenschutzwirkstoff 2 im Bereich von 1 : 10 bis 10:1 liegt. Die Erfindung betrifft außerdem neue Copolymere CP, in Form von aus wenigstens drei voneinander verschiedenen monoethylenisch ungesättigten Monomeren M aufgebauten Polymeren, umfassend in einpolymerisierter Form: α) wenigstens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer M1, das wenigstens eine Sulfonsäuregruppe aufweist, β 1) wenigstens ein neutrales, monoethylenisch ungesättigtes Monomer M2a, das bei 20°C in Wasser eine Löslichkeit unterhalb 30 g/l aufweist, und β 2) wenigstens ein neutrales, monoethylenisch ungesättigtes Monomer M2b, das bei 20°C in Wasser eine Löslichkeit oberhalb 50 g/l aufweist.

WO 2006/111327 A3



Handwritten signature/initials

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

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts:

28. Juni 2007

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

Zubereitung, enthaltend wenigstens ein Conazolfungizid

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft Zubereitungen, insbesondere Zubereitungen für den Pflanzenschutz, die wenigstens ein Conazolfungizid, insbesondere Epoxiconazol, und wenigstens einen weiteren Wirkstoff enthalten.

- Für die Anwendung im Pflanzen- und Materialschutz ist es wünschenswert, fungizide
10 Wirkstoffe in Form von Zubereitungen zu formulieren, die sich mit Wasser leicht auf die zur Applikation gewünschte niedrige Konzentration verdünnen lassen. Neben lösungsmittelhaltigen Emulsionskonzentraten (sogenannte EC's), in denen der Wirkstoff zusammen mit oberflächenaktiven Substanzen in einem organischen, mit Wasser in der Regel nicht mischbaren Lösungsmittel oder Öl gelöst oder suspendiert vorliegt,
15 sind Suspensionskonzentrate (sogenannte SC's) zu nennen, in denen der Wirkstoff in Form einer feinteiligen Suspension gemeinsam mit oberflächenaktiven Substanzen vorliegt. Daneben kennt man noch wasserdispergierbare Pulver (WP) und Suspoemulsionen (SE's), welche wenigstens eine erste feste Wirkstoffphase und wenigstens eine weitere flüssige organische Phase aufweisen, die in einer wässrigen Phase emulgiert/suspendiert vorliegen.
20

- EC's haben den prinzipiellen Nachteil, dass sie größere Mengen an organischen Lösungsmitteln enthalten, was zum einen die Herstellungskosten erhöht und zusätzliche Risiken bei Lagerung und Handhabung birgt. Suspensionskonzentrate wiederum enthalten im Unterschied zu EC's nur geringe Mengen an flüchtigen organischen Substanzen, haben jedoch den Nachteil einer geringeren Lagerstabilität, insbesondere dann, wenn die Wirkstoffe, wie im Falle des Epoxiconazols, zur Kristallisation neigen. Suspoemulsionen wiederum haben neben einem nicht zu vernachlässigenden Gehalt an flüchtigen, brennbaren organischen Lösungsmitteln den Nachteil, dass diese komplexen mehrphasigen Systeme thermodynamisch instabil sind, so dass zum einen die Lagerstabilität oftmals nicht zufriedenstellend ist und beim Verdünnen mit Wasser in unkontrollierter Weise eine Flokkulation und Niederschlagsbildung von organischen Bestandteilen auftritt bzw. auftreten kann.
25
30
35 Ein weiterer Nachteil konventioneller, mit Wasser verdünnbarer Wirkstoffzubereitungen wie SC, EC und SE ist darin zu sehen, dass die nach Verdünnen der Zubereitungen mit Wasser in der wässrigen Phase suspendierten bzw. emulgierten Wirkstoffpartikel bzw. Wirkstofftröpfchen eine vergleichsweise große Teilchengröße aufweisen, die in der Regel mehrere μm beträgt. Es ist jedoch wünschenswert, dass der Wirkstoff nach
40 Verdünnen der Formulierung mit Wasser auf die für die Applikation gewünschte Kon-

- zentration in der erhaltenen wässrigen Aufbereitung in möglichst feinverteilter Form vorliegt, um einerseits eine gleichmäßige Verteilung in der Formulierung und damit eine bessere Handhabbarkeit und Dosierbarkeit zu gewährleisten und gleichzeitig, um die Bioverfügbarkeit des Wirkstoffs in der Formulierung zu erhöhen. Erstrebenswert sind dabei Formulierungen, in denen die heterogene Phase mittlere Teilchengrößen unterhalb 500 nm aufweist.

- Conazolfungizide sind organische Wirkstoffe mit einer Imidazol- oder Triazolgruppe, deren fungizide Wirkung bekanntermaßen auf der Hemmung der Ergosterolbiosynthese beruht und die daher gegen eine Reihe von pflanzenschädigenden Pilzen aus der Gruppe der Ascomyceten, Basidiomyceten und Deuteromyceten wirksam sind. Epoxiconazol (Common Name für *rel*-1-[[[(2*R*,3*S*)-3-(2-chlorphenyl)-2-(4-fluorphenyl)-oxiranyl]methyl]-1*H*-1,2,4-triazol) ist beispielsweise ein neuerer Wirkstoff aus der Gruppe der Azolfungizide.

- Zur Verbreiterung ihres Wirkungsspektrums und zur Erhöhung ihrer fungiziden Wirkung werden Conazolfungizide häufig gemeinsam mit weiteren Wirkstoffen formuliert. Hierbei können sich Probleme ergeben, insbesondere wenn der weitere Wirkstoff nur eine geringe Wasserlöslichkeit aufweist.

- Die WO 03/055944 beschreibt die Verwendung von Copolymeren auf Basis von Acrylamidomethylpropansulfonsäure (AMPS) als Kristallisationsinhibitor in wässrigen Suspensionskonzentraten für den Pflanzenschutz.

- Aus der älteren Patentanmeldung PCT/EP 04/011797 sind Wirkstoffformulierungen bekannt, die wenigstens einen Wirkstoff und wenigstens ein statistisches Copolymer enthalten, das durch radikalische Polymerisation von olefinisch ungesättigten Sulfonsäuren mit Estern oder Amidien der Acrylsäure oder der Methacrylsäure erhältlich ist.

- Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Zubereitungen von Conazolfungiziden und insbesondere des Epoxiconazols bereitzustellen, die in Wasser dispergierbar sind oder sich mit Wasser leicht verdünnen lassen, ohne dass es zu unerwünschten Abscheidungen kommt. Die Zubereitungen sollten möglichst geringe Mengen an organischen Lösungsmitteln enthalten und zudem beim Verdünnen eine feine Verteilung des Wirkstoffs in der wässrigen Phase gewährleisten. Außerdem ist eine hohe Lagerstabilität gewünscht.

- Diese Aufgabe wird durch eine Zubereitung gelöst, die neben wenigstens einem Conazolfungizid (Wirkstoff 1) wenigstens einen weiteren Pflanzenschutzwirkstoff 2, der bei 20°C in Wasser eine Löslichkeit unterhalb 20 g/l aufweist, sowie wenigstens ein aus

ethylenisch ungesättigten Monomeren M aufgebautes Copolymer CP enthält, wobei die das Copolymer CP konstituierenden Monomere M

- a) wenigstens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer M1, das wenigstens eine Sulfonsäuregruppe aufweist, und
- 5 β) wenigstens ein neutrales, monoethylenisch ungesättigtes Monomer M2 umfassen,

worin das Mengenverhältnis von Wirkstoff 1 zu dem wenigstens einen weiteren Pflanzenschutzwirkstoff 2 im Bereich von 1:10 bis 10:1 liegt.

- 10 Demnach betrifft die Erfindung Zubereitungen, enthaltend eine Mischung wenigstens zweier voneinander verschiedener Pflanzenschutzwirkstoffe, wobei

- a) wenigstens ein Wirkstoff aus der Gruppe der Conazole (Wirkstoff 1) ausgewählt ist und
- b) der wenigstens eine weitere Pflanzenschutzwirkstoff (Wirkstoff 2) in Wasser bei
15 20°C eine Löslichkeit unterhalb 20 g/l aufweist, enthaltend weiterhin
- c) wenigstens ein aus ethylenisch ungesättigten Monomeren M aufgebautes Copolymer CP, wobei die Monomere M
 - α) wenigstens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer M1, das wenigstens eine Sulfonsäuregruppe aufweist, und
 - 20 β) wenigstens ein neutrales, monoethylenisch ungesättigtes Monomer M2 umfassen,

worin das Mengenverhältnis von Wirkstoff 1 zu dem wenigstens einen weiteren Pflanzenschutzwirkstoff 2 im Bereich von 1:10 bis 10:1 liegt.

- 25 Die erfindungsgemäßen Zubereitungen sind in vorteilhafter Weise geeignet, Mischungen aus wenigstens einem Conazolfungizid, insbesondere Epoxiconazol, und dem Wirkstoff 2 in wässriger Phase zu stabilisieren, ohne dass es hierzu organischer Lösungsmittel bedarf. Im Unterschied zu den im Stand der Technik beschriebenen
- 30 Suspoemulsionen erhält man beim Verdünnen der erfindungsgemäßen Zubereitungen mit Wasser wässrige Formulierungen, in denen Epoxiconazol und der wenigstens eine weitere Wirkstoff 2 in äußerst feinteiliger bis hin zu molekulardisperser Form in der kontinuierlichen wässrigen Phase vorliegen. Man nimmt an, dass die Wirkstoffe in der wässrigen Phase mit den Copolymeren CP Aggregate bilden. Diese Aggregate weisen
- 35 in der Regel mittlere Teilchengrößen unterhalb 500 nm, insbesondere unterhalb 400 nm, speziell unterhalb 300 nm und ganz speziell unterhalb 200 nm auf. Inhomogenitäten und Instabilitäten in Folge von Koagulation, Kristallisation, Flokkulation oder Sedimentation treten beim Verdünnen der erfindungsgemäßen Zubereitung nicht oder nur in sehr geringem Maße auf. Zudem ist, vermutlich auf Grund der äußerst feinen Verteilung der Wirkstoffe in der wässrigen Applikationsform, entsprechend dem sehr niedri-
- 40

26
26

gen apparenten Teilchendurchmesser der Wirkstoffaggregate, die Aktivität der Wirkstoffe im Vergleich zu konventionellen Formulierungen von Azolfungiziden und insbesondere des Epoxiconazols erhöht.

- 5 Die hier angegebenen Teilchengrößen 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 erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten als Wirkstoff 1 wenigstens ein Conazolfungizid (siehe http://www.hclrss.demon.co.uk/class_fungicides.html). Zu den Conazolfungiziden zählen bekanntermaßen bestimmte Imidazolverbindungen wie Climbazol, Clotrimazol, Imazalil, Oxpoconazol, Prochloraz, und Triflumizol, sowie bestimmte
- 15 Triazolverbindungen wie Azaconazol, Bromuconazol, Cyproconazol, Dichlobutrazol, Difenconazole, Diniconazol, Epoxiconazol, Etaconazol, Fenbuconazol, Fluquinconazol, Flusilazol, Flutriafol, Furconazol, Hexaconazol, Imibenconazol, Ipconazol, Metconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prothioconazol, Quinconazol, Simeconazol, Tebuconazol, Tetraconazol, Triticonazol, Triadimefon, Triadimenol und Uniconazol. Insbesondere handelt es sich bei dem Wirkstoff 1 um eine der vorgenannten Triazolverbindungen, insbesondere um Cyproconazol, Epoxiconazol, Fluquinconazol, Hexaconazol, Metconazol, Penconazol, Propiconazol, Prothioconazol, Tebuconazol und Triticonazol. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei
- 20 dem Wirkstoff 1 um Epoxiconazol. In einer anderen besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Wirkstoff 1 um Metconazol.

- Weiterhin enthalten die erfindungsgemäßen Wirkstoffzubereitungen wenigstens einen, z.B. 1 oder 2 weitere Wirkstoffe 2, die bei 20°C in Wasser eine Löslichkeit unterhalb 20
- 30 g/l, insbesondere unterhalb 10 g/l und speziell unterhalb 5 g/l aufweisen. Bei den Wirkstoffen 2 handelt es sich insbesondere um fungizide Wirkstoffe. Grundsätzlich kann es sich jedoch auch um einen Fungiziden verschiedenen Wirkstoff handeln, beispielsweise um ein Insektizid, Acarizid, Herbizid, Nematizid oder einen Wachstumsregulator. Wesentlich ist, dass Wirkstoff 1 und Wirkstoff 2 voneinander verschieden sind, wenigstens
- 35 einer der Wirkstoffe ein Conazolfungizid ist und der weitere Wirkstoff eine Löslichkeit in Wasser bei 20 °C unterhalb 20 g/l aufweist. Geeignete Wirkstoffe 2 sind dem Fachmann bekannt, siehe z.B. <http://www.hclrss.demon.co.uk/index.html>.

- In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist der Wirkstoff 2 einen
- 40 Schmelzpunkt unterhalb 70°C (bei Normaldruck) auf.

Beispiele für erfindungsgemäß bevorzugte fungizide Wirkstoffe 2 sind z.B.

- Strobilurinfungizide wie Azoxystrobin Dimoxystrobin Fluoxastrobin, Kresoxim-Methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin und Trifloxystrobin, insbesondere Pyraclostrobin,
- Morpholinfungizide wie Aldamorph, Benzamorph, Carbamorph, Dodemorph, Dimethomorph, Fenpropimorph, Fenpropidin, Flumorph und Tridemorph,
- Chlorothalonil,
- Boscalid,
- nicht klassifizierte Fungizide, die unter Spiroxamin und Metrafenone ausgewählt sind,
- sowie die oben genannten Conazol-Fungizide, die von dem in der Zusammensetzung enthaltenen Wirkstoff 1 verschieden sind, insbesondere Prochloraz, Cyproconazol, Fluquinconazol, Hexaconazol, Metconazol, Penconazol, Propiconazol, Prothioconazol, Tebuconazol und Triticonazol und speziell Metconazol, Fluquinconazol und Prothioconazol.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Wirkstoff 2 um Pyraclostrobin. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Wirkstoff 2 um eines der vorgenannten Conazolfungizide, insbesondere um Prochloraz, Cyproconazol, Fluquinconazol, Hexaconazol, Metconazol, Penconazol, Propiconazol, Prothioconazol, Tebuconazol und Triticonazol und speziell um Metconazol, Fluquinconazol und Prothioconazol.

Speziell handelt es sich bei den Wirkstoffen 1 und 2 um eine Kombination von Epoxiconazol als Wirkstoff 1 mit wenigstens einem Strobilurin, insbesondere Pyraclostrobin, und gegebenenfalls einem weiteren Wirkstoff, z.B. Fenpropidin als Wirkstoff(e) 2 oder um eine Kombination von Epoxiconazol als Wirkstoff 1 mit wenigstens einem weiteren, von Epoxiconazol verschiedenen Conazolfungizid als Wirkstoff 2, insbesondere mit einem Conazolfungizid, das unter Prochloraz, Cyproconazol, Fluquinconazol, Hexaconazol, Metconazol, Penconazol, Propiconazol, Prothioconazol, Tebuconazol und Triticonazol und speziell Metconazol, Fluquinconazol und Prothioconazol ausgewählt ist.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform betrifft Zubereitungen, die als Wirkstoff 1 Metconazol und als Wirkstoff 2 ein Strobilurin, insbesondere Pyraclostrobin, enthalten.

In den erfindungsgemäßen Zubereitungen liegt das Mengenverhältnis von Conazolfungizid zu dem wenigstens einen weiteren Wirkstoff 2 vorzugsweise im Bereich von 1:8 bis 8:1, insbesondere im Bereich von 5:1 bis 1:5 und speziell im Bereich von 1:3 bis

3:1.

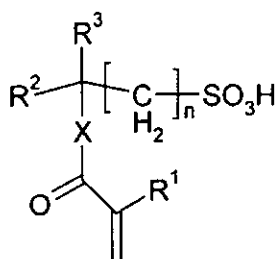
Erfindungsgemäß enthalten die Zubereitungen wenigstens ein Copolymer CP, welches eine Stabilisierung des Wirkstoffs in der wässrigen Phase bewirkt. In der Regel enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen das Copolymer CP in einer Menge von 0,1 bis 10 Gewichtsteilen, insbesondere 0,5 bis 8 Gewichtsteilen, speziell 1 bis 5 Gewichtsteilen, bezogen auf 1 Gewichtsteil der Gesamtwirkstoffmenge, d.h. der Gesamtmenge an Wirkstoff 1 und Wirkstoff 2 (entsprechend 10 bis 1000 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Wirkstoff 1 und Wirkstoff 2).

Bei den Copolymeren CP handelt es sich in der Regel um sogenannte statistische Copolymere, d.h. die Monomere M1 und M2 sind statistisch entlang der Polymerkette verteilt. Grundsätzlich geeignet sind auch alternierende Copolymere CP sowie Blockcopolymere CP.

Die das Copolymer CP konstituierenden Monomere M umfassen erfindungsgemäß wenigstens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer M1, das wenigstens eine Sulfonsäuregruppe aufweist. Der Anteil der Monomere M1 an den Monomeren M macht dabei in der Regel 1 bis 90 Gew.-%, häufig 1 bis 80 Gew.-%, insbesondere 2 bis 70 Gew.-% und speziell 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge Monomere M aus.

Als Monomere M1 kommen dabei grundsätzlich alle monoethylenisch ungesättigten Monomere in Betracht, die wenigstens eine Sulfonsäuregruppe aufweisen. Die Monomere M1 können sowohl in ihrer Säureform als auch in der Salzform vorliegen. Die angegebenen Gewichtsteile beziehen sich dabei auf die Säureform.

Beispiel für Monomere M1 sind Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure sowie die durch die folgende allgemeine Formel I definierten Monomere und die Salze der vorgenannten Monomere 1.



In Formel I bedeuten:

n 0, 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2;
 X O oder NR⁵;

29
29

- R¹ Wasserstoff oder Methyl;
 R², R³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Wasserstoff oder Methyl und
 R⁵ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Wasserstoff.

5

Beispiele für Monomere M1 der allgemeinen Formel I sind 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Acrylamidoethansulfonsäure, 2-Methacrylamidoethansulfonsäure, 2-Acryloxyethansulfonsäure, 2-Methacryloxyethansulfonsäure, 3-Acryloxypropansulfonsäure und 2-Methacryloxypropansulfonsäure.

10

- Sofern die Monomere M1 in ihrer Salzform vorliegen, weisen sie ein entsprechendes Kation als Gegenion auf. Beispiele für geeignete Kationen sind Alkalimetallkationen wie Na⁺ oder K⁺, Erdalkalimetallionen wie das Ca²⁺ und Mg²⁺, weiterhin Ammoniumionen wie NH₄⁺, Tetraalkylammoniumkationen wie Tetramethylammonium, Tetraethylammonium und Tetrabutylammonium, weiterhin protonierte primäre, sekundäre und tertiäre Amine, insbesondere solche, die 1, 2 oder 3 Reste, ausgewählt unter C₁-C₂₀-Alkylgruppen und Hydroxyethylgruppen tragen, z.B. die protonierten Formen von Mono-, Di- und Tributylamin, Propylamin, Diisopropylamin, Hexylamin, Dodecylamin, Oleylamin, Stearylamin, ethoxiliertes Oleylamin, ethoxiliertes Stearylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin oder von N,N-Dimethylethanolamin.

15

20

- Neben den Monomeren M1 umfassen die das Copolymer CP konstituierenden Monomere M wenigstens ein neutrales monoethylenisch ungesättigtes Monomer M2. Neutral bedeutet, dass die Monomere M2 keine funktionelle Gruppe aufweisen, die im wässrigen sauer oder basisch reagiert oder in ionischer Form vorliegt. Die Gesamtmenge der Monomere M2 macht in der Regel 10 bis 99 Gew.-%, häufig 20 bis 99 Gew.-%, insbesondere 30 bis 98 Gew.-% und speziell 40 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere M aus.

30

- Beispiele für Monomere M2 sind solche mit begrenzter Wasserlöslichkeit, z.B. einer Wasserlöslichkeit unterhalb 50 g/l und insbesondere unterhalb 30 g/l (bei 20°C und 1013 mbar) und solche mit einer erhöhten Wasserlöslichkeit, z.B. einer Wasserlöslichkeit ≥ 50 g/l, insbesondere ≥ 80 g/l (bei 20°C und 1013 mbar). Monomere mit begrenzter Wasserlöslichkeit werden im Folgenden auch als Monomere M2a bezeichnet. Monomere mit erhöhter Wasserlöslichkeit werden im Folgenden auch als Monomere M2b bezeichnet.

35

- Beispiele für Monomere M2a sind vinylaromatische Monomere wie Styrol und Styrol-derivate wie α -Methylstyrol, Vinyltoluol, ortho-, meta- und para-Methylstyrol, Ethylvinyl-

40

30
30

- benzol, Vinylnaphthalin, Vinylxylol sowie die entsprechenden halogenierten vinylaromatischen Monomere, α -Olefine mit 2 bis 12 C-Atomen wie Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, Isobuten, Diisobuten und dergleichen, Diene wie Butadien und Isopren, Vinylester aliphatischer C_1 - C_{18} -Carbonsäuren wie Vinylacetat, Vinylpropionat, 5 Vinylaurat und Vinylstearat, Vinylhalogenide wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenchlorid, Vinylidenfluorid, Mono- und Di- C_1 - C_{24} -Alkylester von monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren z.B. der Acrylsäure, der Methacrylsäure, der Fumarsäure, der Maleinsäure oder der Itaconsäure, Mono- und Di- C_5 - C_{12} -Cycloalkylester der 10 vorgeannten monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, Mono- und Diester der vorgeannten monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Phenyl- C_1 - C_4 -alkanolen oder Phenoxy- C_1 - C_4 -alkanolen, weiterhin monoethylenisch ungesättigte Ether, insbesondere C_1 - C_{20} -Alkylvinylether wie Ethylvinylether, Methylvinylether, n-Butylvinylether, Octadecylvinylether, Triethylenglykolvinylmethylether, Vinylisobutylether, Vinyl-(2-ethylhexyl)ether, Vinylpropylether, Vinylisopropylether, Vinyl- 15 dodecylether, Vinyl-tert-butylether.

- Bevorzugt sind die Monomere M2a ausgewählt unter vinylaromatischen Monomeren, Estern der Acrylsäure mit C_2 - C_{20} -Alkanolen, insbesondere C_2 - C_{10} -Alkanolen, wie Ethylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Butylacrylat, Isobutylacrylat, tert.-Butylacrylat, 2- 20 Ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Laurylacrylat und Stearylacrylat, Estern der Acrylsäure mit C_4 - C_{10} -Cycloalkanolen wie Cyclohexylacrylat, Estern der Acrylsäure mit Phenyl- C_1 - C_4 -alkanolen wie Benzylacrylat, 2-Phenylethylacrylat und 1-Phenylethylacrylat, Estern der Acrylsäure mit Phenoxy- C_1 - C_4 -alkanolen wie 2-Phenoxyethylacrylat, den Estern der Methacrylsäure mit C_1 - C_{20} -Alkanolen, vorzugsweise C_1 - C_{10} -Alkanolen, insbesondere mit C_1 - C_6 -Alkanolen, wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat, 2- 25 Ethylhexylmethacrylat, Decylmethacrylat, Laurylmethacrylat und Stearylmethacrylat, Estern der Methacrylsäure mit C_4 - C_{10} -Cycloalkanolen wie Cyclohexylmethacrylat, Estern der Methacrylsäure mit Phenyl- C_1 - C_4 -alkanolen wie Benzylmethacrylat, 2-Phenylethylmethacrylat und 1-Phenylethylmethacrylat, und Estern der Methacrylsäure mit Phenoxy- C_1 - C_4 -alkanolen wie 2-Phenoxyethylmethacrylat. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfassen die Monomere M2a zu wenigstens 80 %, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere M2a, und insbesondere ausschließlich Ester der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure mit C_1 - C_6 -Alkanolen.

- 35 Neutrale monoethylenisch ungesättigte Monomere mit erhöhter Wasserlöslichkeit oder gar Wassermischbarkeit sind dem Fachmann bekannt, z.B. aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, "Polyacrylates", 5th ed. on CD-ROM, Wiley-VCH, Weinheim 1997. Typische Monomere M2b sind Hydroxy- C_2 - C_4 -alkylester monoethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren, insbesondere der Acrylsäure und der Methacrylsäure wie 40

- 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat,
 2-Hydroxybutylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat,
 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxybutylmethacrylat,
 4-Hydroxybutylmethacrylat, weiterhin Amide monoethylenisch ungesättigter Monocar-
 5 bonsäuren wie Acrylamid, Methacrylamid, weiterhin Acrylnitril und Methacrylnitril, N-
 Vinylactame wie N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylamide aliphatischer C₁-
 C₄-Monocarbonsäuren wie N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, monoethylenisch unge-
 sättigte, Harnstoffgruppen tragende Monomere wie N-Vinyl- und N-Allylharnstoff sowie
 Derivate des Imidazolidin-2-ons, z.B. N-Vinyl- und N-Allylimidazolidin-2-on,
 10 N-Vinyloxyethylimidazolidin-2-on, N-Allyloxyethylimidazolidin-2-on, N-(2-Acrylamido-
 ethyl)imidazolidin-2-on, N-(2-Acryloxyethyl)imidazolidin-2-on, N-(2-Methacrylamido-
 ethyl)imidazolidin-2-on, N-(2-Methacryloxyethyl)imidazolidin-2-on (= Ureidometh-
 acrylat), N-[2-(Acryloxyacetamido)ethyl]imidazolidin-2-on, N-[2-(2-Acryloxyacetamido)-
 ethyl]imidazolidin-2-on, N-[2-(2-Methacryloxyacetamido)ethyl]imidazolidin-2-on; und
 15 dergleichen. Vorzugsweise sind die Monomere M2b ausgewählt unter Hydroxy-C₁-C₄-
 alkylestern der Acrylsäure und der Methacrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid, Acryl-
 nitril, N-Vinylactamen, wobei die Hydroxy-C₂-C₄-alkylester der Acrylsäure und der Me-
 thacrylsäure besonders bevorzugt sind. Insbesondere umfassen die Monomere M2b zu
 wenigstens 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere M2b, wenig-
 20 tens einen Hydroxy-C₂-C₄-alkylester der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure.

- Vorzugsweise umfassen die Monomere M2 wenigstens eines der vorgenannten Mo-
 nomer M2a, das bei 20°C in Wasser eine Löslichkeit unterhalb 50 g/l und insbesondere
 unterhalb 30 g/l aufweist. Der Anteil der Monomere M2a an den das Copolymer CP
 25 konstituierenden Monomeren M liegt typischerweise im Bereich von 10 bis 99 Gew.-%,
 häufig im Bereich von 20 bis 99 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 30 bis 98 Gew.-
 % und speziell im Bereich von 40 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der
 Monomere M.

- 30 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die Monomere M2 unter Methyl-
 acrylat und Mischungen von Methylacrylat mit den vorgenannten Monomeren M2a
 und/oder M2b ausgewählt. Hierbei macht Methylacrylat beziehungsweise die Mischung
 aus Methylmethacrylat mit den Monomeren M2b typischerweise 10 bis 99 Gew.-%,
 insbesondere 20 bis 98 Gew.-%, und speziell 40 bis 95 Gew.-% der Gesamtmono-
 35 mermenge aus.

- In einer ersten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Monomer M2a al-
 leiniges oder nahezu alleiniges Monomer M2 und macht wenigstens 95 Gew.-% und
 insbesondere wenigstens 99 Gew.-% der Monomere M2 aus.

32
32

Eine spezielle Ausgestaltung der ersten Ausführungsform betrifft Zubereitungen, worin das Copolymer CP als Monomer M2a wenigstens ein erstes monoethylenisch ungesättigtes Monomer M2a(1) und wenigstens ein davon verschiedenes Monomer M2a(2) umfasst. Bei den Monomeren M2a(1) handelt es sich um Monomere mit einer Wasserlöslichkeit bei 20 °C und 1013 mbar von 1 bis < 50 g/l, insbesondere 5 bis 30 g/l. Bevorzugte Monomere M2a(1) sind C₂-C₄-Alkylacrylate und C₁-C₄-Alkylmethacrylate, insbesondere Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylacrylat, speziell Methylmethacrylat. Bei den Monomeren M2a(2) handelt es sich um monoethylenisch ungesättigte Monomere mit einer Wasserlöslichkeit bei 20 °C und 1013 mbar von weniger als 1 g/l, insbesondere weniger als 0,5 g/l. Bevorzugte Monomere M2a(2) sind die Ester der Acrylsäure und der Methacrylsäure mit C₆-C₂₀-Alkanolen, insbesondere mit C₈-C₁₈-Alkanolen, wie n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, Decylacrylat, Decylmethacrylat, Laurylacrylat, Laurylmethacrylat, Myristylacrylat, Myristylmethacrylat, Cetylacrylat, Cetylmethacrylat, Stearylacrylat und Stearylmethacrylat. Die Mengen an Monomere M2a(1), bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere M, beträgt in der Regel 10 bis 98 Gew.-%, insbesondere 20 bis 90 Gew.-%. Die Menge der Monomere M2a(2), bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere M, beträgt in der Regel 1 bis 89 Gew.-%, insbesondere 5 bis 60 Gew.-%. Die Menge der Monomere M1 beträgt in dieser Ausführungsform in der Regel 1 bis 89 Gew.-%, insbesondere 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomere M.

In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfassen die Monomere M2 neben dem Monomer M2a wenigstens ein Monomer M2b, das bei 20°C in Wasser eine Löslichkeit von wenigstens 50 g/l und insbesondere wenigstens 80 g/l aufweist. Dementsprechend umfassen die das Copolymer CP konstituierenden Monomere M neben dem Monomer M1 sowohl wenigstens eines der zuvor genannten Monomere M2a, insbesondere wenigstens eines der als bevorzugt genannten Monomere M2a und wenigstens eines der zuvor genannten Monomere M2b, insbesondere wenigstens eines der als bevorzugt genannten Monomere M2b. Derartige Copolymere sind neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Häufig wird die Gesamtmenge der Monomere M1 + M2b 90 Gew.-%, insbesondere 80 Gew.-% und speziell 70 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere M, nicht überschreiten und liegt insbesondere im Bereich von 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 20 bis 80 Gew.-% und speziell im Bereich von 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere M. Dementsprechend machen die Monomere M2a häufig wenigstens 10 Gew.-%, insbesondere wenigstens 20 Gew.-% und speziell wenigstens 30 Gew.-%, z.B. 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 20 bis 80 Gew.-%, und speziell 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere

33
33

re M, aus.

In dieser zweiten, besonders bevorzugten Ausführungsform machen die Monomere M1 vorzugsweise 1 bis 80 Gew.-%, insbesondere 2 bis 70 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 60 Gew.-%, die Monomere M2a vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 20 bis 80 Gew.-% und besonders bevorzugt 30 bis 70 Gew.-%, und die Monomere M2b vorzugsweise 5 bis 89 Gew.-%, insbesondere 10 bis 78 Gew.-% und besonders bevorzugt 20 bis 65 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere M aus. Hierunter besonders bevorzugt sind Copolymere CP, deren konstituierende Monomere M als Monomere M1 wenigstens ein Monomer der Formel I, als Monomere M2a wenigstens ein unter Estern der Acrylsäure mit C₂-C₁₀-Alkanolen und Estern der Methacrylsäure mit C₁-C₁₀-Alkanolen ausgewähltes Monomer und als Monomere M2b wenigstens ein unter Hydroxy-C₂-C₄-alkylestern der Acrylsäure und der Methacrylsäure ausgewähltes Monomer umfassen.

In einer dritten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfassen die das Copolymer CP konstituierenden Monomere als Monomere M2 Methylacrylat oder eine Mischung von Methylacrylat mit wenigstens einem der vorgenannten Monomere M2b. Der Anteil an Monomere M1, bezogen auf die Gesamtmonomermenge, liegt in den oben genannten Bereichen und beträgt in der Regel 1 bis 90 Gew.-%, insbesondere 2 bis 80 Gew.-%, und speziell 5 bis 60 Gew.-%. Der Gesamtanteil an Methylacrylat und der gegebenenfalls eingesetzten Monomere M2b beträgt in der Regel 10 bis 99 Gew.-%, insbesondere 20 bis 98 Gew.-% und speziell 40 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere M. Bezüglich bevorzugter Monomere M2b gilt das zuvor Gesagte. In Mischungen von Methylacrylat mit Monomeren M2b liegt das Gewichtsverhältnis von Methylacrylat: Monomer M2b typischerweise im Bereich 10:1 bis 1:1, insbesondere 5:1 bis 1,2:1.

Daneben können die das Copolymer konstituierenden Monomere M noch weitere, von den Monomeren M1 und M2 verschiedene Monomere M3 umfassen. Der Anteil der Monomere M3 an der Gesamtmenge der Monomere M macht vorzugsweise nicht mehr als 40 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 20 Gew.-% aus. In einer bevorzugten Ausführungsform umfassen die Monomere keine oder nicht mehr als 3 Gew.-%, speziell nicht mehr als 1 Gew.-% von den Monomeren M1 und M2 verschiedene Monomere M3.

Zu den Monomeren M3 zählen monoethylenisch ungesättigte Monomere mit wenigstens einer Carbonsäuregruppe, insbesondere monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren mit 3 bis 6 C-Atomen (Monomere M3a) wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinyllessigsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, und

34
32

12

dergleichen, und die Anhydride der vorgenannten monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren, wobei der Anteil der Monomere M3a in der Regel 20 Gew.-% und insbesondere 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomermenge M nicht überschreitet.

- 5 Zu den Monomeren M3 zählen weiterhin mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere (M3b). Der Anteil derartiger Monomere M3 wird in der Regel nicht mehr als 2 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomermenge M betragen: Beispiele hierfür sind Vinyl- und Allylester monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren wie Allylacrylat und Allylmethacrylat, Di- und Polyacrylate von Di- oder Polyolen wie Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Butandioldiacrylat, Butandioldimethacrylat, Hexandioldiacrylat, Hexandioldimethacrylat, Triethylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoltrimethacrylat, Tris(hydroxymethyl)ethantriacyrat und -trimethacrylat, Pentaerythrittriacyrat und -trimethacrylat, ferner die Allyl- und Methallylester von polyfunktionellen Carbonsäuren, wie Diallylmalat, Diallylfumarat, Diallylphthalat. Typische Monomere M3b sind auch Verbindungen, wie Divinylbenzol, Divinylharnstoff, Diallylharnstoff, Triallylcyanurat, N,N'-Divinyl- und N,N'-Diallylimidazolidin-2-on, sowie Methylenbisacrylamid und Methylenbismethacrylamid.

- 20 Für die erfindungsgemäßen Zubereitungen sind weiterhin Copolymere CP bevorzugt, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n im Bereich von 1000 bis 500000 Dalton, häufig im Bereich von 1500 bis 100000 Dalton, insbesondere 2000 bis 50000 Dalton und speziell 5000 bis 20000 Dalton aufweisen. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht liegt häufig im Bereich von 2000 bis 1000000 Dalton, häufig im Bereich von 3000 bis 200000 Dalton, insbesondere 4000 bis 100000 Dalton und speziell 10000 bis 50000 Dalton. Das Verhältnis M_w/M_n liegt häufig im Bereich von 1,1:1 bis 10:1, insbesondere im Bereich von 1,2:1 bis 5:1. Die Molmassen M_w und M_n sowie die Uneinheitlichkeit der Polymere werden durch Größenausschlusschromatographie (= Gelpermeationschromatographie oder kurz GPC) bestimmt. Als Kalibrationsmaterial können handelsübliche Polymethylmethacrylat (PMMA)-Eichsätze verwendet werden.

- 30 In der Regel wird das in den erfindungsgemäßen Zubereitungen enthaltene Copolymerisat eine Glasübergangstemperatur T_g im Bereich von -80 bis 160°C und häufig im Bereich von -40°C bis +100°C aufweisen. 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).

- 40 In diesem Zusammenhang erweist es sich als hilfreich, die Glasübergangstemperatur T_g des Copolymeren CP mit Hilfe der Gleichung von Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys.

- Soc. (Ser. II) 1, 123 [1956] und Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Weinheim (1980), S. 17-18) anhand der Glasübergangstemperatur der jeweiligen Homopolymere der das Polymer konstituierenden Monomere M abzuschätzen. 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.

- Die in den erfindungsgemäßen Zubereitungen enthaltenen Copolymere CP sind zum Teil aus der PCT/EP 04/011797 bekannt oder können nach üblichen Methoden durch radikalische Polymerisation der Monomere M hergestellt werden. Die Polymerisation kann durch freie radikalische Polymerisation oder durch kontrollierte radikalische Polymerisationsverfahren erfolgen. Die Polymerisation kann unter Einsatz eines oder mehrerer Initiatoren und als Lösungspolymerisation, als Emulsionspolymerisation, als Suspensionspolymerisation oder als Fällungspolymerisation oder auch in Substanz durchgeführt werden. Die Polymerisation kann als Batchreaktion, in semikontinuierlicher oder kontinuierlicher Fahrweise durchgeführt werden.

- Die Reaktionszeiten liegen im Allgemeinen im Bereich zwischen 1 und 12 Stunden. Der Temperaturbereich, in dem die Reaktionen durchgeführt werden können, reicht im Allgemeinen von 20 bis 200°C, bevorzugt von 40 bis 120°C. Der Polymerisationsdruck ist von untergeordneter Bedeutung und kann im Bereich von Normaldruck oder leichtem Unterdruck, z.B. > 800 mbar oder bei Überdruck, z.B. bis 10 bar erfolgen, wobei höhere oder niedrigere Drücke ebenfalls angewendet werden können.

- Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation werden übliche radikalbildende Substanzen eingesetzt. Bevorzugt sind Initiatoren aus der Gruppe der Azoverbindungen, der Peroxidverbindungen oder der Hydroperoxidverbindungen. Beispielsweise seien genannt Acetylperoxid, Benzoylperoxid, Lauroylperoxid, tert-Butylperoxy-isobutyrat, Caproylperoxid, Cumolhydroperoxid, 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). Besonders bevorzugt ist Azobisisobutyronitril (AIBN). Üblicherweise setzt man den Initiator in einer Menge von 0,02 bis 5 Gew.-% und insbesondere 0,05 bis 3 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 kann teilweise oder vollständig im Reaktionsgefäß vorgelegt werden. Vorzugsweise gibt man die Hauptmenge des Initiators, insbesondere wenigstens 80 %, z. B. 80 bis 100 % des Initiators im Verlauf der Polymerisation in den Polymerisationsreaktor.

36
36

14

Selbstverständlich kann das Molekulargewicht der Copolymere CP durch Zugabe von Reglern in einer geringen Menge, z. B. 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die polymerisierenden Monomere M, eingestellt werden. Als Regler kommen insbesondere organische Thioverbindungen z.B. Mercaptoalkohole wie Mercaptoethanol, Mercaptocarbonsäuren wie Thioglykolsäure, Mercaptopropionsäure, Alkylmercaptane wie Dodecylmercaptan, ferner Allylalkohole und Aldehyde in Betracht.

Insbesondere erfolgt die Herstellung der Copolymere CP durch radikalische Lösungspolymerisation in einem Lösungsmittel. Beispiele für Lösungsmittel sind Wasser, Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol und Isopropanol, dipolar-aprotische Lösungsmittel, z.B. N-Alkylactame wie N-Methylpyrrolidon (NMP), N-Ethylpyrrolidon, weiterhin Dimethylsulfoxid (DMSO), N,N-Dialkylamide aliphatischer Carbonsäuren wie N,N-Dimethylformamid (DMF), N,N-Dimethylacetamid, weiterhin aromatische, aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, die halogeniert sein können wie Hexan, Chlorbenzol, Toluol oder Benzol. Bevorzugte Lösungsmittel sind Isopropanol, Methanol, Toluol, DMF, NMP, DMSO und Hexan, besonders bevorzugt ist DMF.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können in fester Form oder in flüssiger Form formuliert sein. Je nach Ausgestaltung können die erfindungsgemäßen Zubereitungen noch Hilfsmittel und/oder Träger enthalten, wie sie in Pflanzenschutzmitteln oder in Mitteln für den Materialschutz üblich sind. Zu den Hilfsmitteln zählen insbesondere konventionelle oberflächenaktive Substanzen und sonstige im Pflanzen- und Materialschutz übliche Additive und Trägerstoffe, die fest oder flüssig sein können. Zu den oberflächenaktiven Substanzen zählen insbesondere Tenside, insbesondere solche, die Netzmitteleigenschaften haben. Zu den sonstigen Hilfsmitteln (Additive) zählen insbesondere Verdickungsmittel, Entschäumer, Konservierungsmittel, Frostschutzmittel, Stabilisierungsmittel, Anticaking-Mittel bzw. Rieselhilfsmittel und Puffer.

Prinzipiell brauchbare konventionelle oberflächenaktive Substanzen sind anionische, nichtionische und amphotere Tenside, einschließlich Polymer-Tenside, wobei das Molekulargewicht der Tenside typischerweise einen Wert von 2000 Dalton und insbesondere 1000 Dalton nicht überschreiten wird (Zahlenmittel).

Zu den anionischen Tensiden gehören beispielsweise Carboxylate, insbesondere Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze von Fettsäuren, z. B. Kaliumstearat, die üblicherweise auch als Seifen bezeichnet werden; Acylglutamate; Sarkosinate, z. B. Natriumlauroylsarkosinat; Taurate; Methylcellulosen; Alkylphosphate, insbesondere Mono- und Diphosphorsäurealkylester; Sulfate, insbesondere Alkylsulfate und Alkylethersulfate; Sulfonate, weitere Alkyl- und Alkylarylsulfonate, insbesondere Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze von Arylsulfonsäuren sowie alkylsubstituierten Arylsulfonsäuren, Al-

37
37

- kylbenzolsulfonsäuren, wie beispielsweise Lignin- und Phenolsulfonsäure, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäuren, oder Dodecylbenzolsulfonate, Alkyl-naphthalinsulfonate, Alkylmethylestersulfonate, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Derivaten davon mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonsäuren, Phenol- und/oder Phenolsulfonsäuren mit Formaldehyd oder mit Formaldehyd und Harnstoff, Mono- oder Dialkylbernsteinsäureestersulfonate; sowie Eiweißhydrolysate und Lignin-Sulfitablaugen. Die zuvor genannten Sulfonsäuren werden vorteilhaft-
er Weise in Form ihrer neutralen oder gegebenenfalls basischen Salze verwendet.
- 10 Zu den nichtionischen Tensiden gehören beispielsweise:
- Fettalkoholalkoxylate und Oxoalkoholalkoxylate, insbesondere Ethoxylate und Propoxylate mit Alkoxylierungsgraden von üblicherweise 2 bis 100 und insbesondere 3 bis 50, z. B. Alkoxylate von C₈-C₃₀-Alkanolen oder Alk(adi)enolen, z.B. von iso-Tridecylalkohol, Laurylalkohol, Oleylalkohol oder Stearylalkohol sowie deren C₁-C₄-Alkylether und C₁-C₄-Alkylester z.B. deren Acetate;
 - alkoxylierte tierische und/oder pflanzliche Fette und/oder Öle, beispielsweise Maisölethoxylate, Rizinusölethoxylate, Talgfettethoxylate,
 - Glycerinester, wie beispielsweise Glycerinmonostearat,
 - 20 - Alkylphenolalkoxylate, wie beispielsweise ethoxyliertes iso-Octyl-, Octyl- oder Nonyl-phenol, Tributylphenol-polyoxyethylenether,
 - Fettaminalkoxylate, Fettsäureamid- und Fettsäurediethanol-amidalkoxylate, insbesondere deren Ethoxylate,
 - Zuckertenside, Sorbitester, wie beispielsweise Sorbitanfettsäureester (Sorbitanmonooleat, Sorbitantristearat), Polyoxy-ethylensorbitanfettsäureester, Alkylpolyglycoside, N-Alkylgluconamide,
 - 25 - Alkylmethylsulfoxide,
 - Alkyldimethylphosphinoxide, wie beispielsweise Tetradecyldimethylphosphinoxid.
- 30 Zu den amphoteren Tensiden gehören beispielsweise Sulfobetaine, Carboxybetaine und Alkyldimethylaminooxide, z. B. Tetradecyldimethylaminooxid.

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

Sofern nicht spezifiziert, handelt es sich bei den Alkylketten der oben aufgeführten Tenside um lineare oder verzweigte Reste mit üblicherweise 6 bis 30 und insbesondere 8 bis 20 Kohlenstoffatomen.
40

In einer Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen wässrigen Zubereitungen nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 3 Gew.-%, z. B. 0,01 bis 5 Gew.-% oder 0,1 bis 3 Gew.-% an konventionellen oberflächenaktiven Substanzen, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Wirkstoff und Copolymer CP.

Je nach Anwendung kann es jedoch von Vorteil sein, wenn die erfindungsgemäßen Wirkstoffzubereitungen mit oberflächenaktiven Substanzen formuliert werden. Dann liegt der Anteil an konventioneller oberflächenaktiver Substanz häufig im Bereich von 0,1 bis 60 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 0,5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Wirkstoff und Copolymer CP, bzw. im Bereich von 0,1 bis 60 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 0,5 bis 50 Gew.-% und speziell im Bereich von 0,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der formulierten Zubereitung.

Auch wenn ein Vorteil der erfindungsgemäßen Zubereitungen ihr geringer Gehalt an flüchtigen organischen Substanzen ist, kann es für einige Anwendungen erwünscht sein, die erfindungsgemäßen Zubereitungen mit organischen Lösungsmitteln, Ölen und Fetten, vorzugsweise solchen Lösungsmitteln oder Ölen und Fetten, die umweltverträglich oder biokompatibel sind, z.B. die vorgenannten mit Wasser mischbaren Lösungsmittel oder Lösungsmittel, Ölen oder Fetten die mit Wasser nicht oder nur sehr begrenzt mischbar sind, abzumischen. Hierzu zählen z. B.:

- Paraffinöle, aromatische Kohlenwasserstoffe und aromatische Kohlenwasserstoffgemische, z. B. Xylole, Solvesso 100, 150 oder 200, und dergleichen,
- Phenole und Alkylphenole, z.B. Phenol, Hydrochinon, Nonylphenol, etc.
- Ketone mit mehr als 4 C-Atomen wie Cyclohexanon, Isophoron, Isopheron, Acetophenon, Acetonaphthon,
- Alkohole mit mehr als 4 C-Atomen wie acetylierter Lanolinalkohol, Cetylalkohol, 1-Decanol, 1-Heptanol, 1-Hexanol, Isooctadecanol, Isopropylalkohol, Oleylalkohol, Benzylalkohol,
- Carbonsäureester, z.B. Adipinsäuredialkylester wie Adipinsäurebis(2-ethylhexyl)ester, Phthalsäuredialkylester wie Phthalsäurebis(2-ethylhexyl)ester, Essigsäurealkylester (auch verzweigte Alkylgruppen) wie Ethylacetat und Acetoessigsäureethylester, Stearate wie Butylstearat, Glycerinmonostearat, Citrate wie Acetyltributylcitrat, weiterhin Cetyloctanoat, Methyloleat, Methyl-p-hydroxybenzoat, Methyltetradecanoat, Propyl-p-hydroxybenzoat, Methylbenzoat, Milchsäureester wie Isopropylactat, Butylactat und 2-Ethylhexyllactat,
- Pflanzenöle wie Palmöl, Rapsöl, Rizinusöl und Derivate davon wie z.B. oxydiert, Kokusnussöl, Lebertran, Maiskeimöl, Sojabohnenöl, Leinsamenöl, Olivenöl, Erdnussöl, Färberdistelöl, Sesamsamenöl, Grapefruitöl, Basilikumöl, Aprikosenöl,



- Ingweröl, Geranienöl, Orangenöl, Rosmarienöl, Macadamiaöl, Zwiebelöl, Mandarinenöl, Kiefernöl, Sonnenblumenöl,
- hydrogenierte Pflanzenöle wie hydrogeniertes Palmöl, hydrogeniertes Rapsöl, hydrogeniertes Sojabohnenöl,
 - 5 - tierische Öle wie Schweinefettöl, Fischöle,
 - Dialkylamide mittel bis langkettiger Fettsäuren z. B. Hallcomide sowie
 - Pflanzenölester wie Rapsölmethylester.

10 Geeignete Verdicker sind Verbindungen, die wässrigen Zubereitungen ein pseudoplastisches Fließverhalten verleihen, d. h. hohe Viskosität im Ruhezustand und niedrige Viskosität im bewegten Zustand. Hier sind beispielsweise Polysaccharide wie Xanthan (Kelzan® der Fa. Kelco; Rhodopol® 23 von Rhone Poulenc; oder Veegum® der Firma R.T. Vanderbilt) sowie anorganische Schichtmineralien wie Attaclay® (Firma Engelhardt) zu nennen, wobei Xanthan bevorzugt verwendet wird.

15 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.

20 Bakterizide können zur Stabilisierung den erfindungsgemäßen Zubereitungen gegen Befall mit Mikroorganismen zugesetzt werden. Hierbei handelt es sich typischerweise um Isothiazolon-Verbindungen, z.B. 1,2-Benzisothiazolin-3-on, 5-Chlor-2-methylisothiazol-3-on, 2-Methylisothiazol-3-on oder 2-Octylisothiazol-3-on, die beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Proxel® der Fa. Arch Chemical Inc., Acticide® RS der Fa. Thor Chemie und Kathon® MK der Firma Rohm & Haas erhältlich sind.

30 Geeignete Frostschutzmittel sind organische Polyole, z. B. Ethylenglycol, Propylenglycol oder Glycerin. Diese werden in wässrigen Formulierungen eingesetzt, üblicherweise in Mengen von nicht mehr als 20 Gew.-%, z.B. 1 bis 20 Gew.-% und insbesondere 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Wirkstoffzubereitung.

35 Gegebenenfalls können die erfindungsgemäßen Wirkstoffzubereitungen 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der hergestellten Zubereitung, Puffer zur pH-Wert Regulation der Zubereitung oder der verdünnten Applikationsform enthalten, wobei sich die Menge und Art des eingesetzten Puffers nach den chemischen Eigenschaften und der Menge der Wirkstoffe und des Polymers CP richtet. Beispiele für Puffer sind Alkalisalze schwacher anorganischer oder organischer Säuren wie z. B. Phosphorsäu-

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

- Beispiele für Rieselhilfsmittel sind insbesondere Kieselsäure, speziell pyrogene Kieselsäure und Fällungskieselsäure sowie Calciumcarbonat und Magnesiumstearat. Die Menge an Rieselhilfsmittel beträgt, sofern vorhanden, typischerweise bis 5 Gew.-%, insbesondere bis 2 Gew.-%, z.B. 0,1 bis 5 Gew.-% oder 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.
- Als Trägerstoffe kommen grundsätzlich alle flüssigen und festen Substanzen in Betracht, die üblicherweise in Formulierungen für den Pflanzenschutz oder Materialschutz, insbesondere in Formulierungen von Fungiziden zum Einsatz kommen und die typischerweise chemisch inert sind. Flüssige Trägerstoffe sind insbesondere Wasser sowie Mischungen von Wasser mit organischen, mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln. Feste Trägerstoffe sind z.B. Silikate und Alumosilikate einschließlich Bolus, Löß, Tone und Tonerden, z.B. Phyllosilikate und Tektosilikate wie Montmorillonit, Hektorit, Saponit, Beidellit, Sauconit, Bentonit, Talk, Kaolin, Attapulgit, weiterhin amorphe Silikate und Kieselsäuren wie Kieselgele, Kieselgur, z.B. in Form von Diatomeenerde, Fällungskieselsäure, künstliche Silikate und Alumosilikate wie Zeolithe, weiterhin Kalkstein, Kalk, Kreide, Dolomit, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe. Vorzugsweise sind die festen Trägerstoffe in Wasser löslich oder dispergierbar.
- Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft Zubereitungen in fester Form. Der Gesamtmenge an Wirkstoff (Wirkstoff 1 + Wirkstoff 2) liegt in der Regel im Bereich von 5 bis 90 Gew.-%, insbesondere 10 bis 70 Gew.-% und speziell 15 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung. Der Anteil an Copolymer CP beträgt üblicherweise 5 bis 95 Gew.-%, insbesondere 10 bis 90 Gew.-% und speziell 20 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung. Der Anteil an Hilfsmitteln und festen Trägerstoffen kann bis zu 90 Gew.-%, insbesondere bis 80 Gew.-% und speziell bis 65 Gew.-% der erfindungsgemäßen festen Zubereitung ausmachen. Es versteht sich von selber, dass in den festen Formulierungen der Anteil an flüssigen, von Wirkstoff 1 und 2 verschiedenen Bestandteilen, insbesondere flüssigen Lösungsmittelbestandteilen in der Regel nicht mehr als 20 Gew.-% der Formulierung, insbesondere nicht mehr als 10 Gew.-% und speziell nicht mehr als 1 Gew.-% ausmacht.

Die festen Zubereitungen können in unterschiedlichen makroskopischen Formen vorliegen. Als Beispiele für makroskopische Formen seien Pulver, wie sie beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Gefriertrocknung flüssiger Formulierungen erhalten werden, Mahlgut, Granulate, Agglomerate oder auch Film genannt. Bevorzugt sind Pulver.

5 Eine erste Ausgestaltung fester Zubereitungen sind solche, die im wesentlichen keinen festen Träger enthalten und die im wesentlichen, d.h. zu wenigstens 95 % und insbesondere zu wenigstens 99 % aus den Wirkstoffen 1 und 2, dem Polymeren CP sowie gegebenenfalls festen, vorzugsweise in Wasser löslichen Hilfsstoffen bestehen. In die-
10 sen Formulierungen liegt die Gesamtmenge an Wirkstoff (Wirkstoff 1 + Wirkstoff 2) in der Regel im Bereich von 5 bis 90 Gew.-%, insbesondere 10 bis 70 Gew.-% und speziell 15 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung. Der Anteil an Copolymer CP beträgt üblicherweise 5 bis 95 Gew.-%, insbesondere 10 bis 90 Gew.-% und speziell 20 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der festen,
15 trägerfreien Zubereitung. Der Anteil an Hilfsmitteln kann bis zu 60 Gew.-%, insbesondere bis 80 Gew.-% und speziell bis 65 Gew.-% der erfindungsgemäßen festen Zubereitung ausmachen. Sofern die festen Zubereitungen als Pulver vorliegen, können Sie ein Rieselhilfsmittel in den oben genannten Mengen aufweisen. Der Anteil fester, innerer Träger beträgt vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als
20 1 Gew.-%.

Eine zweite Ausgestaltung fester Zubereitungen sind solche, die neben den Wirkstoffen 1 und 2, dem Polymeren CP sowie gegebenenfalls festen, vorzugsweise in Wasser löslichen Hilfsstoffen wenigstens einen festen Träger aufweisen. In diesen Formulie-
25 rungen liegt die Gesamtmenge an Wirkstoff (Wirkstoff 1 + Wirkstoff 2) in der Regel im Bereich von 5 bis 80 Gew.-%, insbesondere 10 bis 60 Gew.-% und speziell 15 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung. Der Anteil an Copolymer CP beträgt üblicherweise 5 bis 85 Gew.-%, insbesondere 10 bis 70 Gew.-% und speziell 20 bis 65 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der festen, trägerfreien Zubereitung. Der Anteil an Trägermaterial beträgt typischerweise 10 bis 90 Gew.-%, 20 bis
30 80 Gew.-% und insbesondere 30 bis 65 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Der Anteil an Hilfsmitteln kann bis zu 80 Gew.-%, insbesondere bis 70 Gew.-% und speziell bis 55 Gew.-% der erfindungsgemäßen festen Zubereitung ausmachen. Sofern die festen Zubereitungen als Pulver vorliegen, können Sie ein Rieselhilfsmittel in den oben genannten Mengen aufweisen. Bevorzugte Trägermaterialien
35 sind Silikate, z.B. Phyllosilikate einschließlich Töne wie Montmorillonit, Hektorit, Saponit, Beidellit, Sauconit, Bentonit, Talk, weiterhin amorphe Silikate und Kieselsäuren wie Kieselgele, Kieselgur, z.B. in Form von Diatomeenerde, Fällungskieselsäure, künstliche Silikate wie Zeolithe.

40

42
42

In einer anderen Ausführungsform handelt es sich bei der erfindungsgemäßen Zubereitung um eine flüssige oder insbesondere eine wässrige Zubereitung. Neben den Bestandteilen Wirkstoff 1, Wirkstoff 2 und Copolymer CP enthalten derartige Zubereitungen noch einen flüssigen Träger, insbesondere Wasser oder eine Mischung von Wasser mit einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel, wobei der Anteil organischer Lösungsmittel vorzugsweise 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung nicht überschreitet.

Beispiele für mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel sind C₃-C₄-Ketone wie Aceton und Methylethylketon, cyclische Ether wie Dioxan und Tetrahydrofuran, C₁-C₄-Alkanole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, tert.-Butanol, Polyole und deren Mono- und Dimethylether wie Glykol, Propandiol, Ethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykoldimethylether, Glycerin, weiterhin C₂-C₃-Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Formamid, Acetamid, Dimethylacetamid, Butyrolacton, 2-Pyrrolidon und N-Methylpyrrolidon.

In den flüssigen, insbesondere wässrigen Konzentraten (Flüssigformulierungen) liegt die Gesamtmenge an Wirkstoff (Wirkstoff 1 + Wirkstoff 2) in der Regel im Bereich von 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere bei 5 bis 40 Gew.-% und speziell bei 7 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung. Der Menge an Copolymer CP beträgt üblicherweise 3 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 45 Gew.-% und speziell 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung. Der Anteil an Hilfsmitteln kann bis zu 30 Gew.-%, insbesondere bis 20 Gew.-% und speziell bis 10 Gew.-% der erfindungsgemäßen flüssigen Zubereitung ausmachen. Typische Hilfsmittel für flüssige Zubereitungen sind beispielsweise Verdickungsmittel, Entschäumer, Konservierungsmittel, Frostschutzmittel, Biozide, Mittel zur Einstellung des pH-Werts und oberflächenaktiven Substanzen. Der Feststoffgehalt liegt typischerweise im Bereich von 5 bis 70 Gew.-%, insbesondere 10 bis 60 Gew.-% und speziell 20 bis 55 Gew.-%. Der Anteil an mit Wasser nicht mischbaren flüchtigen Bestandteilen beträgt vorteilhafterweise nicht mehr als 5 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Flüssigformulierung.

In den wässrigen Zubereitungen liegen die Wirkstoffe 1 und 2 und das Copolymer CP in der wässrigen Phase in fein verteilter Form vor. Die mittlere Teilchengröße, bestimmt mittels Lichtstreuung liegt in den Konzentraten typischerweise unterhalb 1 µm, insbesondere unterhalb 500 nm und speziell unterhalb 300 nm.

Unter wässriger Phase wird reines Wasser oder Wasser, das gelöste Zusätze z.B. ein Puffersystem oder Salze oder weitere Zusatzstoffe wie beispielsweise mit Wasser

43
43

mischbare Lösungsmittel enthält, verstanden. Der pH-Wert der wässrigen Phase liegt im allgemeinen im Bereich von 2 bis 13, bevorzugt von 3 bis 12, besonders bevorzugt von 4 bis 10.

- 5 Typischerweise enthalten die wässrigen Formulierungen wenigstens eines der oben angegebenen Frostschutzmittel, gegebenenfalls eines oder mehrere der oben angegebenen Biozide, gegebenenfalls einen oder mehrere der oben angegebenen Verdicker, gegebenenfalls ein oder mehrere der oben angegebenen Mittel zur Einstellung des pH-Wertes (Puffer), gegebenenfalls einen oder mehrere der oben angegebenen Ent-
- 10 schäumer und gegebenenfalls eine oder mehrere der oben angegebenen oberflächenaktiven Substanzen.

- Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der hier beschriebenen Zubereitungen, das im Folgenden auch Verfahren 1 genannt wird. Dieses Verfahren
- 15 umfasst typischerweise das innige Vermischen der in den erfindungsgemäßen Zubereitungen enthaltenen Bestandteile nach üblichen Verfahren.

- In einer bevorzugten Ausführungsform erreicht man ein inniges Vermischen durch ein Verfahren, umfassend
- 20 i) das Bereitstellen einer Lösung des Wirkstoffs 1, des Copolymeren CP und des wenigstens einen weiteren Wirkstoffs 2 in einem organischen Lösungsmittel und anschließend
- ii) das weitgehende oder vollständige Entfernen des organischen Lösungsmittels.

- 25 Befindet sich das Copolymer CP herstellungsbedingt bereits in einem organischen Lösungsmittel, so wird bevorzugt diese Lösung zur Mischung mit dem Wirkstoff oder der Wirkstofflösung herangezogen.

- In einem ersten Schritt des Verfahrens 1 stellt man eine Lösung des Copolymers und
- 30 des mindestens einen weiteren Wirkstoffes in einem geeigneten organischen Lösungsmittel her. Hierzu wird man in der Regel so vorgehen, dass man eine erste Lösung des Copolymeren CP in einem ersten organischen Lösungsmittel mit einer oder zwei getrennten Lösungen der Wirkstoffe 1 und 2 in einem organischen Lösungsmittel miteinander vermischt, wobei die Lösungen bereits weitere Hilfs- und Zusatzstoffe ent-
- 35 halten können. Auch kann man die Hilfs- und Zusatzstoffe zu einem späteren Zeitpunkt zufügen. Die zur Herstellung der Lösungen verwendeten Lösungsmittel können gleich oder verschieden sein, wobei man typischerweise Lösungsmittel wählen wird, die miteinander mischbar sind. Das Herstellen einer Lösung des Copolymeren CP kann entfallen, wenn die Synthese des Copolymeren CP in einem Lösungsmittel durchgeführt

wird, das zum Einsatz im Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formulierung geeignet ist.

- Beispiele für diesen Zweck geeigneter organischer Lösungsmittel sind C₁-C₆-Alkylalkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, 1-Butanol, 2-Butanol, tert-Butanol, Ester aliphatischer C₁-C₄-Carbonsäuren mit C₁-C₄-Alkanolen wie Ethylacetat, Butylacetat, Ketone mit vorzugsweise 3 bis 6 C-Atomen wie Aceton, Methylethylketon, Methylisopropylketon, Methylisobutylketon, Acetale, Di- C₁-C₄-alkylether wie Diethylether, Methyl-tert.-butylether, cyclische Ether wie Tetrahydrofuran, aliphatische C₁-C₄-Carbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, N-substituierte oder N,N-disubstituierte- C₁-C₄-Carbonsäureamide wie Acetamid, Dimethylformamid (DMF) und Dimethylpropionamid, Lactame wie N-Methylpyrrolidon, Lactone wie beispielsweise Butyrolacton, aliphatische und aromatische Chlorkohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform, 1,2-Dichlorethan oder Chlorbenzol, sowie Mischungen der genannten Lösungsmittel. Bevorzugte organische Lösungsmittel sind Methanol, Ethanol, Isopropanol, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Methylenchlorid, Chloroform, 1,2-Dichlorethan, Chlorbenzol, Aceton, Methylethylketon, Methylisopropylketon, Methylisobutylketon, Tetrahydrofuran sowie Mischungen dieser Lösungsmittel. Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind Methanol, Ethanol, Isopropanol, Dimethylformamid und Tetrahydrofuran und deren Mischungen.

- In einem zweiten Schritt wird/werden das/die Lösungsmittel durch geeignete Verfahren in üblicher Weise weitestgehend entfernt. Übliche Verfahren zur Entfernung von Lösungsmitteln sind beispielsweise Sprühtrocknung, Verdampfen bei erniedrigtem Druck, Gefriertrocknung, Verdampfen unter Atmosphärendruck bei gegebenenfalls erhöhter Temperatur. Zu den für die Trocknung geeigneten Verfahren gehören weiterhin Lyophilisierung oder Trocknen in einem Fließbettrockner. Man erhält hierdurch die erfindungsgemäßen Wirkstoffformulierungen in fester Form.

- Auf diese Weise erhält man in der Regel eine feste, zähflüssige oder gelförmige Zusammensetzung. Sofern nach dem Entfernen des Lösungsmittels ein Feststoff erhalten wird, kann man je nach Trocknungsbedingungen in an sich bekannter Weise feinteilige Pulver oder grobteilige Granulate hergestellt werden, die sich ohne weiteres in Wasser lösen oder dispergieren lassen, ohne dass eine nennenswerte Teilchenvergrößerung eintritt. Auch kann man einen grobteiligen Feststoff herstellen und diesen auf die gewünschte Teilchengröße vermahlen.

- Zur Herstellung einer festen Formulierung, die einen Träger enthält, kann man beispielsweise auch so vorgehen, dass man

- 98
45
- i) eine oder mehrere separate Lösungen des Wirkstoffs 1, des Copolymeren CP, des wenigstens einen weiteren Wirkstoffs 2 und gegebenenfalls der Hilfsmittel in einem oder mehreren verschiedenen organischen Lösungsmitteln bereitstellt,
 - ii) diese Lösungen mit dem Träger vermischt oder auf den Träger aufbringt und
 - 5 iii) das (die) organische(n) Lösungsmittel weitgehend oder vollständig entfernt.

Dieses Verfahren, das im Folgenden auch als Verfahren 2 bezeichnet wird, eignet sich in besonderer Weise dann, wenn ohne Verwendung eines Trägers ein zähflüssiges oder gelförmiges Produkt erhalten wird.

10

Vorteilhafterweise wird man bei Verfahren 2 so vorgehen, dass man die Lösung(en) auf den Träger durch ein Sprühverfahren, z.B. durch ein Sprühtrocknungs- oder Sprühgranulierungsverfahren auf den Träger aufbringt, wobei gleichzeitig das (die) Lösungsmittel verdampft wird (werden). Die Hilfsmittel können ebenfalls auf diese Wei-

15 se auf den Träger aufgebracht werden oder zu einem späteren Zeitpunkt zugegeben werden.

Bezüglich der Lösungen der Wirkstoffe 1 und 2, des Copolymeren CP und der Hilfsstoffe gilt grundsätzlich das zuvor für Verfahren 1 Gesagte analog.

20

Die Herstellung wässriger erfindungsgemäßer Zubereitungen umfasst typischerweise das Einarbeiten der Wirkstoffe 1 und 2, des Copolymeren CP und etwaiger Hilfsmittel in ein wässriges Dispergiermedium. Das Verfahren kann beispielsweise die folgenden Schritte umfassen:

25

- i) Bereitstellen einer Lösung, enthaltend die Wirkstoffe 1 und 2, das Copolymere CP und gegebenenfalls einen Teil oder die Gesamtmenge der Hilfsstoffe in einem vorzugsweise mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel, eine Schmelze der vorgenannten Bestandteile oder ein Pulver aus den vorgenann-
- 30 ten Bestandteilen,
- ii) Einarbeiten der Lösung, der Schmelze oder des Pulvers in ein wässriges Dispergiermedium und
- iii) sofern anwesend, weitgehendes oder vollständiges Entfernen des organischen Lösungsmittels.

35

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen Zubereitungen wird man wahlweise die in Schritt i) erhaltene Lösung oder Schmelze oder das Pulver in Wasser oder einem wässrigen Medium dispergieren. Unter einem wässrigen Medium versteht man Wasser, eine wässrige Lösung von oberflächenaktiven Substanzen sowie Mischungen von

40 Wasser mit organischen Lösungsmitteln, die mit Wasser mischbar sind, wobei der An-

46
b

teil derartiger Lösungsmittel typischerweise nicht mehr als 20 Vol.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aus Wasser und Lösungsmittel ausmacht.

5 Das Dispergieren erfolgt üblicherweise durch Anwendung von Scherkräften, z.B. durch hochfrequentes und hochamplitudiges Schütteln oder hochfrequentes Rühren, Turbinieren oder durch Verwendung einer Mischkammer. Das Dispergieren kann in kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Art und Weise erfolgen. Bevorzugt ist kontinuierliches Dispergieren. Das Dispergieren kann gegebenenfalls unter Anwendung erhöhter Temperatur und/oder erhöhtem Druck erfolgen.

10

Vorzugsweise ist das zur Herstellung der Lösung eingesetzte organische Lösungsmittel mit Wasser mischbar. Mischbar mit Wasser bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die organischen Lösungsmittel unter den Mischungsbedingungen ohne Phasenseparation zu mindestens 10 Gew.-%, bevorzugt zu 15 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 20 Gew.-% mit Wasser mischbar sind. Beispiele für mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel sind die zuvor genannten, insbesondere cyclische Ether wie Tetrahydrofuran.

20 Sofern man eine Lösung der Wirkstoffe 1 und 2 und des Copolymeren CP in Wasser dispergiert hat, wird man dann das organische Lösungsmittel weitgehend oder vollständig entfernen. Dies geschieht typischerweise auf destillativem Wege, wobei man üblicherweise abdestilliertes Wasser sukzessive ersetzt.

25 In einem anderen, ebenfalls bevorzugten Verfahren umfasst die Herstellung wässriger erfindungsgemäßer Zubereitungen die folgenden Schritte:

- i) Bereitstellen einer wässrigen Lösung, enthaltend das Copolymer CP,
- ii) Bereitstellen einer oder zweier separater Lösungen, enthaltend Wirkstoff 1 und den wenigstens einen weiteren Wirkstoff 2 in einem oder mehreren mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln,
- 30 iii) Vermischen der wässrigen Lösung des Copolymeren CP mit der(den) Lösung(en) der Wirkstoffe 1 und 2, und
- iv) weitgehendes oder vollständiges Entfernen des (der) organischen Lösungsmittel(s).

35

In einem ersten Schritt werden das Copolymer CP und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe in einem wässrigen Lösungsmittelsystem gelöst. Wird herstellungsbedingt bereits eine wässrige Lösung des Copolymeren erhalten, so wird bevorzugt diese wässrige Lösung zur Mischung mit der Wirkstofflösung herangezogen. Des Weiteren werden

40 Wirkstoff 1 und Wirkstoff 2 in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel gegeben-

nenfalls unter Hinzufügen weiterer Hilfsstoffe gelöst. Die wässrige Lösung des Copolymeren CP wird dann mit der Lösung von Epoxiconazol und dem Wirkstoff 2 gemischt.

Vorteilhaft erfolgt das Vermischen unter Energieeintrag wie beispielsweise durch Anwendung von Scherkräften, durch hochfrequentes und hochamplitudiges Schütteln oder hochfrequentes Rühren, Turbinieren oder durch Verwendung einer Mischkammer. Das Mischen kann in kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Art und Weise erfolgen. Bevorzugt ist kontinuierliches Mischen. Die auf diese Art erhaltene Dispersion kann in üblicher Weise wie oben ausgeführt von den Lösungsmitteln befreit werden.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen zeichnen sich zum einen dadurch aus, dass sie beim Verdünnen mit Wasser eine äußerst feinteilige Verteilung der dispergierten Wirkstoffphase gewährleisten, wobei die mittlere Teilchengröße der dispergierten Wirkstoffphase in den oben angegebenen Bereichen liegt. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffzubereitungen verlieren diese Eigenschaften auch bei längerer Lagerung und/oder Lagerung bei erhöhter Temperatur nicht. Die Verwendung weiterer oberflächenaktiver Verbindungen ist hierfür nicht erforderlich. Ebenfalls können die erfindungsgemäßen Zubereitungen lösungsmittelarm (Lösungsmittelgehalt < 5 Gew.-%) oder lösungsmittelfrei (Lösungsmittelgehalt < 1 Gew.-%, insbesondere < 0,5 Gew.-%) formuliert werden. Die Zubereitungen können ohne Entmischung über einen längeren Zeitraum von mehreren Monaten auch bei erhöhter Temperatur und/oder bei stark wechselnden Temperaturen gelagert werden. Auch treten Kristallisationsphänomene, wie sie teilweise bei Formulierungen einiger Conazolfungizide und insbesondere bei Formulierungen des Epoxiconazols auftreten können, nicht auf.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen eignen sich in besonderer Weise zur Bekämpfung pflanzenpathogener Pilze und sind dabei üblichen Formulierungen von Wirkstoff 1 und 2 zumindest ebenbürtig und häufig überlegen. Die erfindungsgemäßen Zubereitungen zeichnen sich durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der *Ascomyceten*, *Deuteromyceten* und *Basidiomyceten* aus.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, Bananen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächsen, sowie an den Samen dieser Pflanzen.

Speziell eignen sie sich zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

- *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst,

- *Bipolaris*- und *Drechslera*-Arten an Getreide, Reis und Rasen,
- *Blumeria graminis* (echter Mehltau) an Getreide,
- *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben,
- *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen,
- 5 • *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten an verschiedenen Pflanzen,
- *Mycosphaerella*-Arten an Getreide, Bananen und Erdnüssen,
- *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten,
- *Plasmopara viticola* an Reben,
- *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln,
- 10 • *Pseudocercospora herpotrichoides* an Weizen und Gerste,
- *Pseudoperonospora*-Arten an Hopfen und Gurken,
- *Puccinia*-Arten an Getreide,
- *Pyricularia oryzae* an Reis,
- *Rhizoctonia*-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen,
- 15 • *Septoria tritici* und *Stagonospora nodorum* an Weizen,
- *Uncinula necator* an Reben,
- *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, sowie
- *Venturia*-Arten (Schorf) an Äpfeln und Birnen.

- 20 Die erfindungsgemäßen Zubereitungen eignen sich außerdem zur Bekämpfung von Schadpilzen wie *Paecilomyces variotii* im Materialschutz (z.B. Holz, Papier, Dispersio-
nen für den Anstrich, Fasern bzw. Gewebe) und im Vorratsschutz.

- 25 Die Zubereitungen werden typischerweise angewendet, indem man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen, Saatgüter, Materialien oder den Erdboden mit einer verdünnten wässrigen Aufbereitung der erfindungsgemäßen Zubereitungen be-
handelt, welche eine fungizid wirksamen Menge der Wirkstoffe 1 und 2 enthalten. Die Anwendung kann sowohl vor als auch nach der Infektion der Materialien, Pflanzen oder Samen durch die Pilze erfolgen.

- 30 Die Wirkstoffkonzentrationen in den wässrigen Aufbereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im Allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 1%, vorzugsweise zwischen 0,0005 und 0,1%.

- 35 Die Aufwandmengen liegen bei der Anwendung im Pflanzenschutz je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,01 und 2,0 kg Wirkstoff pro ha.

- Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 1 bis 1000 g/100 kg Saatgut, vorzugsweise 1 bis 200 g/100 kg, insbesondere 5 bis
40 100 g/100 kg verwendet.

249
19

- Bei der Anwendung im Material- bzw. Vorratsschutz richtet sich die Aufwandmenge an Wirkstoff nach der Art des Einsatzgebietes und des gewünschten Effekts. Übliche Aufwandmengen sind im Materialschutz beispielsweise 0,001 g bis 2 kg, vorzugsweise
- 5 0,005 g bis 1 kg Wirkstoff pro Kubikmeter behandelten Materials.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung und sind nicht einschränkend zu verstehen.

10 Analytik:

Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur erfolgte mittels eines DSC-Gerätes DSC30 der Fa. Mettler bei einer Aufheizrate von 10 K/min.

- 15 Die Bestimmung der Molekulargewichte erfolgte mittels Gelpermeationschromatographie (Gerät "Series 1100" der Fa. Agilent) unter Verwendung eines RI-Detektors und einer 5 μ Mixed-D-Säule der Fa. PL bei 30°C (Säulentemperatur). Als Eluent diente unter Verwendung von Dimethylformamid, das 0,5 % Lithiumbromid enthielt. Die Flußrate betrug 1 ml/min. Die Eichung erfolgte mittels Polymethylmethacrylat-Eichsätzen.

20

Herstellung der Copolymere CP

Herstellungsbeispiel 1: Copolymer CP1

- In einem Reaktionsgefäß legte man 250 g DMF vor und erwärmte auf 90°C. Hierzu gab man unter Beibehaltung der Temperatur innerhalb von 3 h parallel Zulauf 1, bestehend
- 25 aus 49,5 g 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 96,1 g 2-Hydroxyethylacrylat, 145,6 g n-Butylacrylat und 148,5 g DMF, sowie Zulauf 2, bestehend aus 8,74 g AIBN und 301,5 g DMF, zu. Nach Beendigung der Zuläufe polymerisierte man weitere 2 h bei 95°C.

30 Herstellungsbeispiel 2: Copolymer CP2

- In einem Reaktionsgefäß legte man 300 g DMF vor und erwärmte auf 90°C. Hierzu gab man unter Beibehaltung der Temperatur innerhalb von 3 h parallel Zulauf 1, bestehend
- aus 36,0 g 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 184,0 g 2-Hydroxyethylacrylat, 180,0 g n-Butylacrylat und 148,5 g DMF, sowie Zulauf 2, bestehend aus 12,0 g AIBN
- 35 und 120 g DMF, zu. Nach Beendigung der Zuläufe polymerisierte man weitere 2 h bei 95°C.

Herstellungsbeispiel 3: Copolymer CP3

- In einem Reaktionsgefäß legte man unter Inertgas 300 g DMF vor und erwärmte auf
- 40 90°C. Hierzu gab man unter Beibehaltung der Temperatur innerhalb von 3 h parallel

80
50

28

Zulauf 1, bestehend aus 36,0 g 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 192,0 g 2-Hydroxyethylacrylat, 172,0 g n-Butylacrylat und 148,5 g DMF, sowie Zulauf 2, bestehend aus 12,0 g AIBN und 120 g DMF, zu. Nach Beendigung der Zulaufe polymerisierte man weitere 2 h bei 95°C.

5

Herstellungsbeispiele 4 bis 6

Allgemeine Herstellungsvorschrift

- 10 In einem Synthesereaktor AutoPlant A100 der Fa. Chemspeed® wurden je Reaktionsgefäß 15 ml DMF vorgelegt und auf 95 °C erwärmt. Hierzu wurden unter Rühren und Beibehaltung der Temperatur parallel innerhalb von 180 min Zulauf 1, sowie - zeitgleich mit Zulauf 1 startend - innerhalb von 195 min Zulauf 2 zudosiert. Nach Beendigung der Zulaufe wurde weitere 60 min bei 95 °C nachpolymerisiert.

15 Herstellungsbeispiel 4: Copolymer CP4

Zulauf 1: Mischung bestehend aus 10,5 g Methylmethacrylat, 3,5 g Laurylacrylat und 7,0 g 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, gelöst in DMF auf 49 ml.

Zulauf 2: 0,63 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) gelöst in DMF auf 6 ml.

20 Herstellungsbeispiel 5: Copolymer CP5

Zulauf 1: Mischung bestehend aus 10,5 g n-Butylacrylat, 7,0 g 2-Hydroxyethylacrylat und 3,5 g 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, gelöst in DMF auf 49 ml.

Zulauf 2: 0,63 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) gelöst in DMF auf 6 ml.

25

Herstellungsbeispiel 6: Copolymer CP6

Zulauf 1: Mischung bestehend aus 17,5 g Methylacrylat und 3,5 g 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, gelöst in DMF auf 49 ml.

Zulauf 2: 0,63 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) gelöst in DMF auf 6 ml.

30

Herstellungsbeispiele 7 bis 9

Allgemeine Herstellungsvorschrift :

- 35 In einem Synthesereaktor Accelerator™ SLT100 der Fa. Chemspeed® wurde je Reaktionsgefäß 6,72 ml von Monomerlösung 1 mit 0,21 ml von Initiatorlösung 2 versetzt. Anschließend wurde der Ansatz unter Schütteln 4 h auf 95 °C erhitzt, bevor weitere 0,07 ml von Initiatorlösung 2 zugegeben und die Polymerisation innerhalb von 2 h bei 95 °C abgeschlossen wurde.

51

Herstellungsbeispiel 7: CP7

Monomerlösung 1: Mischung bestehend aus 150 mg Methylmethacrylat, 450 mg 2-Phenoxyethylacrylat und 300 mg 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure gelöst in DMF auf 8,64 ml.

5 Initiatorlösung 2: 100 mg 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) gelöst in DMF auf 1,00 ml.

Herstellungsbeispiel 8: CP8

Monomerlösung 1: Mischung bestehend aus 300 mg Hydroxypropyl-methacrylat, 300 mg Styrol und 300 mg 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure gelöst in DMF auf 8,64 ml.

10

Initiatorlösung 2: 100 mg 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) gelöst in DMF auf 1,00 ml.

Herstellungsbeispiel 9: CP9

Monomerlösung 1: Mischung bestehend aus 450 mg Methylacrylat, 300 mg 1-Vinyl-2-pyrrolidon und 150 mg 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure gelöst in DMF auf 8,64 ml.

15

Initiatorlösung 2: 100 mg 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) gelöst in DMF auf 1,00 ml.

Die Molekulargewichte und Glastemperaturen der Copolymere CP1 bis CP4 sind in

20 Tabelle 1 angegeben:

Tabelle 1:

Copolymer	M _n	M _w	T _g [°C]
CP1	5700	11000	16
CP2	7600	15900	-6
CP3	7800	16800	-4
CP4	12437	21853	n.b.

n.b. nicht bestimmt

25 Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitungen Z1, Z2, Z3, Z4 und Z5:

Allgemeine Herstellungsvorschrift für feste Formulierungen

In einer Lösung von 30 g Copolymer CP in 70 g DMF löste man 10 g eines Wirkstoffgemisches von Epoxiconazol und Pyraclostrobin (Gewichtsverhältnis 5:7 im Fall von Z1, Z2 und Z3; Gewichtsverhältnis 1:1 im Fall von Z5) beziehungsweise von Epoxiconazol und Metconazol (Gewichtsverhältnis 1:1 im Fall von Z4). Man entfernte das Lösungsmittel im Vakuum bei einer Temperatur von 80°C, wobei man eine feste homogene Masse erhielt, die keine kristallinen Bestandteile aufwies.

30

In Vergleichsversuchen VZ1, VZ2, VZ3 und VZ4 wurde anstelle des Wirkstoffgemischs 10 g reines Epoxiconazol unter den oben angegebenen Bedingungen formuliert. Hierbei erhielt man feste Massen, die jeweils kristalline Bestandteile aufwies.

5 Tabelle 2: Zubereitungen der festen Wirkstoffformulierungen

Zubereitung	Copolymer	Wirkstoff-Typ	Wirkstoff/Copolymer [g/g] ¹⁾
Z1	CP1	Epoxiconazol/Pyraclostrobin 5:7 ¹⁾	1:3
Z2	CP2	Epoxiconazol/Pyraclostrobin 5:7 ¹⁾	1:3
Z3	CP3	Epoxiconazol/Pyraclostrobin 5:7 ¹⁾	1:3
Z4	CP4	Epoxiconazol/Metconazol 1:1 ¹⁾	1:3
Z5	CP4	Metconazol/Pyraclostrobin 1:1 ¹⁾	1:3
VZ1*	CP1	Epoxiconazol	1:3
VZ2*	CP2	Epoxiconazol	1:3
VZ3*	CP3	Epoxiconazol	1:3
VZ4*	CP4	Epoxiconazol	1:3

*Vergleichsformulierung

1) Gewichtsverhältnis

- 10 Beim Verdünnen der Zubereitungen Z1, Z2, Z3, Z4 und Z5 mit Wasser auf eine Wirkstoffkonzentration von 64 ppm erhielt man optisch wasserklare Lösungen. Die mittlere Teilchengröße aller Proben lag daher unterhalb 100 nm. Im Unterschied hierzu wurde beim Verdünnen der Proben VZ1 bis VZ4 die Abscheidung von Feststoff beobachtet.

- 15 Zur Bestimmung der Lagerstabilität wurden Proben der Zubereitungen Z1, Z2, Z3, Z4 und Z5 5 Monate bei -10°C, Raumtemperatur bzw. 55°C gelagert. Bei keiner der Proben trat die Bildung von kristallinem Material auf. Alle Proben ließen sich nach dieser Zeit mit Wasser zu optisch wasserklaren Lösungen verdünnen.

- 20 Anwendungstechnische Prüfung

Untersuchung der fungiziden Wirkung

- 25 Die jeweilige Wirkstoffzubereitung wurde als Stammlösung mit einer Konzentration von 64 ppm Wirkstoff aufbereitet und anschließend mit Wasser zu der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration verdünnt (Tabelle 3).

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizensämlingen der Sorte "Kanzler" wurden mit einer Sporensuspension des Braunrostes (*Puccinia recondita*) inokuliert. Danach wur-

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

Die Ergebnisse der biologischen Prüfung sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Die Ergebnisse zeigen, dass die mit den Copolymeren stabilisierte Wirkstoffmischung bei geringen Aufwandmengen eine bessere fungizide Aktivität als kommerzielle Produkte aufweist.

Tabelle 3:

	Befall [%]	Befall [%]	Befall [%]	Befall [%]
Zubereitung: Aufwandmenge [ppm]	Z1	Z2	Z3	konventionelle Suspoemulsion ¹⁾
32	2	4	0	6
16	15	18	6	16
8	43	40	43	60

1) Zubereitung der konventionellen Suspoemulsion:

4,7 Gew.-% Epoxiconazol

12,5 Gew.-% Pyraclostrobin

29,2 Gew.-% aromatische Lösungsmittel

ca. 12 Gew.-% Fettalkoholethoxilat

ca. 4 Gew.-% Phenolsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat-Natriumsalz

Verdicker

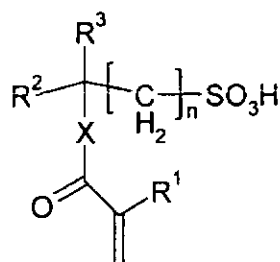
Biozid

in 1 l wässriger Formulierung

8/5

Patentansprüche:

1. Zubereitung, enthaltend eine Mischung wenigstens zweier voneinander ver-
schiedener Pflanzenschutzwirkstoffe, wobei
 - 5 a) wenigstens ein fungizider Wirkstoff aus der Gruppe der Conazole (Wirkstoff 1) ausgewählt ist und
 - b) der wenigstens eine weitere Pflanzenschutzwirkstoff (Wirkstoff 2) in Was-
ser bei 20°C eine Löslichkeit unterhalb 20 g/l aufweist,
enthaltend weiterhin
 - 10 c) wenigstens ein aus ethylenisch ungesättigten Monomeren M aufgebautes
Copolymer CP, wobei die Monomere M
 - a) wenigstens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer M1, das
wenigstens eine Sulfonsäuregruppe aufweist, und
 - 15 β) wenigstens ein neutrales, monoethylenisch ungesättigtes Monomer
M2 umfassen,worin das Mengenverhältnis von Wirkstoff 1 zu dem wenigstens einen weiteren
Pflanzenschutzwirkstoff 2 im Bereich von 1:10 bis 10:1 liegt.
2. Zubereitung nach Anspruch 1, worin der Wirkstoff 1 Epoxiconazol ist.
- 20 3. Zubereitung nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Wirkstoff 2 ausgewählt ist unter
von Wirkstoff 1 verschiedenen Conazolfungiziden, Strobilurinen, Morpholin-
Fungiziden, Spiroxamin, Chlorothalonil, Metrafenone und Boscalid.
- 25 4. Zubereitung nach Anspruch 2 oder 3, wobei der Wirkstoff 1 Epoxiconazol und der
Wirkstoff 2 Pyraclostrobin ist.
5. Zubereitung nach Anspruch 2 oder 3, wobei der Wirkstoff 1 Epoxiconazol und der
Wirkstoff 2 ausgewählt ist unter Prochloraz, Cyproconazol, Fluquinconazol, He-
30 xaconazol, Metconazol, Penconazol, Propiconazol, Prothioconazol, Tebuconazol
und Triticonazol.
6. Zubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin im Copolymer
CP die Monomere M1 1 bis 90 Gew.-% der Gesamtmenge der das Copolymer
35 CP konstituierenden Monomere M ausmachen.
7. Zubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Monomere
M1 ausgewählt sind unter Monomeren der allgemeinen Formel I



worin

n für 0, 1, 2 oder 3 steht;

X O oder NR^5 bedeutet;

R^1 für Wasserstoff oder Methyl steht;

5 R^2, R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten und
 R^5 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet.

8. Zubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin im Copolymer CP die Monomere M2 wenigstens ein Monomer M2a, das bei 20°C in Wasser eine Löslichkeit unterhalb 50 g/l aufweist, umfassen.
9. Zubereitung nach Anspruch 8, worin die Monomere M2a 10 bis 99 Gew.-% der Gesamtmenge der das Copolymer CP konstituierenden Monomere M ausmachen.
10. Zubereitung nach Anspruch 8 oder 9, worin die Monomere M2a ausgewählt sind unter vinylaromatischen Monomeren, Estern der Acrylsäure mit C_2 - C_{20} -Alkanolen, C_4 - C_{10} -Cycloalkanolen, Phenyl- C_1 - C_4 -alkanolen und Phenoxy- C_1 - C_4 -alkanolen und den Estern der Methacrylsäure mit C_1 - C_{20} -Alkanolen, C_4 - C_{10} -Cycloalkanolen, Phenyl- C_1 - C_4 -alkanolen und Phenoxy- C_1 - C_4 -alkanolen.
11. Zubereitung nach einem der Ansprüche 8 bis 10, worin im Copolymer CP die Monomere M2 zusätzlich wenigstens ein Monomer M2b umfassen, das bei 20°C in Wasser eine Löslichkeit oberhalb 50 g/l aufweist.
12. Zubereitung nach Anspruch 11, worin die Gesamtmenge der Monomere $\text{M1} + \text{M2b}$ 10 bis 90 Gew.-% der Gesamtmenge der das Copolymer CP konstituierenden Monomere M ausmachen.
13. Zubereitung nach Anspruch 11 oder 12, worin die Monomere M2b ausgewählt sind unter Hydroxy- C_2 - C_4 -alkylestern der Acrylsäure und der Methacrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, N-Vinylactamen und Methylacrylat.

56
50

34

14. Zubereitung nach einem der Ansprüche 8 bis 13, wobei die Monomere M2a wenigstens ein erstes Monomer M2a(1) mit einer Wasserlöslichkeit von 1 bis < 50 g/l bei 20 °C und wenigstens ein zweites Monomer M2a(2) mit einer Wasserlöslichkeit < 1 g/l bei 20 °C umfassen.
- 5 15. Zubereitung nach Anspruch 14, wobei die Monomere M2a(1) ausgewählt sind unter den Estern der Acrylsäure mit C₂-C₄-Alkanolen und den Estern der Methacrylsäure mit C₁-C₄-Alkanolen.
- 10 16. Zubereitung nach Anspruch 14 oder 15, wobei die Monomere M2a(2) ausgewählt sind unter C₆-C₂₀-Alkylacrylaten und C₆-C₂₀-Alkylmethacrylaten.
17. Zubereitung nach einem der Ansprüche 14 bis 16, enthaltend:
- 15 1 bis 89 Gew.-% Monomere M1,
10 bis 98 Gew.-% Monomere M2a(1) und
1 bis 89 Gew.-% Monomere M2a(2),
- wobei alle Angaben in Gew.-% auf die Gesamtmenge der das Copolymer CP
- 20 konstituierenden Monomere M bezogen ist.
18. Zubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin das Copolymer CP ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 100000 Dalton aufweist.
- 25 19. Zubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend das Copolymer CP in einer Menge von 10 bis 1000 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Wirkstoff 1 und Wirkstoff 2.
- 30 20. Zubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche in fester Form.
21. Zubereitung nach Anspruch 20 in Form eines in Wasser dispergierbaren Pulvers oder Granulats.
- 35 22. Zubereitung nach Anspruch 16, enthaltend zusätzlich einen inerten, feinteiligen anorganischen Träger.
23. Verfahren zur Herstellung einer Zubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend das innige Vermischen von Wirkstoff 1, dem Copolymeren CP und Wirkstoff 2 und gegebenenfalls weiterer Bestandteile.
- 40

57
5x

24. Verfahren nach Anspruch 23, wobei das Vermischen die folgenden Schritte umfasst:
- 5 i) Bereitstellen einer Lösung von Wirkstoff 1, dem Copolymeren CP und dem Wirkstoff 2 in einem organischen Lösungsmittel und
- ii) Entfernen des organischen Lösungsmittels.
25. Verfahren nach Anspruch 24, umfassend zusätzlich das Dispergieren des in Schritt ii) erhaltenen Materials oder der in Schritt i) erhaltenen Lösung in Wasser.
- 10 26. Verwendung von Zubereitungen nach einem der Ansprüche 1 bis 22 zur Bekämpfung pflanzenpathogener Pilze.
27. Verwendung von Copolymeren CP, wie in Anspruch 1 definiert, zur Herstellung von Wirkstoffzubereitungen, enthaltend
- 15 a) wenigstens einen fungiziden Wirkstoff aus der Gruppe der Conazole (Wirkstoff 1),
- b) wenigstens einen weiteren Pflanzenschutzwirkstoff (Wirkstoff 2), der bei 20°C in Wasser eine Löslichkeit unterhalb 20 g/l aufweist
- 20 in einem Mengenverhältnis von Wirkstoff 1 zu Wirkstoff 2 im Bereich von 10:1 bis 1:10.
28. Verwendung von Copolymeren CP, wie in Anspruch 1 definiert, zur Stabilisierung wässriger Dispersionen von Wirkstoffgemischen, umfassend
- 25 a) wenigstens einen fungiziden Wirkstoff aus der Gruppe der Conazole (Wirkstoff 1),
- b) wenigstens einen weiteren Pflanzenschutzwirkstoff (Wirkstoff 2), der in Wasser eine Löslichkeit unterhalb 20 g/l aufweist
- 30 in einem Mengenverhältnis von Wirkstoff 1 zu Wirkstoff 2 im Bereich von 10:1 bis 1:10.
29. Copolymer CP in Form eines aus wenigstens drei voneinander verschiedenen monoethylenisch ungesättigten Monomeren M aufgebauten Polymeren, umfassend in einpolymerisierter Form:
- 35 a) wenigstens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer M1, das wenigstens eine Sulfonsäuregruppe aufweist,
- β1) wenigstens ein neutrales, monoethylenisch ungesättigtes Monomer M2a, das bei 20°C in Wasser eine Löslichkeit unterhalb 50 g/l aufweist, und
- 40 β2) wenigstens ein neutrales, monoethylenisch ungesättigtes Monomer M2b, das bei 20°C in Wasser eine Löslichkeit oberhalb 50 g/l aufweist.

88
58

30. Copolymer CP nach Anspruch 29, worin die Monomere M1 1 bis 80 Gew.-% der Gesamtmenge der das Copolymer CP konstituierenden Monomere M ausmachen
- 5 31. Copolymer CP nach Anspruch 29 oder 30, worin die Monomere M2a 10 bis 90 Gew.-% der Gesamtmenge der das Copolymer CP konstituierenden Monomere M ausmachen.
- 10 32. Copolymer CP nach einem der Ansprüche 29 bis 31, worin die Monomere M2a ausgewählt sind unter vinylaromatischen Monomeren, Estern der Acrylsäure mit C₂-C₁₀-Alkanolen, C₄-C₁₀-Cycloalkanolen, Phenyl-C₁-C₄-alkanolen und Phenoxy-C₁-C₄-alkanolen und den Estern der Methacrylsäure mit C₁-C₁₀-Alkanolen, C₄-C₁₀-Cycloalkanolen, Phenyl-C₁-C₄-alkanolen und Phenoxy-C₁-C₄-alkanolen.
- 15 33. Copolymer CP nach einem der Ansprüche 29 bis 32, worin die Monomere M2b 5 bis 89 Gew.-% der Gesamtmenge der das Copolymer CP konstituierenden Monomere M ausmachen.
- 20 34. Copolymer CP nach einem der Ansprüche 29 bis 33, worin die Monomere M2b ausgewählt sind unter Hydroxy-C₂-C₄-alkylestern der Acrylsäure und der Methacrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, N-Vinylactamen und Methylacrylat.
- 25 35. Copolymer CP nach einem der Ansprüche 29 bis 34, das ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 100000 Dalton aufweist.
- 30 36. Copolymer CP in Form eines aus wenigstens drei voneinander verschiedenen monoethylenisch ungesättigten Monomeren M aufgebauten Polymeren, umfassend in einpolymerisierter Form:
- 35 α) wenigstens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer M1, das wenigstens eine Sulfonsäuregruppe aufweist,
- β3) wenigstens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer M2a(1), das bei 20°C in Wasser eine Löslichkeit im Bereich von 1 bis < 50 g/l aufweist, und
- β4) wenigstens ein zweites Monomer M2a(2), das bei 20°C in Wasser eine Löslichkeit unterhalb 1 g/l aufweist.
- 40 37. Copolymer CP nach Anspruch 36, wobei die Monomere M2a(1) ausgewählt sind unter den Estern der Acrylsäure mit C₂-C₄-Alkanolen und den Estern der Meth-

59
54

37

acrylsäure mit C₁-C₄-Alkanolen.

38. Copolymer CP nach Anspruch 36 oder 37, wobei die Monomere M2a(2) ausgewählt sind unter C₆-C₂₀-Alkylacrylaten und C₆-C₂₀-Alkylmethacrylaten.

5

39. Copolymer CP nach einem der Ansprüche 36 bis 38, enthaltend:

1 bis 89 Gew.-% Monomere M1,
10 bis 98 Gew.-% Monomere M2a(1) und
1 bis 89 Gew.-% Monomere M2a(2),

10

wobei alle Angaben in Gew.-% auf die Gesamtmenge der das Copolymer CP konstituierenden Monomere M bezogen ist.

- 15 40. Copolymer CP nach einem der Ansprüche 36 bis 39, das ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 100000 Dalton aufweist.

66 60

PREPARACIÓN QUE CONTIENE POR LO MENOS UN FUNGICIDA DE CONAZOL, OTRO FUNGICIDA Y UN COPOLIMERO ESTABILIZANTE

Descripción

La preparación se refiere a preparaciones, en particular a preparaciones para la fitoprotección, que contienen por lo menos un fungicida de conazol, en particular el epoxiconazol, y por lo menos otro principio activo.

Para la aplicación en la protección de plantas y materiales, es deseable que los principios activos fungicidas sean formulados en forma de preparaciones que puedan diluirse fácilmente con agua hasta alcanzar la baja concentración que se desea para la aplicación. A más de los concentrados en emulsión que contienen disolventes (llamados EC), en los cuales el principio activo se halla, ya sea disuelto o suspendido, junto con sustancias superficieactivas en un disolvente orgánico que por lo común no es miscible con agua o en aceite, cabe mencionar los concentrados en suspensión (llamados SC), en los cuales el principio activo se halla en una suspensión de partículas finas junto con sustancias superficieactivas. Aparte de esto, se conocen también los polvos dispersables en agua (WP) y las suspoemulsiones (SE), los cuales presentan por lo menos una primera fase sólida de principio activo y por lo menos otra fase orgánica líquida, que se hallan emulsionados / suspendidos en una fase acuosa.

El inconveniente que presentan los EC, en principio, es que contienen mayores cantidades de disolventes orgánicos, lo que, por un lado, eleva los costos de la preparación y encierra riesgos adicionales en caso de almacenamiento y manejo. Los concentrados en suspensión, a su vez, a diferencia de los EC, contienen cantidades sólo escasas de sustancias orgánicas volátiles, pero tienen el inconveniente de que es menor su estabilidad en el almacenamiento, en particular en el caso de que los principios activos tiendan en cristalizarse, como ocurre con el epoxiconazol. A su vez, las suspoemulsiones presentan la desventaja de que, aparte de su no despreciable contenido de disolventes orgánicos volátiles e inflamables, esos sistemas complejos multifásicos son inestables desde el punto de vista termodinámico, lo que hace que, por una parte, a menudo no sea satisfactoria su estabilidad en el almacenamiento y, por otra parte, que al diluirlas con agua de una manera incontrolada, se presenta o puede presentarse una floculación y formación de condensados de componentes orgánicos.

Otra desventaja de las preparaciones convencionales de principios activos, diluibles con agua, tales como SC, EC y SE, hay que verla en el hecho de que, las

61
61

partículas o, en su caso, las gotitas de los principios activos que, tras haberse diluido con agua las preparaciones, se hallan en la fase acuosa en estado de suspensión o, en su caso, de emulsión, presentan tamaños comparativamente grandes, que por lo común son de varios μm . Es deseable, sin embargo, que el principio activo, tras haberse diluido la formulación con agua hasta alcanzar la concentración deseada para la aplicación, esté distribuido en la preparación acuosa obtenida en lo posible finamente, por un lado con el fin de asegurar que en la formulación haya una distribución uniforme y por ende pueda manejársela y dosificársela mejor y, al mismo tiempo, con el fin de aumentar la biodisponibilidad del principio activo en la formulación. Son deseables las formulaciones, en las cuales la fase heterogénea demuestra partículas de un tamaño medio inferior a los 500 nm.

Los fungicidas de conazol son principios activos orgánicos con un grupo imidazol o triazol, cuya función fungicida, como se sabe, reposa en la inhibición de la biosíntesis del ergosterol y, por ende, es eficaz para combatir una serie de hongos nocivos para las plantas, provenientes del grupo de los ascomicetos, basidiomicetos y deuteromicetos. El epoxiconazol (nombre común para *rel-1-[[2R, 3 S]-3-(2-clorofenil)-2-(4-fluorfenil)-oxiranil]metil]-1H-1,2,4-triazol*) es, por ejemplo, un principio activo nuevo de los grupo de los fungicidas azólicos.

Con el fin de ampliar su espectro de eficacia y de aumentar su efecto fungicida, los fungicidas conazólicos son formulados a menudo juntamente con otros principios activos. Hacer esto puede generar problemas, en particular cuando la hidrosolubilidad del otro principio activo es baja.

La WO 03/055944 describe el uso de copolímeros sobre la base de ácido acrilamidometilpropanosulfónico (AMPS) como inhibidor de cristalización en concentrados en suspensión acuosos destinados a la fitoprotección.

De la solicitud de patente PCT/EP 04/011797, que es más antigua, se conocen formulaciones de principios activos que contienen por lo menos un principio activo y por lo menos un copolímero estadístico que puede obtenerse mediante polimerización por radicales de ácidos sulfónicos olefinicamente insaturados, con ésteres o amidas del ácido acrílico o del ácido metacrílico.

La invención tiene, pues, por objeto proporcionar preparaciones de fungicidas conazólicos y en particular epoxiconazólicos, dispersables en agua o fácilmente diluibles con agua, sin que se produzcan separaciones indeseadas. Las preparaciones deberían contener en lo posible cantidades pequeñas de disolventes orgánicos y además asegurar, cuando se procede a la dilución, que en la fase acuosa haya una

distribución fina del principio activo. Se desea asimismo que sea alta la estabilidad en el almacenamiento.

Ese problema es resuelto mediante una preparación que contiene, junto a por lo menos un fungicida conazólico (principio activo 1), por lo menos otro principio activo fitoprotector 2, que a los 20° C en agua presenta una solubilidad inferior a los 20 g/l, así como por lo menos un copolímero CP sintetizado a base de monómeros M etilénicamente insaturados, comprendiendo los monómeros M que constituyen el copolímero CP

- α) por lo menos un monómero M1 monoetilénicamente insaturado que presenta por lo menos un grupo ácido sulfónico, y
 - β) por lo menos un monómero M2 neutro monoetilénicamente insaturado,
- hallándose la proporción cuantitativa del principio activo 1 respecto al principio activo fitoprotector 2, que es por lo menos uno, en un intervalo entre 1:10 y 10:1.

De acuerdo con esto, la invención se refiere a preparaciones que contienen una mezcla de por lo menos dos principio activos fitoprotectores diferentes el uno del otro,

- a) en la cual por lo menos uno de los principios activos está seleccionado de entre el grupo de los conazoles (principio activo 1) y
- b) en la cual presenta otro principio activo fitoprotector (principio activo 2), que es por lo menos uno, presenta en agua, a 20° C, una solubilidad por debajo de los 20 g/l,

y la cual contiene asimismo

- c) por lo menos un copolímero CP sintetizado a base de monómeros M etilénicamente insaturados, comprendiendo los monómeros M
 - α) por lo menos un monómero M1 monoetilénicamente insaturado que presenta por lo menos un grupo de ácido sulfónico, y
 - β) por lo menos un monómero M2 neutro, monoetilénicamente insaturado,
- y en la cual la relación cuantitativa del principio activo 1 respecto al otro principio activo fitoprotector 2, que es por lo menos uno, se halla en un intervalo entre 1:10 y 10:1.

Las preparaciones conformes a la invención son convenientemente apropiadas para estabilizar en la fase acuosa, mezclas de por lo menos un fungicida conazólico, en particular el epoxiconazol, y del principio activo 2, sin que haya necesidad a tal efecto de disolventes orgánicos. A diferencia de lo que ocurre con las suspoemulsiones descritas en el estado de la técnica, al diluirse con agua las preparaciones conformes a la invención, se obtienen formulaciones acuosas en las

cuales, en la fase acuosa continua, el epoxiconazol y el principio activo 2, que es por lo menos uno, están distribuidos de una manera extremadamente fina, hasta el punto de llegar a la forma de dispersión molecular. Se supone que, en la fase acuosa, los principios activos forman agregados con los copolímeros CP. Esos agregados presentan, de ordinario, partículas de un tamaño medio inferior a los 500 nm, en particular por debajo de los 400 nm, en especial por debajo de los 300 nm y, de manera muy especial, por debajo de los 200 nm. Las faltas de homogeneidad y de estabilidad que se producen a consecuencia de la coagulación, la cristalización, la floculación o la sedimentación, no se presentan en la preparación conforme a la invención, o se presentan sólo en grado muy reducido. Además, presumiblemente a causa de estar los principios activos distribuidos de manera extremadamente fina en la forma de aplicación acuosa, conforme al diámetro aparente muy bajo de las partículas de los agregados de principios activos, la acción de los principios activos está intensificada en comparación con la de las formulaciones convencionales de fungicidas azólicos y en particular la del epoxiconazol.

Los tamaños de partículas que aquí se indican son tamaños de media ponderada, tal como se los puede determinar mediante dispersión dinámica de la luz. Los procedimientos para lograr esa determinación son corrientes para el entendido en la materia, por ejemplo de lo que escribe H. Wiese en D. Distler, *Wässrige Polymerdispersionen*, Wiley-VCH 1999, capítulo 4.2.1, págs 40 y sigtes., y la literatura especializada allí citada, así como de H. Auweter, D. Horn, *J. Colloid Interf. Sci.* 105 (1985) 399, D. Lilge, D. Horn, *Colloid Polym. Sci.* 269 (1991) 704 o bien de H. Wiese, D. Horn, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 6429.

Las preparaciones conformes a la invención contienen, como principio activo 1, por lo menos un fungicida conazólico (véase http://www.hclrss.demon.co.uk/class_fungicides.html). Entre los fungicidas conzólicos se cuentan, como es sabido, determinados compuestos de imidazol, tales como el climbazole, el clotrimazol, el oxpoconazol, el prochloraz, y el triflumizol, así como determinados compuestos triazólicos tales como el azaconazol, el bromuconazol, el cyproconazol, el dichlorbutrazol, el difenoconazole, el diniconazol, el epoxiconazol, el etaconazol, el fenbuconazol, el fluquinconazol, el flusilazol, el flutriafol, el furconazol, el hexaconazol, el imibenconazol, el ipconazol, el metconazol, el myclobutanil, el penconazol, el propiconazol, el prothioconazol, el quinconazol, el simeconazol, el tebuconazol, el tetraconazol, el triticonazol, el triamidefon, el triadimenol y el uniconazol. En particular el principio activo 1 es uno de los compuestos

64
64

triazólicos antedichos, en particular el cyproconazol, el epoxiconazol, el fluquinconazol, el hexaconazol, el metconazol, el penconazol, el propiconazol, el prothioconazol, el tebuconazol y el triticonazol. En una forma de realización particularmente preferida, el principio activo 1 es el epoxiconazol. En otra forma de realización particularmente preferida, el principio activo 1 es el metconazol.

Asimismo, las preparaciones de principios activos conformes a la invención contienen por lo menos un principio activo 2, por ejemplo 1 ó 2 de éstos, que en agua presentan, a 20° C, una solubilidad inferior a 20 g/l, en particular por debajo de los 10 g/l y en especial por debajo de los 5 g/l. Los principios activos 2 son, en particular, principios activos fungicidas. En principio, empero, puede tratarse también de un principio activo que no sea fungicida, por ejemplo un insecticida, un herbicida, un nematocida o un regulador del crecimiento. Esencial es que el principio activo 1 y el principio activo 2 sean distintos el uno del otro, que por lo menos uno de los principios activos sea un fungicida conazólico y que el otro principio activo tenga, en agua y a 20° C, una solubilidad inferior a los 20 g/l. Un entendido en la materia sabrá cuáles son principios activos 2 apropiados; véase por ejemplo <http://www.hclrss.demon.co.uk/index.html>.

En una forma de realización preferida de la invención, el principio activo 2 presenta (bajo presión normal) un punto de fusión inferior a los 70° C.

Ejemplos de principios activos fungicidas 2 conformes a la invención que son preferidos incluyen:

- fungicidas de estrobilurina, tales como la azoxystrobina, la dimoxystrobina, la fluoxastrobina, el kresoxim-metilo, la metominostrobina, la orysastrobina, la picoxystrobina, la pyraclostrobina y la trifloxystrobina, en particular la pyraclostrobina,
- los fungicidas de morfolina, tales como el aldamorph, el benzamorph, el carbamorph, el dodemorph, el dimethomorph, el fenpropimorph, el fenpropidin, el flumorph y el tridemorph,
- el chlorothalonil,
- la boscalida,
- fungicidas no clasificados, seleccionados de entre la spiroxamina y el metrafenone,
- así como los antedichos fungicidas conazólicos, que son distintos del principio activo 1 contenido en la composición, en particular el prochloraz, el cyproconazol, el fluquinconazol, el hexaconazol, el metconazol, el penconazol,

65
63

el propiconazol, el prothiconazol, el tebuconazol y el triticonazol y en especial el metconazol, el fluquinconazol y el prothioconazol.

En una forma de realización particularmente preferida, el principio activo 2 es la pyraclostrobina. En otra forma de realización particularmente preferida el principio activo 2 es uno de los antedichos fungicidas conazólicos, en particular prochloraz, cyproconazol, fluquinconazol, hexaconazol, metconazol, penconazol, propiconazol, prothioconazol, tebuconazol y triticonazol y, en especial, metconazol, fluquinconazol y prothioconazol.

En especial, los principios activos 1 y 2 son una combinación de epoxiconazol como principio activo 1 con por lo menos una estrobilurina, en particular la pyraclostrobina, y, dado el caso, otro principio activo, por ejemplo la fenpropidina como principio activo 2 o una combinación de epoxiconazol como principio activo 1 con por lo menos otro fungicida conazólico como principio activo 2 que sea distinto del epoxiconazol, en particular con un fungicida conazólico que haya sido seleccionado de entre prochloraz, cyproconazol, fluquinconazol, hexaconazol, metconazol, penconazol, propiconazol, prothioconazol, tebuconazol y triticonazol y, en especial, metconazol, fluquinconazol y prothioconazol.

Otra forma de realización preferida se refiere a preparaciones que contienen, como principio activo 1, el metconazol y, como principio activo 2, una estrobilurina, en particular la piraclostrobina.

En las preparaciones conformes a la invención la relación cuantitativa de fungicida conazólico respecto al otro principio activo 2, que es por lo menos uno, está preferentemente dentro del intervalo que va de 1:8 a 8:1, en particular el intervalo entre 5:1 y 1:5 y, en especial, entre 1:3 y 3:1.

De acuerdo con la invención, las preparaciones contienen por lo menos un copolímero CP, el cual produce una estabilización del principio activo en la fase acuosa. De ordinario, las preparaciones conformes a la invención contienen el copolímero CP en una cantidad que va de 0,1 a 10 partes en peso, en particular de 0,5 a 8 partes en peso, en especial 1 a 5 partes en peso, tomando como referencia una parte en peso de la cantidad total de principio activo 1, es decir la cantidad total de principio activo 1 y de principio activo 2 (correspondientemente, 10 a 1000 % en peso, tomando como referencia la cantidad de principio activo 1 y de principio activo 2).

En el caso de los copolímeros CP, se trata por lo común de los llamados copolímeros estadísticos, lo que quiere decir que los monómeros M1 y M2 están distribuidos estadísticamente a lo largo de la cadena polimérica. En principio son

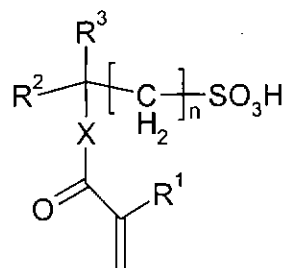
66
66

también apropiados los copolímeros CP que se alternan, así como los copolímeros CP en bloque.

Los monómeros M que constituyen el copolímero CP comprenden, de acuerdo con la invención, por lo menos un monómero M1 monoetilénicamente insaturado que presenta por lo menos un grupo de ácido sulfónico. La proporción de monómeros M1 en los monómeros M es usualmente de 1 a 90% en peso, con frecuencia de 1 a 80% en peso, en particular de 2 a 70% en peso y, en especial, de 5 a 60% en peso, tomando como referencia la cantidad total de monómeros M.

Como monómeros M1 entran allí en cuenta, en principio, todos los monómeros monoetilénicamente insaturados que presentan por lo menos un grupo de ácido sulfónico. Los monómeros M1 pueden hallarse tanto en su forma de ácido como en la forma de sal. Las partes en peso indicadas se refieren en esos casos a la forma de ácido.

Ejemplos de los monómeros M1 son el ácido estirenosulfónico, el ácido vinilsulfónico, el ácido alilsulfónico, el ácido metalilsulfónico así como los monómeros definidos por la siguiente fórmula general I y las sales de los antedichos monómeros 1.



en la fórmula I:

- n significa 0, 1, 2 ó 3, en particular 1 ó 2;
- X significa O ó NR⁵;
- R¹ significa hidrógeno o metilo;
- R², R³ significan, independientemente el uno del otro, hidrógeno o alquilo-C₁-C₄, en particular hidrógeno o metilo, y
- R⁵ significa hidrógeno o alquilo-C₁-C₄, en particular hidrógeno.

Ejemplos de monómeros M1 de la fórmula general I son el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, el ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, el ácido 2-acrilamidoetanosulfónico, el ácido 2-metacrilamidoetanosulfónico, el ácido 2-acriloxietanosulfónico, el ácido 2-metacriloxietanosulfónico, el ácido 3-acriloxipropanosulfónico, y el ácido 2-metacriloxipropanosulfónico.

62

En cuanto los monómeros M1 se hallen en su forma de sal, presentan como contra-ion un correspondiente catión. Ejemplos de cationes apropiados son los cationes alcalinometálicos tales como Na^+ o K^+ , iones de metales alcalinotérreos tales como Ca^{2+} y Mg^{2+} , y asimismo iones de amonio tales como NH_4^+ , cationes de tetralquilamonio tales como el tetrametilamonio, el tetraetilamonio y el tetrabutilamonio, y asimismo aminas protonizadas primarias, secundarias y terciarias, en particular aquellas que portan 1, 2 ó 3 radicales, seleccionados de entre grupos alquilo- $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, y grupos hidroxietilo, por ejemplo las formas protonizadas de mono-, di- y tributilamina, propilamina, diisopropilamina, hexilamina, dodecilamina, oleilamina, estearilamina. Oleilamina etoxilada, estearilamina etoxilada, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina o de N,N-dimetanolamina.

Junto a los monómeros M1, los monómeros M que constituyen el copolímero CP comprenden por lo menos un monómero M2 neutro monoetilénicamente insaturado. Neutro significa que los monómeros M2 no presentan ningún grupo funcional que en lo acuoso reaccione en forma ácida o básica o esté dado en forma iónica. La cantidad total de los monómeros M2 representa usualmente de 10 a 99% en peso, con frecuencia de 20 a 99% en peso, en particular de 30 a 98% en peso, y en especial de 40 a 95% en peso, tomando como referencia la cantidad total de los monómeros M.

Ejemplos de monómeros M2 son aquellos de hidrosolubilidad limitada, por ejemplo una hidrosolubilidad inferior a los 50 g/l y en particular por debajo de los 30 g/l (a 20° C y 1013 milibares) y aquellos con una hidrosolubilidad aumentada, por ejemplo una hidrosolubilidad de ≥ 50 g/l, en particular ≥ 80 g/l (a 20° C y 1013 milibares). En lo que sigue, a los monómeros con hidrosolubilidad limitada se los llamará también monómeros M2a. Y a los monómeros cuya hidrosolubilidad está aumentada se los llamará también monómeros M2b.

Ejemplos de monómeros M2a son los monómeros vinilaromáticos tales como el estireno y los derivados del estireno tales como el α -metilestireno, el viniltolueno, el orto-, meta- y para-metilestireno, el etilvinilbenceno, el vinilnaftaleno, el vinilxileno así como los correspondientes monómeros vinilaromáticos halogenados, las α -olefinas con 2 a 12 átomos de carbono, tales como el eteno, el propeno, el 1-buteno, el 1-penteno, el 1-hexeno, el isobuteno, el diisobuteno y similares, dienos como el butadieno y el Isopreno, los vinilésteres de ácidos carboxílicos- $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, tales como el vinilacetato, el vinilpropionato, el vinillaurato y el vinilestearato, vinilhalogenuros tales como el vinilcloruro, el vinilfluoruro, el vinilidencloruro, el vinilidenfluoruro, los ésteres

de mono- y dialquilo- C_1-C_{24} , de ácidos mono- y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados, por ejemplo del ácido acrílico, del ácido metacrílico, del ácido fumárico, del ácido maleico y del ácido itacónico, los ésteres de mono- y dicicloalquilo- C_5-C_{12} de los antedichos ácido mono- y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados, los mono- y diésteres de los antedichos ácido mono- y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con fenilalcanoles- C_1-C_4 o fenoxialcanoles- C_1-C_4 , y asimismo éteres monoetilénicamente insaturados, en particular éteres alquilo- C_1-C_{20} -vinílicos tales como el éter etilvinílico, el éter metilvinílico, el éter n-butil-vinílico, el éter octadecilvinílico, el éter trietilenglicolvinilmetílico, el éter vinilisobutílico, el éter vinil-(2-etilhexílico), el éter vinilpropílico, el éter vinilisopropílico, el éter vinildocecílico, el éter vinil-ter-butílico.

Se prefieren los monómeros M2a que están seleccionados de entre los monómeros vinilaromáticos, los ésteres de ácido acrílico con alcanoles- C_2-C_{20} , en particular los alcanoles- C_2-C_{10} , tales como el acrilato de etilo, el acrilato de n-butilo, el acrilato de 2-butilo, el acrilato de isobutilo, el acrilato de ter-butilo, el acrilato de 2-etilhexilo, el acrilato de decilo, el acrilato de laurilo y el acrilato de estearilo, ésteres del ácido acrílico con cicloalcanoles- C_4-C_{10} tales como el acrilato de ciclohexilo, ésteres del ácido acrílico con fenilalcanoles- C_1-C_4 , tales como el acrilato de bencilo, el acrilato de 2-feniletilo y el acrilato de 1-feniletilo; ésteres de ácido acrílico con fenoxialcanoles- C_1-C_4 , tales como el acrilato de 2-fenoxietilo; los ésteres de ácido metacrílico con alcanoles- C_1-C_{20} , preferentemente alcanoles- C_1-C_{10} , en particular con alcanoles- C_1-C_6 , tales como el metacrilato de metilo, el metacrilato de etilo, el metacrilato de n-butilo, el metacrilato de 2-butilo, el metacrilato de isobutilo, el metacrilato de ter-butilo, el metacrilato de 2-etilhexilo, el metacrilato de decilo, el metacrilato de laurilo y el metacrilato de estearilo; los ésteres de ácido metacrílico con cicloalcanoles- C_4-C_{10} , tales como el metacrilato de ciclohexilo; ésteres de ácido metacrílico con fenilalcanoles- C_1-C_4 , tales como el metacrilato de bencilo, el metacrilato de 2-feniletilo y el metacrilato de 1-feniletilo, y los ésteres de ácido metacrílico con fenoxialcanoles- C_1-C_4 , tales como el metacrilato de 2-fenoxietilo. En una forma de realización particularmente preferida, los monómeros M2a comprenden, en por lo menos un 80% y, en particular, exclusivamente: ésteres de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con alcanoles- C_1-C_6 , tomando como referencia la cantidad total de monómeros M2a.

Los monómeros neutros monoetilénicamente insaturados con hidrosolubilidad intensificada, o que incluso son miscibles con agua, son conocidos para el entendido en la materia, por ejemplo a partir de Ullman's *Encyclopedia of Industrial Chemistry*,

"Polyacrilates", 5ª edición en CD-ROM, Wiley-VCH, Weinheim 1997. Son monómeros M2b típicos los ésteres hidroxialquílicos- C_2 - C_4 de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados, en particular del ácido acrílico y del ácido metacrílico, tales como el acrilato de 2-hidroxietilo, el acrilato de 2-hidroxipropilo, el acrilato de 3-hidroxipropilo, el acrilato de 2-hidroxibutilo, el acrilato de 4-hidroxibutilo, el metacrilato de 2-hidroxietilo, el metacrilato de 2-hidroxipropilo, el metacrilato de 3-hidroxipropilo, el metacrilato de 2-hidroxibutilo, el metacrilato de 4-hidroxibutilo, y asimismo amidas de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados, tales como la acrilamida, la metacrilamida, y asimismo acrilnitrilo y metacrilnitrilo; N-vinillactamas tales como la N-vinilpirrolidona, la N-vinilcaprolactama; N-vinilamidas de ácidos monocarboxílicos - C_1 - C_4 , tales como la N-vinilformamida, la N-vinilacetamida, monómeros monoetilénicamente insaturados que portan grupos de urea, tales como la N-vinilurea y la N-alilurea, así como derivados de la imidazolidin-2-ona, por ejemplo la N-vinil- y la N-alilimidazolidin-2-ona, la viniloxietilimidazolidin-2-ona, la N-aliloxietilimidazolidin-2-ona, la N-(2-acrilamidoetil)imidazolidin-2-ona, la N-(2-acriloxietil)imidazolidin-2-ona, la N-(2-metacrilamidoetil)imidazolidin-2-ona, la N-(2-metacriloxietil)imidazolidin-2-ona (= metacrilato de urea), la N-[2-(acriloxiacetamido)etil]imidazolidin-2-ona, la N-[2-(2-acriloxiacetamido)-etil]imidazolidin-2-ona, la N-[2-(2-metacriloxiacetamido)etil]imidazolidin-2-ona; y similares. Los monómeros M2b son preferentemente seleccionados de entre: ésteres hidroxialquílicos- C_1 - C_4 del ácido acrílico y del ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida, acrilnitrilo, N-vinillactamas, prefiriéndose particularmente los ésteres hidroxialquílicos- C_1 - C_4 del ácido acrílico y del ácido metacrílico. En particular, los monómeros M2b comprenden, en por lo menos un 80% en peso, por lo menos un éster hidroxialquílico- C_1 - C_4 , del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico, tomando como referencia la cantidad total de monómeros M2b.

Los monómeros M2 comprenden preferentemente por lo menos uno de los antedichos monómeros M2a que presente en agua, a 20° C, una solubilidad inferior a los 50 g/l y en particular por debajo de los 30 g/l. Típicamente, la proporción de monómeros M2a en los monómeros M que constituyen el copolímero CP, se halla dentro del intervalo que va de 10 a 99% en peso, con frecuencia dentro del intervalo de 20 a 99% en peso, en particular dentro del intervalo de 30 a 98% en peso y en especial dentro del intervalo de 40 a 95% en peso, tomando como referencia el peso total de los monómeros M.

En otra forma de realización preferida, los monómeros M2 están seleccionados de entre acrilato de metilo y mezclas de acrilato de metilo con los antedichos

20

monómeros M2a y/o M2b. En este supuesto, el acrilato de metilo o, en su caso, la mezcla de metacrilato de metilo con los monómeros M2b, representa típicamente el 10 al 99% en peso, en particular el 20 al 98% en peso y en especial el 40 al 95% en peso de la cantidad total de monómeros.

En una primera forma de realización preferida de la invención, el monómero M2a es el único o casi el único monómero M2 y representa por lo menos un 95% en peso y en particular por lo menos un 99% en peso de los monómeros M2.

Una configuración especial de la primera forma de realización se refiere a preparaciones en las cuales el copolímero CP, como monómero M2a, comprende por lo menos un primer monómero M2a(1) monoetilénicamente insaturado y por lo menos un monómero M2a(2) distinto del anterior. En el caso de los monómeros M2a(1) se trata de monómeros con una hidrosolubilidad a 20° C y 1013 milibares de 1 a < 50 g/l, en particular de 5 a 30 g/l. Son monómeros M2a(1) preferidos los acrilatos de alquilo-C₂-C₄ y los metacrilatos de alquilo-C₁-C₄, en particular el metacrilato de metilo, el acrilato de etilo, el metacrilato de etilo, el acrilato de n-propilo, en especial el metacrilato de metilo. Los monómeros M2a(2) son monómeros monoetilénicamente insaturados con una hidrosolubilidad a 20° C y 1013 milibares de por lo menos de 1 g/l, en particular menos de 0,5 g/l. Son monómeros M2a(2) preferidos los ésteres del ácido acrílico y del ácido metacrílico con alcanos-C₆-C₂₀, en particular alcanos-C₈-C₁₈, tales como el acrilato de n-octilo, el metacrilato de n-octilo, el acrilato de decilo, el metacrilato de decilo, el acrilato de laurilo, el metacrilato de laurilo, el acrilato de miristilo, el metacrilato de miristilo, el acrilato de cetilo, el metacrilato de cetilo, el acrilato de estearilo y el metacrilato de estearilo. La cantidad de los monómeros M2a(1), tomando como referencia la cantidad total de monómeros M, asciende por lo común de 10 a 98% en peso, en particular de 20 a 90% en peso. La cantidad de los monómeros M2a(2), tomando como referencia la cantidad total de monómeros M, asciende por lo común de 1 a 89% en peso, en particular de 5 a 60% en peso. La cantidad de los monómeros M1 asciende en esta forma de realización por lo común de 1 a 89% en peso, en particular de 5 a 60% en peso, tomando como referencia la cantidad total de monómeros M.

En una segunda forma preferida de realización de la invención, los monómeros M2 comprenden, junto al monómero M2a, por lo menos un monómero M2b, que presenta en agua, a 20° C, una solubilidad de por lo menos 50 g/l y en particular de por lo menos 80 g/l. De acuerdo con esto, los monómeros M que constituyen el copolímero CP comprenden, a más del monómero M1, tanto por lo menos uno de los

anteditos monómero M2a como por lo menos uno de los anteditos monómeros M2b, en particular por lo menos uno de los monómeros M2b a los cuales se ha llamado preferidos. Esos copolímeros son novedosos e igualmente objeto de la presente invención.

A menudo la cantidad total de monómeros M1 + M2b no será mayor del 90% en peso, en particular del 80% en peso y en especial del 70% en peso, tomando como referencia la cantidad total de monómeros M, y se halla en particular dentro del intervalo que va de 10 a 90% en peso, en particular dentro del intervalo de 20 a 60% en peso y en especial dentro del intervalo de 30 a 70% en peso, tomando como referencia la cantidad total de los monómeros M. De acuerdo con esto, los monómeros M2a representan con frecuencia por lo menos un 10% en peso, en particular por lo menos un 20% en peso y en especial por lo menos un 30% en peso, por ejemplo 10 a 90% en peso, en particular 20 a 80% en peso y en especial de 30 a 70% en peso, tomando como referencia la cantidad total de los monómeros M.

En una segunda forma de realización particularmente preferida, los monómeros M1 representan preferentemente del 1 al 80% en peso, en particular del 2 al 70% en peso y, de manera particularmente preferida, del 5 al 60% en peso; los monómeros M2a representan preferentemente del 10 al 90% en peso, en particular del 20 al 80% en peso y, de manera particularmente preferida, del 30 al 70% en peso, y los monómeros M2b, preferentemente del 5 al 89% en peso, en particular del 10 al 78% en peso y, de manera particularmente preferida, del 20 al 65% en peso, tomando como referencia la cantidad total de monómeros M. Entre éstos, se prefiere particularmente a los copolímeros CP, cuyos monómeros constituyentes M comprenden, como monómeros M1, por lo menos un monómero de la fórmula I; como monómeros M2a, por lo menos un monómero seleccionado de entre ésteres del ácido acrílico con alcanos C_2-C_{10} y ésteres del ácido metacrílico con alcanos C_1-C_{10} , y como monómeros M2b, por lo menos un monómero seleccionado de entre los ésteres hidroxialquílicos- C_2-C_4 del ácido acrílico y del ácido metacrílico.

En una tercera forma preferida de realización de la invención, los monómeros que constituyen el copolímero CP comprenden, como monómeros M2, acrilato de metilo o una mezcla de acrilato de metilo con por lo menos uno de los anteditos monómeros M2b. La proporción de monómeros M1, tomando como referencia la cantidad total de monómeros, se halla dentro de los intervalos anteriormente mencionados y asciende de ordinario de 1 a 90% en peso, en particular 2 a 80% en peso y en especial de 5 a 60% en peso. La proporción total de acrilato de metilo y,

72
72

dado el caso, de los monómeros M2b que se aplican, asciende por lo común de 10 a 99% en peso, en particular de 20 a 98% en peso y en especial de 40 a 95% en peso, tomando como referencia la cantidad total de monómeros M. En cuanto a los monómeros M2b preferidos, se aplica lo antedicho. En las mezclas de acrilato de metilo con monómeros M2b, la relación ponderal de acrilato de metilo: monómero M2b, se halla típicamente dentro del intervalo de 10:1 a 1:1, particularmente de 5:1 a 1,2:1.

Aparte de esto, los monómeros M que constituyen el copolímero pueden comprender también otros monómeros M3, distintos de los monómeros M1 y M2. La proporción de monómeros M3 en la cantidad total de monómeros M representa preferentemente no más del 40% en peso, en particular no más del 20% en peso. En una forma de realización preferida, los monómeros no comprenden monómeros M3 distintos de los monómeros M1 y M2, o bien éstos no representan más del 3% en peso, en especial no más del 1% en peso.

Entre los monómeros M3 se cuentan monómeros monoetilénicamente insaturados con por lo menos un grupo de ácido carboxílico, en particular ácidos mono- y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con 3 a 6 átomos de carbono (monómeros M3a) tales como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido vinilacético, el ácido crotónico, el ácido fumárico, el ácido maleico, el ácido itacónico y similares, y los anhídridos de los antedichos ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados, no sobrepasando la proporción de los monómeros M3a de ordinario el 20% en peso y en particular el 10% en peso, tomado como referencia la cantidad total de monómeros M.

Entre los monómeros M3 se cuentan asimismo monómeros repetidas veces monoetilénicamente insaturados (M3b). La proporción de esos monómeros M3 será usualmente no mayor del 2% en peso y en particular no mayor del 0,5% en peso, tomando como referencia la cantidad total de monómeros M. Ejemplos de ello son los ésteres vinílicos y alílicos de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados tales como el acrilato de alilo y el metacrilato de alilo; los di- y poliacrilatos de dioleno y poliolenos tales como el diacrilato de etilenglicol, el dimetilacrilato de etilenglicol, el diacrilato de butandiol, el dimetilacrilato de butandiol, el diacrilato de hexandiol, el dimetilacrilato de hexandiol, el diacrilato de trietilenglicol, trimetacrilato de trietilenglicol, el triacrilato y el trimetacrilato de tris(hidroximetil)etano, el triacrilato y el trimetacrilato de pentaeritrilo, como también los ésteres alílicos y metalílicos de ácidos carboxílicos polifuncionales, tales como el maleato de dialilo, el fumarato de dialilo, el ftalato de

73
73

dialilo. Son también monómeros M3b típicos compuestos tales como el divinilbenceno, la divinilurea, el cianurato de trialilo, la N,N'-divinil.- y la N,N'-dialilimidazolidin-2-ona, así como la metilenbisacrilamida y la metilenbismetacrilamida.

Para las preparaciones conformes a la invención se prefieren asimismo los copolímeros CP que presentan un peso molecular M_n de media numérica dentro del intervalo de 1.000 a 500.000 daltonios, con frecuencia dentro del intervalo de 1.500 a 100.000 daltonios, en particular de 2.000 a 50.000 daltonios y en especial de 5.000 a 20.000 daltonios. El peso molecular de media ponderada se halla frecuentemente dentro del intervalo de 2.000 a 1.000.000 daltonios, con frecuencia dentro del intervalo de 3.000 a 200.000 daltonios, en particular 4.000 a 100.000 daltonios y en especial de 10.000 a 50.000 daltonios. La relación M_w/M_n se halla a menudo dentro del intervalo de 1,1:1 a 10:1, en particular dentro del intervalo de 1,2:1 a 5:1. Las masas molares M_w y M_n así como la desigualdad de los polímeros son determinadas por cromatografía de exclusión de magnitudes (= cromatografía de permeación por gel, o, sintéticamente GPC). Como material de calibración pueden emplearse tasas de calibración de metacrilato de polimetilo (PMMA).

Por lo común, el copolímero contenido en las preparaciones conformes a la invención presentará una temperatura de transición vítrea T_g que se halle dentro del intervalo de -80 a 160°C y con frecuencia dentro del intervalo de -40°C a $+100^\circ\text{C}$. Por temperatura de transición vítrea T_g se entiende aquí la "midpoint temperature" (temperatura de punto medio) determinada por termoanálisis diferencial conforme a ASTM D 3418-82 (cfr. *Ullman'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 conexión con esto, resulta ser de ayuda evaluar la temperatura de transición vítrea T_g del copolímero CP con el auxilio de la ecuación de Fox (T.G. Fox, *Bull. Am. Phys.- Soc.* (Ser. OO) 1, 123 [1956] y *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, Weinheim (1980), pp. 17-18) echando mano de la temperatura de transición vítrea de los homopolímeros que presentan en cada caso los monómeros M que constituyen el polímero. Estos monómeros son conocidos, por ejemplo, de *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH, Weinheim, Vol. A 21 (1992), pág. 169 o de J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 3ª edición, J. Wiley, New York 1989.

Los copolímeros CP contenidos en las preparaciones son conocidos en parte a partir de la PCT/EP 04/011797 o pueden ser producidos según métodos usuales mediante polimerización por radicales de los monómeros M. La polimerización puede

llevarse a cabo mediante polimerización libre por radicales o mediante procedimiento de polimerización controlada por radicales. La polimerización puede llevarse a cabo aplicando uno o más iniciadores como polimerización en solución, como polimerización en emulsión, como polimerización en suspensión o como polimerización en precipitación o también en sustancia. La polimerización puede llevarse a cabo como reacción química por cargas, con modo de conducción continua o semicontinua.

Los tiempos de reacción se hallan usualmente dentro del intervalo entre 1 y 12 horas. El intervalo de temperaturas dentro de cual se pueden llevar a cabo las reacciones, abarca por lo común de 20 a 200° C, preferentemente de 40 a 120° C. La presión de la polimerización es de importancia secundaria y puede hallarse dentro del intervalo de presión normal o leve depresión, por ejemplo > 800 milibares o con sobrepresión, por ejemplo hasta 10 bares, pudiendo aplicarse igualmente presiones más altas o más bajas.

Como iniciadores de la polimerización por radicales se aplican sustancias usuales que generan radicales. Se prefieren los iniciadores tomados del grupo de los compuestos azoicos, de los compuestos de peróxidos o de los compuestos de hidroperóxidos. Como ejemplos mencionaremos el peróxido de acetilo, el peróxido de benzoilo, el peróxido de lauroilo, el peroxi-isobutirato de ter-butilo, el peróxido de caproilo, el hidroperóxido de cumeno, el 2,2'-azobis-isobutironitrilo, el 2,2'-azobis (2-metil-butironitrilo), la 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxietil)propionamida], el 1,1'-azobis(1-ciclo-hexanocarbonitrilo), el 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), la 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiroamidina). Es particularmente preferido el azobisisobutironitrilo (AIBN). Habitualmente, se aplica el iniciador en una cantidad de 0,02 a 5% en peso y particularmente de 0,05 a 3% en peso, tomando como referencia la cantidad de monómeros M. La cantidad óptima de iniciador depende, por naturaleza, del sistema de iniciador que se aplique y puede ser determinada por el experto mediante experimentos de rutina. El iniciador puede ser colocado primero, en parte o totalmente, en el recipiente de reacción. Preferentemente, la cantidad principal del iniciador, en particular por lo menos un 80% por ejemplo 80 a 100%, es colocada en el reactor por polimerización en el curso de la polimerización misma.

Va de suyo que el peso molecular de los copolímeros CP puede ajustarse mediante la adición de reguladores en cantidad moderada, por ejemplo 0,01 a 5%, tomando como referencia los monómeros polimerizantes M. Como reguladores entran en cuenta en particular los tiocompuestos, por ejemplo los alcoholes mercapto tales

78
73

como el alcohol mercapto, los ácidos carboxílicos mercapto, tales como el ácido tioglicólico, el ácido mercaptopropiónico, los mercaptanos alquílicos, tales como el mecaptano dodecílico, como asimismo alcoholes alílicos y aldehidos.

En particular, la preparación de los copolímeros CP se lleva a cabo por polimerización en solución por radicales en un disolvente. Ejemplos de disolventes son el agua, alcoholes tales como el metanol, el etanol, el n-propanol y el isopropanol, los disolventes dipolar-apríóticos, por ejemplo las N-alquillactamas tales como la N-metilpirrolidona (NMP), la N-etilpirrolidona, y también el dimetilsulfóxido (DMSO), las N,N-dialquilamidas de ácidos carboxílicos alifáticos, tales como la N,N-dimetilformamida (DMF), la N,N-dimetolacetamida, como también hidrocarburos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos, que pueden estar halogenados como el hexano, el clorobenceno, el tolueno o el benceno. Son disolventes preferidos el isopropanol, el metanol, el tolueno, la DMF, la NMP, la DMSO y el hexano, siendo particularmente preferida la DMF.

Las preparaciones conformes a la invención pueden formularse en forma sólida o en forma líquida. Según la configuración, las preparaciones conformes a la invención pueden contener además coadyuvantes y/o portadores, tales como son usuales en los agentes fitoprotectores o en los agentes destinados a la protección de materiales. Entre los coadyuvantes se cuentan en particular sustancias superficieactivas convencionales y otros aditivos y portadores usuales en la protección de plantas y de materiales, los cuales pueden ser sólidos o líquidos. Entre las sustancias superficieactivas se cuentan en particular los tensioactivos, en particular aquellos que tienen propiedades propias de agentes humectantes. Entre los coadyuvantes restantes (aditivos) se cuentan en particular los espesantes, los antiespumantes, los conservantes, los anticongelantes, los estabilizantes, los antiapelmazantes o, en su caso, los coadyuvantes de la capacidad de correr y los tampones.

Son sustancias superficieactivas convencionales en principio utilizables, los tensioactivos aniónicos, no iónicos y anfóteros, incluyendo los tensioactivos poliméricos, no debiendo el peso molecular de los tensioactivos sobrepasar típicamente un valor de 2000 daltonios y, en particular, de 1000 daltonios (media numérica).

Entre los tensioactivos aniónicos se hallan, por ejemplo, los carboxilatos, en particular las sales alcalinas, alcalinotérreas y amónicas de ácidos grasos, por ejemplo estearato de potasio, que usualmente se llaman también jabones; acilglutamatos; sarcosinatos, por ejemplo lauroilsarcosinato sódico; tauratos; metilcelulosas;

76
76

alquifosfatos, en particular ésteres alquílicos de ácido mono- y difosfórico; sulfatos, en particular sulfatos de alquilo y sulfatos de éter alquílico; sulfonatos, otros alquil- y alquilarilsulfonatos, en particular sales alcalinas, alcalinotérreas y amónicas de ácidos arilsulfónicos así como ácidos arilsulfónicos alquilsustituidos, ácidos alquilbencenosulfónicos, como por ejemplo el ácido ligninsulfónico y el ácido fenolsulfónico, los ácidos naftaleno- y dibutilnaftalenosulfónico, o sulfonatos de dodecilbenceno, sulfonatos de alquilnaftaleno, ésteres-sulfonatos de alquilmetilo, productos de condensación de naftaleno sulfonado y derivados de éste con formaldehído, productos de condensación de ácidos naftalenosulfónicos, ácidos fenólicos y/o fenolsulfónicos con formaldehído o con formaldehilo y urea, ésteres-sulfonatos de ácido mono- y dialquilsuccínico; así como hidrolizados proteicos y lejías residuales de lignin-sulfito. Es conveniente usar los ácidos sulfónicos antedichos en forma de sus sales neutras o, dado el caso, básicas.

Entre los tensioactivos no iónicos se hallan, por ejemplo:

- alcoxilatos de alcoholes grasos y alcoxilatos de oxoalcoholes, en particular etoxilatos y propoxilatos con grados de alcoxilación de usualmente 2 a 100 y en particular de 3 a 50, por ejemplo alcoxilatos de alcanoles-C₈-C₃₀ o alc(adi)enoles, por ejemplo de alcohol iso-tridecílico, alcohol laurílico, alcohol oleílico o alcohol estearílico así como éteres alquílicos-C₁-C₄ o ésteres alquílicos-C₁-C₄, por ejemplo los acetatos de éstos;
- grasas y/o aceites animales y/o vegetales alcoxilados, por ejemplo etoxilatos de aceite de maíz, etoxilatos de aceite de ricino, etoxilatos de grasa desebo;
- ésteres de glicerina, tales como el monoestearato de glicerina;
- alcoxilatos de alquilfenol, como por ejemplo isooctil-, octil- o nonil-fenol etoxilados, éter polioxietilénico de tributil fenol;
- alcoxilatos de aminas grasas, alcoxilatos de amida de ácido graso y de dietanolamida de ácido graso, en particular los etoxilatos de éstos;
- tensioactivos de azúcares, ésteres de sorbitano, como por ejemplo los ésteres de ácidos grasos con sorbitano (monooleato de sorbitano, triestearato de sorbitano), ésteres de ácido graso con polioxi-etilensorbitano, alquilpoliglicósidos, N-alquilgluconamidas;
- alquilmetilsulfóxidos;
- alquildimetilfosfinóxidos, como por ejemplo el tetradecildimetilfosfinóxido.

Entre los tensioactivos anfóteros figuran por ejemplo sulfobetainas,

77
77

carboxibetainas y alquildimetilaminóxidos, por ejemplo el tetradecildimetilaminóxido.

Otros tensioactivos, que aquí se mencionarán a guisa de ejemplo, son los tensioactivos perfluorados, los tensioactivos siliconados, los fosfolípidos, como por ejemplo la lecitina o lecitinas químicamente modificadas, los tensioactivos de aminoácidos, por ejemplo el N-lauroilglutamato.

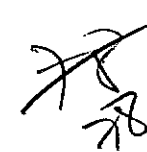
En cuanto no se lo especifique, las cadenas alquílicas de los tensioactivos enunciados *supra* son restos lineales o ramificados con comúnmente 6 a 30 y en particular 8 a 20 átomos de carbono.

En una de las formas de realización, las preparaciones acuosas conformes a la invención contienen no más de 10% en peso, preferentemente no más de 5% en peso, y en particular no más de 3% en peso, por ejemplo 0,01 a 5% en peso, o 0,1 a 3% en peso en sustancias superficieactivas convencionales, tomándose en cada caso como referencia la cantidad total de principio activo y de copolímero CP.

Según la aplicación que se le dé, sin embargo, puede resultar conveniente formular las preparaciones de principios activos conformes a la invención con sustancias superficieactivas. En tales casos, la proporción de sustancia superficieactiva convencional se halla frecuentemente dentro del intervalo de 0,1 a 60% en peso, en particular dentro del intervalo de 0,5 a 50% en peso, tomando como referencia la cantidad total de principio activo y copolímero CP, o, en su caso, dentro del intervalo de 0,1 a 60% en peso, en particular dentro del intervalo de 0,5 a 50% en peso y en especial dentro del intervalo de 0,5 a 30% en peso, tomando como referencia la cantidad total de la preparación formulada.

Aun cuando una de las ventajas de las preparaciones conformes a la invención es su escaso contenido de sustancias orgánicas volátiles, podrá ser deseable, en algunas aplicaciones, mezclar las preparaciones conformes a la invención con disolventes orgánicos, aceites y grasas, preferentemente aquellos disolventes o aceites y grasas que son compatibles con el medioambiente o biocompatibles, por ejemplo los disolventes antedichos miscibles con agua o disolventes, aceites o grasas que no son miscibles con agua o lo son sólo en grado limitado. Entre estos se cuentan, por ejemplo:

- parafinas líquidas, hidrocarburos aromáticos y mezclas de hidrocarburos aromáticos, por ejemplo xilenos, Solvesso 100, 150 ó 200, y similares;
- fenoles y alquilfenoles, por ejemplo: fenol, hidroquinona, nonilfenol, etc.;
- cetonas con más de 4 átomos de carbono, tales como la ciclohexanona, la isoforona, la isoferona, la acetofenona, la acetonaftona;

- 
- alcoholes con más de 4 átomos de carbono, tales como el alcohol acetilado de lanolina, el alcohol cetílico, el 1-decanol, el 1-heptanol, el 1-hexanol, el isooctadecanol, el alcohol isopropílico, el alcohol oleílico, el alcohol bencílico;
 - ésteres de ácido carboxílico, por ejemplo ésteres alquílicos de ácido adípico, como el éster bis(2-etilhexílico) de ácido adípico, el éster dialquílico de ácido ftálico tal como el éster bis(2-etilhexílico) de ácido ftálico, el éster alquílico de ácido acético (también grupos alquílicos ramificados) tales como el acetato de etilo y el éster etílico de ácido acetilacético, estearatos tales como el estearato de butilo, el monoestearato de glicerina, citratos tales como el citrato acetiltributílico, y asimismo el octanoato cetílico, el oleato metílico, el p-hidroxibenzoato de metilo, tetradecanoato de metilo, p-hidroxibenzoato de propilo, benzoato de metilo, ésteres de ácido láctico tales como el lactato de isopropilo, el lactato de butilo y el lactato de 2-etilhexilo;
 - aceites vegetales tales como el aceite de palma, el aceite de colza, el aceite de ricino y derivados de éstos, como por ejemplo oxidados, el aceite de coco, el extracto de hígado (de bacalao), el aceite de germen de maíz, el aceite de poroto de soya, el aceite de semilla de lino, el aceite de oliva, el aceite de maní, el aceite de cártamo, el aceite de semilla de sésamo, el aceite de pomelo, el aceite de albahaca, el aceite de damasco, el aceite de jengibre, el aceite de geranio, el aceite de naranja, el aceite de romero, el aceite de macadamia, el aceite de cebolla, el aceite de mandarina, el aceite de pino, el aceite de girasol;
 - aceites vegetales hidrogenados, tales como el aceite de palma hidrogenado, el aceite de colza hidrogenado, el aceite de soya hidrogenado;
 - aceites animales tales como el aceite de lardo porcino, aceites de pescado;
 - dialquilamidas de ácidos grasos de cadena mediana a larga, por ejemplo halcomidas, como también
 - ésteres de aceites vegetales tales como el éster metílico de aceite de colza.

Son espesantes apropiados los compuestos que le confieren a preparaciones acuosas un comportamiento reológico pseudoplástico, es decir viscosidad alta en estado de reposo y viscosidad baja en movimiento. Aquí cabe mencionar por ejemplo los polisacáridos tales como el xantano (Kelzan® de la firma Kelco; Rhodopol® 23 de Rhône Poulenc; o bien Veegum® de la firma R. T. Vanderbilt), así como minerales inorgánicos en capas, tales como el Attaclay® (firma Engelhardt), siendo de uso preferido el xantano.

Como agentes antiespumantes apropiados para las dispersiones conformes a

79
79

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

Pueden añadirse bactericidas al efecto de estabilizar las preparaciones conformes a la invención contra la infestación por microorganismos. Aquí se trata típicamente de compuestos de siothiazolona, por ejemplo 1,2-bencisotiazolin-3-ona, 5-cloro-2-metilisotiazol-3-ona, 2-metilisotiazol-3-ona o 2-octilisotiazol-3-ona, las cuales pueden obtenerse bajo las denominaciones comerciales Proxel® de la firma Arch Chemical Inc., Acticide® RS de la firma Thor Chemie y Kathon® MK de la firma Rohm & Haas.

Son anticongelantes apropiados los polioles orgánicos, por ejemplo el etilenglicol, el propilenglicol o la glicerina. Éstos se aplican en formulaciones acuosas, habitualmente en cantidades no mayores del 20% en peso, por ejemplo 1 a 20% en peso y en particular 2 a 10% en peso, tomando como referencia el peso total de la preparación acuosa del principio activo.

Dado el caso, las preparaciones de principio activo conformes a la invención pueden contener 1 a 5% en peso, tomando como referencia la cantidad total de la preparación elaborada, tampones al efecto de la regulación del valor pH de la preparación, o bien de la forma de aplicación diluida, rigiéndose la cantidad y el tipo del tampón aplicado por las propiedades químicas y la cantidad de los principios activos y del polímero CP. Ejemplos de tampones son las sales alcalinas de ácidos inorgánicos y orgánicos débiles, tales 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.

Ejemplos de coadyuvantes de la capacidad de correr son en particular el ácido silícico, en especial el ácido silícico pirógeno y el ácido silícico precipitado, así como el carbonato de calcio y el estearato de magnesio. La cantidad de coadyuvantes de la capacidad de correr, en cuanto los haya, es típicamente de 5% en peso, en particular hasta 2% en peso, por ejemplo 0,1 a 5% en peso o bien 0,2 a 2% en peso, tomando como referencia el peso total de la composición.

Como portadores entran en cuenta, en principio, todas las sustancias líquidas y sólidas que se aplican habitualmente en formulaciones destinadas a la fitoprotección y a la protección de materiales, en particular en formulaciones de fungicidas y que son, típicamente, inertes en el orden químico. Los portadores líquidos son en particular el agua así como mezclas de agua con disolventes orgánicos miscibles con agua. Son

80
80

portadores sólidos, por ejemplo los silicatos y aluminosilicatos, incluyendo el bolus, el loess, arcillas y óxidos de aluminio, por ejemplo los filosilicatos y tectosilicatos tales como la montmorillonita, la hectorita, la saponita, la beidellita, la sauconita, la bentonita, el talco, el caolín, la atapulgita, y asimismo silicatos y ácidos silícicos amorfos tales como los geles de sílice, la diatomita, por ejemplo en forma de tierra de diatomeas, el ácido silícico precipitado, los silicatos y aluminosilicatos sintéticos tales como las zeolitas, y asimismo, la piedra caliza, la cal, la creta, la dolomita, el sulfato de calcio y el sulfato de magnesio, el óxido de magnesio, materias sintéticas molidas, fertilizantes, como por ejemplo el sulfato de amonio, el fosfato de amonio, el nitrato de amonio, las ureas y los productos vegetales, tales como las harinas de cereales, la harina de corteza de árbol, la harina de madera y la harina de cáscara de nuez, el polvo de celulosa y otros portadores sólidos. Los portadores sólidos son preferentemente solubles o dispersables en agua.

Otra realización preferida de la invención, se refiere a preparaciones en forma sólida. La cantidad total de principio activo (principio activo 1 + principio activo 2) normalmente se halla en el intervalo de 5 a 90% en peso, en particular, de 10 a 70% en peso, y especialmente, de 15 a 60% en peso, respecto al peso total de la preparación. La proporción del copolímero CP usualmente asciende a 5 hasta 95% en peso, en particular, de 10 a 90% en peso y especialmente, de 20 a 85% en peso, respecto al peso total de la preparación. La proporción de coadyuvantes y portadores sólidos puede representar hasta el 90% en peso, en particular, hasta el 80% en peso, y especialmente, hasta el 65% en peso de la preparación sólida conforme a la invención. Se sobreentiende, que en las formulaciones sólidas, la proporción de componentes líquidos, distintos de los principios activos 1 y 2, en particular, de componentes líquidos de disolventes, normalmente no representan más del 20% en peso de la formulación, en particular, no más del 10% en peso y especialmente, no más del 1% en peso.

Las preparaciones sólidas pueden hallarse en diferentes formas macroscópicas. Como ejemplos de formas macroscópicas, son de mencionar polvos, como los que, por ejemplo, se obtienen por secado por pulverización o por liofilización de formulaciones líquidas, material molido, granulados, aglomerados, o también película. Se prefieren polvos.

Una primera realización de preparaciones sólidas son aquellas que esencialmente no contienen portador sólido y que esencialmente, es decir, en por lo menos el 95% y, en particular, en por lo menos el 99% están constituidas por los

81
81

principios activos 1 y 2, el copolímero CP, así como, dado el caso, coadyuvantes sólidos, preferentemente hidrosolubles. En estas formulaciones la cantidad total de principio activo (principio activo 1 + principio activo 2) normalmente se encuentra en el intervalo de 5 a 90% en peso, en particular, de 10 a 70% en peso y especialmente, de 15 a 60% en peso, respecto al peso total de la preparación. La proporción del copolímero CP usualmente asciende a 5 hasta 95% en peso, en particular, a 10 hasta 90% en peso y especialmente, a 20 hasta 85% en peso, respecto al peso total de la preparación sólida exenta de portador. La proporción de los coadyuvantes puede representar hasta el 60% en peso, en particular, hasta el 80% en peso y especialmente, hasta el 65% en peso, de la preparación sólida conforme a la invención. Si las preparaciones sólidas se encuentran en forma de polvo, pueden presentar un coadyuvante de la capacidad de correr, en las cantidades nombradas anteriormente. La proporción de portadores sólidos inertes preferentemente asciende a no más del 5% en peso, en particular, a no más del 1% en peso.

Una segunda realización de preparaciones sólidas, son aquellas que, además de los principios activos 1 y 2, del polímero CP, así como, dado el caso, de los coadyuvantes sólidos, preferentemente, hidrosolubles, presentan por lo menos un portador sólido. En estas formulaciones, la cantidad total de principio activo (principio activo 1 + principio activo 2) normalmente se halla en el intervalo de 5 a 80% en peso, en particular, de 10 a 60% en peso, y especialmente, de 15 a 50% en peso, respecto al peso total de la preparación. La proporción de copolímero CP usualmente asciende a 5 hasta 85% en peso, en particular, a 10 hasta 70% en peso y especialmente, a 20 hasta 65% en peso, respecto al peso total de la preparación sólida exenta de portador. La proporción de material portador típicamente asciende a 10 hasta 90% en peso, a 20 hasta 80% en peso y, en particular, a 30 hasta 65% en peso, respecto al peso total de la composición. La proporción de coadyuvantes puede representar hasta el 80% en peso, en particular, hasta el 70% en peso, y especialmente, hasta el 55% en peso de la preparación sólida conforme a la invención. Si las preparaciones sólidas se hallan en forma de polvo, pueden presentar un coadyuvante de la capacidad de correr, en las cantidades nombradas anteriormente. Materiales portadores preferidos son: silicatos, por ejemplo, filosilicatos, incluyendo arcillas, como montmorillonita, hectorita, saponita, beidelita, sauconita, bentonita, talco, además, silicatos y ácidos silícicos amorfos, como geles de sílice, kieselgur, por ejemplo, en la forma de tierra de diatomeas, ácido silícico precipitado, silicatos artificiales, como zeolitas.

En otra realización, en el caso de la preparación, se trata de una preparación

líquida o, en particular, de una preparación acuosa. Además de los componentes principio activo 1, principio activo 2 y copolímero CP, tales preparaciones contienen un portador líquido, en particular, agua o una mezcla de agua con un disolvente orgánico miscible con agua, no superando la proporción de disolventes orgánicos preferentemente el 20% en peso, respecto al peso total de la composición.

Ejemplos de disolventes orgánicos miscibles con agua son: cetonas C_3-C_4 , como acetona y metiletilcetona, éteres cíclicos, como dioxano y tetrahidrofurano, alcanoles C_1-C_4 , como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, terbutanol, polioles y sus éteres mono- y di-metílicos, como glicol, propanodiol, éter monometílico de etilenglicol, dietilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter dimetílico de dietilenglicol, glicerina, además, nitrilos C_2-C_3 , como acetonitrilo y propionitrilo, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, formamida, acetamida, dimetilacetamida, butirólactona, 2-pirrolidona y N-metipirrolidona.

En los concentrados líquidos, en particular, acuosos (formulaciones líquidas) la cantidad total de principio activo (principio activo 1 + principio activo 2) normalmente se halla en el intervalo de 1 a 50% en peso, en particular, de 5 a 40% en peso, y especialmente, de 7 a 35% en peso, respecto al peso total de la preparación. La cantidad de copolímero CP usualmente asciende a 3 hasta 50% en peso, en particular, a 5 hasta 45% en peso, y especialmente, a 10 hasta 40% en peso, respecto al peso total de la preparación. La proporción de coadyuvantes puede representar hasta el 30% en peso, en particular, hasta el 20% en peso, y especialmente, hasta el 10% en peso de la preparación líquida conforme a la invención. Coadyuvantes típicos para preparaciones líquidas son, por ejemplo, espesantes, antiespumantes, conservantes, anticongelantes, biocidas, agentes para ajustar el valor de pH, y sustancias superficieactivas. El contenido de sustancia sólida típicamente se halla en el intervalo de 5 a 70% en peso, en particular, de 10 a 60% en peso, y especialmente, de 20 a 55% en peso. La proporción de componentes volátiles no miscibles con agua convenientemente, asciende a no más del 5% en peso, en particular, a no más del 1% en peso, respecto al peso total de la formulación líquida acuosa.

En las preparaciones acuosas, los principios activos 1 y 2 y el copolímero CP se hallan en la fase acuosa, en forma finamente distribuida. El tamaño medio de partículas, determinado mediante dispersión de luz, en los concentrados, típicamente se halla por debajo de 1 μm , en particular, por debajo de los 500 nm, y especialmente, por debajo de los 300 nm.

Por fase acuosa, se entiende agua pura o agua que contiene aditivos disueltos,

por ejemplo, un sistema regulador del pH o sales u otros aditivos como, por ejemplo, disolventes miscibles con agua. El valor de pH de la fase acuosa, en general, se halla en el intervalo de 2 a 13, preferentemente, de 3 a 12, muy preferentemente, de 4 a 10.

Típicamente, las formulaciones acuosas contienen por lo menos uno de los anticongelantes indicados anteriormente, dado el caso, uno o varios de los biocidas indicados anteriormente, dado el caso, uno o varios de los espesantes indicados anteriormente, dado el caso, uno o varios de los agentes para ajustar el valor de pH (tampones), indicados anteriormente, dado el caso, uno o varios antiespumantes indicados anteriormente y, dado el caso, una o varias sustancias superficieactivas indicadas anteriormente.

La invención además se refiere a un procedimiento para la preparación de las preparaciones aquí descritas, que en lo sucesivo también se denominará procedimiento 1. Este procedimiento típicamente comprende el mezclado íntimo de los componentes contenidos en las preparaciones conforme a la invención, mediante procedimientos usuales.

En una realización preferida, se logra un mezclado íntimo mediante un procedimiento que comprende

- i) el proporcionamiento de una solución del principio activo 1, del copolímero CP y de otro principio activo 2, que es por lo menos uno, en un disolvente orgánico y, a continuación,
- ii) la eliminación en alto grado o completa del disolvente orgánico.

Si por la manera de su fabricación, el copolímero CP ya se halla en un disolvente orgánico, preferentemente, se recurre a esta solución para mezclar con el principio activo o con la solución de principio activo.

En un primer paso de procedimiento 1, se prepara una solución del copolímero y el otro principio activo, que es por lo menos uno, en un disolvente orgánico apropiado. Para esto, normalmente se procederá mezclando en un disolvente orgánico una primera solución del copolímero CP en un primer disolvente orgánico, con una o dos soluciones separadas de los principios activos 1 y 2, pudiendo contener ya las soluciones otros coadyuvantes y aditivos. También pueden añadirse los coadyuvantes y aditivos en un momento posterior. Los disolventes usados para la preparación de las soluciones pueden ser iguales o diferentes, eligiéndose típicamente disolventes que sean miscibles unos con otros. Puede prescindirse de la preparación de una solución del copolímero CP, cuando se lleva a cabo la síntesis del copolímero CP en un disolvente que sea apropiado para su uso en el procedimiento para la preparación de

21
84

la formulación conforme a la invención.

Ejemplos de disolventes orgánicos apropiados para este fin, son alcoholes alquílicos C_1-C_6 , como metanol, etanol, propanol, isopropanol, 1-butanol, 2-butanol, ter-butanol, ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos C_1-C_4 con alcanos C_1-C_4 , como acetato de etilo, acetato de butilo, cetonas, preferentemente, con 3 a 6 átomos de C, como acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona, metilisobutilcetona, acetales, éteres dialquílicos C_1-C_4 , como éter dietílico, éter metilterbutílico, éteres cíclicos como tetrahidrofurano, ácidos carboxílicos alifáticos C_1-C_4 , como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, amidas de ácidos carboxílicos C_1-C_4 N-sustituidas o N,N-disustituidas, como acetamida, dimetilformamida (DMF) y dimetilpropionamida, lactamas como N-metilpirrolidona, lactonas como, por ejemplo, butirolactona, hidrocarburos clorados alifáticos y aromáticos, como cloruro de metileno, cloroformo, 1,2-dicloroetano o clorobenceno, así como mezclas de los disolventes citados. Metanol, etanol, isopropanol, dimetilformamida, N-metilpirrolidona, cloruro de metileno, cloroformo, 1,2-dicloroetano, clorobenceno, acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona, metilisobutilcetona, tetrahidrofurano, así como mezclas de estos disolventes, son disolventes orgánicos preferidos. Metanol, etanol, isopropanol, dimetilformamida y tetrahidrofurano y sus mezclas, son disolventes especialmente preferidos.

En un segundo paso, mediante procedimientos apropiados, de manera usual, se elimina(n) el (los) disolvente(s) en altísimo grado. Procedimientos usuales para eliminar disolventes son, por ejemplo, secado por pulverización, evaporación a presión reducida, liofilización, evaporación a presión atmosférica, dado el caso, a temperatura elevada. Además, a los procedimientos apropiados para el secado pertenecen la liofilización o el secado en un secador de lecho fluido. De esta manera, se obtienen las formulaciones de principio activo conforme a la invención, en forma sólida.

De esta manera, normalmente, se obtiene una composición sólida, viscosa o en forma de gel. Si después de eliminar el disolvente se obtiene una sustancia sólida, dependiendo de las condiciones de secado, de manera en sí conocida, pueden prepararse polvos de partículas finas o granulados de partículas gruesas, que pueden disolverse o dispersarse fácilmente en agua, sin que se produzca un agrandamiento digno de mencionarse de las partículas. También puede prepararse una sustancia sólida de partículas gruesas y moler ésta hasta obtener el tamaño de partículas deseado.

Para la preparación de una formulación sólida que contiene un portador, se

45
25

puede proceder

- i) proporcionando una, o varias soluciones separadas, del principio activo 1, del copolímero CP, del otro principio activo 2, que es por lo menos uno, y, dado el caso, de los coadyuvantes, en uno o varios distintos disolventes orgánicos,
- ii) mezclando estas soluciones con el portador o se aplican sobre el portador y
- iii) eliminado el (los) disolvente(s) orgánico(s) en alto grado o completamente.

Este procedimiento, que en lo sucesivo también se denominará el procedimiento 2, es especialmente apropiado cuando sin el uso de un portador se obtiene un producto viscoso o en forma de gel.

Convenientemente, en el procedimiento 2 se aplicará(n) la(s) solución(es) en el portador mediante un procedimiento de pulverización, por ejemplo, por un procedimiento de granulación mediante pulverización, evaporando al mismo tiempo el (los) disolvente(s). De esta manera, también pueden aplicarse los coadyuvantes en el portador, o añadirlos en un momento posterior.

En cuanto a las soluciones de los principios activos 1 y 2, del copolímero CP y de los coadyuvantes, en principio vale análogamente lo antedicho para el procedimiento 1.

La elaboración de preparaciones acuosas conforme a la invención, típicamente comprende la inclusión en el procesamiento de los principios activos 1 y 2, del copolímero CP y de eventuales coadyuvantes, en un medio acuoso de dispersión. El procedimiento puede comprender, por ejemplo, los siguientes pasos:

- i) proporcionar una solución que contiene los principios activos 1 y 2, el copolímero CP y, dado el caso, una parte o la cantidad total de los coadyuvantes, en un disolvente orgánico preferentemente miscible con agua, una masa fundida de los componentes antedichos, o un polvo a partir de los componentes antedichos,
- ii) incluir en el procesamiento de la solución, de la masa fundida, o del polvo en un medio acuoso de dispersión, y
- iii) eliminar en gran medida o completamente el disolvente orgánico, de haberlo.

Para la elaboración de las preparaciones acuosas conforme a la invención, se dispersará a elección la solución o la masa fundida o el polvo, obtenidos en el paso i), en agua, o en un medio acuoso. Por medio acuoso, se entiende agua, una solución acuosa de sustancias superficieactivas, así como mezclas de agua y disolventes orgánicos que sean miscibles con agua, representando típicamente la proporción de tales disolventes no más del 20% en volumen, respecto a la cantidad total de agua y

86
36

disolvente.

La dispersión usualmente se efectúa por el uso de fuerzas de cizallamiento, por ejemplo, por sacudimiento de alta frecuencia y alta amplitud, o por agitación de alta frecuencia, turbinación, o por el uso de una cámara de mezclado. La dispersión puede efectuarse de manera continua o discontinua. Se prefiere dispersar de manera continua. La dispersión, dado el caso, puede efectuarse usando temperatura y/o presión elevadas.

Preferentemente, el disolvente orgánico usado para la preparación de la solución es miscible con agua. Miscible con agua, en este contexto significa que los disolventes orgánicos son miscibles con agua en condiciones de mezclado, sin separación de fases, por lo menos en el 10% en peso, preferentemente, en el 15% en peso y muy preferentemente, en el 20% en peso. Ejemplos de disolventes orgánicos miscibles con agua son los éteres citados anteriormente, en particular, los cíclicos, como tetrahidrofurano.

Si se ha dispersado en agua una solución de los principios activos 1 y 2 y del copolímero CP, se eliminará el disolvente orgánico en alto grado o completamente. Esto típicamente se efectúa por destilación, reemplazándose usualmente sucesivamente el agua eliminada por destilación.

En otro procedimiento, igualmente preferido, la elaboración de preparaciones acuosas conformes a la invención comprende los pasos siguientes:

- i) Proporcionar una solución acuosa que contiene el copolímero CP;
- ii) Proporcionar una o dos soluciones separadas que contienen el principio activo 1 y el principio activo 2, que es por lo menos uno, en uno o más disolventes orgánicos que son miscibles con agua;
- iii) Mezclar la solución acuosa del copolímero CP con la(s) solución(es) de los principios activos 1 y 2, y
- iv) Eliminar en gran medida o por completo el o los disolventes orgánicos.

En un primer paso, el copolímero CP y, dado el caso, otros aditivos son disueltos en un sistema de disolventes acuosos. Si por las condiciones que impone la elaboración, se obtiene ya una solución acuosa del copolímero, se echa mano preferentemente de esa solución acuosa al efecto de mezclarla con la solución del principio activo. Siguiéndose el procedimiento, el principio activo 1 y el principio activo 2 son disueltos en un disolvente miscible con agua, dado el caso añadiendo otros coadyuvantes. La solución acuosa del copolímero CP es mezclada entonces con la solución de epoxiconazol y el principio activo 2.

Es conveniente efectuar la mezcla aplicando energía, como por ejemplo fuerzas de cizalla, sacudiendo con mucha frecuencia y con mucha amplitud o agitando con mucha frecuencia, turbinando o empleando una cámara mezcladora. La mezcladura puede llevarse a cabo de manera continua o discontinua. Se prefiere la mezcladura continua. La dispersión que así se logra puede ser liberada de los disolventes de manera usual, tal como se lo explica *supra*.

Las preparaciones conformes a la invención se destacan, por un lado, porque al diluirlas con agua garantizan una distribución en partículas extremadamente finas de la fase dispersada del principio activo, hallándose el tamaño medio de las partículas de la fase dispersada del principio activo dentro de los intervalos antedichos. Las preparaciones de principios activos conformes a la invención no pierden esas cualidades tampoco en caso de almacenamiento prolongado y/o almacenamiento a temperatura elevada. No es necesaria a tal efecto usar otros compuestos superficieactivos. De la misma manera, las preparaciones conformes a la invención pueden formularse con bajo contenido de disolventes (contenido en disolventes < 5% en peso) o exentas de disolventes (contenido en disolventes < 1 % n peso, en particular < 0,5% en peso). Las preparaciones pueden almacenarse, sin que se separen las mezclas, por un tiempo prolongado de varios meses también a temperaturas elevadas y/o a temperaturas fuertemente cambiantes. Tampoco se producen fenómenos de cristalización, tal como pueden presentarse algunas veces en formulaciones de algunos fungicidas conazólicos y en particular en formulaciones del epoxiconazol.

Las preparaciones conformes a la invención se prestan de manera especial para combatir hongos fitopatógenos y, en esta acción, son de igual fuerza que las formulaciones usuales del principio activo 1 y del principio activo 2, y con frecuencia superiores a éstas. Las preparaciones conformes a la invención se destacan por una sobresaliente eficacia contra un amplio espectro de hongos fitopatógenos, en particular los de la clase de los ascomicetos, deuteromicetos y basidiomicetos.

Tienen particular importancia en la lucha contra gran número de hongos que afectan diversos cultivos tales como el trigo, el centeno, la cebada, la avena, el arroz, el maíz, el césped, las bananas, el algodón, la soya, el café, la caña de azúcar, el vino, las plantas frutales y de adorno y hortalizas tales como los pepinos, los porotos, los tomates, las papas y las cucurbitáceas, así como a las semillas de esas plantas.

Se prestan especialmente para combatir las siguientes enfermedades de plantas:

28

- especies de *Alternaria*, que afectan las hortalizas y las frutas;
- especies de *Bipolaris* y de *Dreschlera*, que afectan los cereales, el arroz y el césped;
- *Blumeria graminis* (mildíu auténtico), que afecta los cereales;
- *Botrytis cinerea* (podredumbre gris), que afectan las frutillas, las hortalizas, las plantas de adorno y las vides;
- *Erysiphe cichoracearum* y *Sphaerotheca fuliginea*, que afectan las cucurbitáceas;
- especies de *Fusarium* y de *Verticillium*, que afectan diversas plantas;
- especies de *Mycosphaerella*, que afectan los cereales, las bananas y los maníes;
- *Phytophthora infestans*, que afecta las papas y los tomates;
- *Plasmopara viticola*, que afecta las vides;
- *Podosphaera leucotricha*, que afecta las manzanas;
- *Pseudocercospora herpotrichoides*, que afecta el trigo y la cebada;
- especies de *Pseudoperonospora*, que afectan el lúpulo y los pepinos;
- especies de *Puccinia*, que afectan los cereales;
- *Pyricularia oryzae*, que afecta el arroz;
- especies de *Rhizoctonia*, que afectan el algodón, el arroz y el césped;
- *Septoria tritici* y *Stagonospora nodorum*, que afectan el trigo;
- *Unicula necator*, que afecta las vides;
- especies de *Ustilago*, que afectan los cereales y la caña de azúcar;
- especies de *Venturia* (costra), que afectan las manzanas y las peras;

Las preparaciones conformes a la invención se prestan igualmente para combatir hongos nocivos tales como el *Paecilomyces variotii* cuando se trata de proteger materiales, (por ejemplo, maderas, papel, dispersiones para manos de pintura, fibras o, en su caso, tejidos) y en la protección de acopios de existencias.

Las preparaciones se aplican típicamente tratando las plantas, simientes, materiales que han de protegerse, o el suelo, con una preparación acuosa diluida de aquellas conformes a la invención que contienen una cantidad eficaz como fungicida de los principios activos 1 y 2. La aplicación puede llevarse a cabo tanto antes como con posterioridad a la infección de los materiales, plantas o semillas por la acción de los hongos.

Las concentraciones de principio activo en las preparaciones acuosas pueden variarse dentro de intervalos mayores. En general, esas concentraciones se hallan

39
37

entre 0,0001 y 1% , preferentemente entre 0,0005 y 0,1%.

Las cantidades que se insumen se hallan, cuando se aplica el principio activo para la protección de plantas, entre 0,01 y 2,0 kilogramos de principio activo por hectárea, según el efecto que se desee obtener.

Cuando se trata de la protección de simientes, se emplean por lo común cantidades de principio activo que van de 1 a 1000 g/100 kg de simiente, preferentemente de 1 a 200 g / 100 kg, en particular de 5 a 100 g / 100 kg.

Cuando se trata de la aplicación en la protección de materiales o, en su caso, de acopios, la cantidad de principio activo que se insume se orienta por el tipo de campo de aplicación y por el efecto deseado. Las cantidades de insumo usuales en la protección de materiales son, por ejemplo, 0,001 g a 2 kg, preferentemente de 0,001 a 2 kg por metro cúbico de material tratado.

Los ejemplos que siguen sirven para añadirle claridad a la invención, pero no han de entenderse como limitativos.

Analítica:

La determinación de la temperatura de transición vítrea se llevó a cabo mediante un dispositivo DSC DSC30 de la firma Mettler con una tasa de elevación de temperatura de 10 K/min.

La determinación del peso molecular se llevó a cabo mediante cromatografía por permeación de gel (dispositivo "Series 1100" de la firma Agilent) empleando un detector RI y una columna Mixed-D de 5 μ de la firma PL a 30° C (temperatura de columna). Como eluyente sirvió usando dimetilformamida que contenía un 0,5% de bromuro de litio. La tasa de flujo era de 1 ml/min. La calibración se llevó a cabo por medio de patrones de calibración de metacrilato de polimetilo

Preparación de los copolímeros CP

Ejemplo de preparación 1: Copolímero CP1.

En un recipiente de reacción, se colocaron como primer paso 250 gramos de DMF y se los calentó hasta alcanzar los 90° C. A ello se añadieron, manteniendo la temperatura y en el curso de 3 horas, paralelamente la afluencia 1, consistente en 49,5 gramos de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, 96,1 g de acrilato de 2-hidroxietilo, 145,6 gramos de acrilato de n-butilo y 148,5 g de DMF, así como la afluencia 2, consistente en 8,74 g de AIBN y 301,5 g de DMF. Terminadas las afluencias, se procedió a polimerizar por otras 2 horas a 95° C.

Ejemplo de preparación 2: Copolímero CP2.

En un recipiente de reacción, se colocaron como primer paso 300 gramos de

DMF y se los calentó hasta alcanzar los 90° C. A ello se añadieron, manteniendo la temperatura y en el curso de 3 horas, paralelamente la afluencia 1, consistente en 36,0 g de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, 184,0 g de acrilato de 2-hidroxietilo, 180,0 g de acrilato de n-butilo y 148,5 g de DMF, así como la afluencia 2, consistente en 12,0 g de AIBN y 120 g de DMF. Terminadas las afluencias, se procedió a polimerizar por otras 2 horas a 95° C.

Ejemplo de preparación 3: Copolímero CP3.

En un recipiente de reacción, se colocaron como primer paso 300 gramos de DMF bajo gas inerte y se los calentó hasta alcanzar los 90° C. A ello se añadieron, manteniendo la temperatura y en el curso de 3 horas, paralelamente la afluencia 1, consistente en 36,0 g de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, 192,0 g de acrilato de 2-hidroxietilo, 172,0 g de acrilato de n-butilo y 148,5 g de DMF, así como la afluencia 2, consistente en 12,0 g de AIBN y 120 g de DMF. Terminadas las afluencias, se procedió a polimerizar por otras 2 horas a 95° C.

Ejemplos de preparación 4 a 6

Norma general de preparación

En un reactor de síntesis AutoPlant A100 de la firma Chemspeed® se dispusieron por cada recipiente de reacción, 15 ml de DMF y se los calentó hasta alcanzar los 95° C. A tal fin, paralelamente se añadieron, agitando y manteniendo la temperatura, dentro de un lapso de 180 minutos, la dosis de afluencia 1, así como – comenzando al mismo tiempo que la afluencia 2 – dentro de un lapso de 195 minutos, la dosis de la afluencia 2. Terminadas las afluencias, se prosiguió polimerizando por otros 60 minutos a 95° C.

Ejemplo de preparación 4: Copolímero CP4

Afluencia 1: Mezcla consistente en 10,5 g de metacrilato de metilo, 3,5 g de acrilato de laurilo y 7,0 g de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, disuelto en DMF hasta alcanzar los 49 ml.

Afluencia 2: 0,63 g de 2,2'-azobis (2-metilpropionitrilo), disuelto en DMF hasta alcanzar los 6 ml.

Ejemplo de preparación 5: Copolímero CP5

Afluencia 1: Mezcla consistente en 10,5 g de acrilato de n-butilo, 7,0 g de acrilato de hidroxietilo y 3,5 g de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, disuelto en DMF hasta alcanzar los 49 ml.

Afluencia 2: 0,63 g de 2,2'-azobis (2-metilpropionitrilo), disuelto en DMF hasta alcanzar los 6 ml.

91
91

Ejemplo de preparación 6: Copolímero CP6

Afluencia 1: Mezcla consistente en 17,5 g de metacrilato de metilo y 3,5 g de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, disuelto en DMF hasta alcanzar los 49 ml.

Afluencia 2: 0,63 g de 2,2'-azobis (2-metilpropionitrilo), disuelto en DMF hasta alcanzar los 6 ml.

Ejemplos de preparación 7 a 9

Norma general de preparación

En un reactor de síntesis Accelerator™ SLT100 de la firma Chemspeed® se adicionaron, por cada recipiente de reacción, 6,72 ml de solución de monómeros 1 con 0,21 ml de solución de iniciador 2. Seguidamente, se procedió a calentar esa preparación, sacudiéndola, durante 4 horas hasta alcanzar los 95° C, antes de añadirse otros 0,07 ml de la solución de iniciador 2 y de concluirse la polimerización en el curso de 2 horas a 95° C.

Ejemplo de preparación 7: CP7

Solución de monómeros 1: Mezcla consistente en 150 mg de metacrilato de metilo, 450 mg de acrilato de 2-fenoxietilo y 300 mg de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, disuelto en DMF hasta alcanzar los 8,64 ml.

Solución de iniciador 2: 100 g de 2,2'-azobis (2-metilpropionitrilo), disuelto en DMF hasta alcanzar los 1,00 ml.

Ejemplo de preparación 8: CP8

Solución de monómeros 1: Mezcla consistente en 150 mg de metacrilato de hidroxipropilo, 300 mg de estireno y 300 mg de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, disuelto en DMF hasta alcanzar los 8,64 ml.

Solución de iniciador 2: 100 mg de 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo), disuelto en DMF hasta alcanzar los 1,00 ml.

Ejemplo de preparación 9: CP9

Solución de monómeros 1: Mezcla consistente en 450 mg de metacrilato de metilo, 300 mg de 1-vinil-2-pirrolidona y 150 mg de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, disuelto en DMF hasta alcanzar los 8,64 ml.

Solución de iniciador 2: 100 mg de 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo), disuelto en DMF hasta alcanzar los 1,00 ml.

92
92

Los pesos moleculares y las temperaturas de transición vítrea de los copolímeros CP1 a CP4 están indicados en la Tabla 1

Tabla 1:

Copolímero	M _n	M _w	T _g [° C]
CP1	5700	11000	16
CP2	7600	15900	-6
CP3	7800	16800	-4
CP4	12437	21853	n.d.

n.d. = no determinado

Elaboración de las preparaciones conformes a la invención: Z1, Z2, Z3, Z4 y Z5:

Norma general de elaboración de formulaciones sólidas

En una solución de 30 g de copolímero CP en 70 g de DMF se disolvieron 10 gramos de una mezcla de principios activos epoxiconazol y piraclostrobina (relación ponderal 5:7: en el caso de Z1, Z2 y Z3; relación ponderal 1:1 en el caso de Z5) o, en su caso, de epoxiconazol y metconazol (relación ponderal 1:1 en el caso de Z4). Se eliminó el disolvente al vacío a una temperatura de 80° C, obteniéndose así una masa homogénea sólida que no presentaba componentes cristalinos.

En los ensayos comparativos VZ1, VZ2, VZ3 y VZ4 se formuló, en lugar de la mezcla de principios activos, 10 gramos de epoxiconazol puro en las condiciones antedichas. Se obtuvieron masas sólida, ninguna de las cuales presentaba componentes cristalinos.

Tabla 2: Elaboraciones de formulaciones sólidas de principios activos

Elaboración	Copolímero	Tipo de principio activo	Principio activo / copolímero [g/g] ¹⁾
Z1	CP1	Epoxiconazol/piraclostrobina 5:7 ¹⁾	1:3
Z2	CP2	Epoxiconazol/piraclostrobina 5:7 ¹⁾	1:3
Z3	CP3	Epoxiconazol/piraclostrobina 5:7 ¹⁾	1:3
Z4	CP4	Epoxiconazol/metconazol 1:1 ¹⁾	1:3
Z5	CP4	Metconazol/piraclostrobina 1:1 ¹⁾	1:3
VZ1*	CP1	Epoxiconazol	1:3
VZ2*	CP2	Epoxiconazol	1:3

Elaboración	Copolímero	Tipo de principio activo	Principio activo / copolímero [g/g] ¹⁾
VZ3*	CP3	Epoxiconazol	1:3
VZ4*	CP4	Epoxiconazol	1:3

* Formulación comparativa

¹⁾ Relación ponderal

Al diluirse las preparaciones Z1, Z2, Z3, Z4 y Z5 con agua hasta llegar a una concentración del principio activo de 64 ppm, se obtuvieron soluciones que ópticamente tenían la claridad del agua. El tamaño medio de las partículas en todos los ensayos estaba pues por debajo de los 100 nm. A diferencia de esto, al diluirse los ensayos VZ1 a VZ4 se observó que se separaba sustancia sólida.

Para determinar la estabilidad en el almacenamiento, se hicieron ensayos con las preparaciones Z1, Z2, Z3, Z4 y Z5, almacenando muestras de ellas durante 5 meses a temperaturas de -10° C, temperatura ambiente y, en su caso, 55° C. En ninguno de los ensayos hubo formación de material cristalino. Transcurrido ese periodo, todos los materiales de ensayo pudieron diluirse con agua hasta convertirlos en soluciones que, ópticamente, tenían la claridad del agua.

Ensayo de aplicación técnica

Examen de la acción fungicida

En cada caso, la preparación del principio activo fue elaborada como solución madre con una concentración de 64 ppm del principio activo y seguidamente diluida con agua hasta alcanzar la concentración indicada *infra* del principio activo (Tabla 3).

A hojas de plantines de trigo crecidos en macetas, pertenecientes a la variedad "Canciller", se les inoculó una suspensión de esporos de royo pardo (*Puccinia recondita*). Luego, las macetas fueron colocadas durante 24 horas en una cámara con alto grado de humedad de ambiente (90 a 95%) a una temperatura de 20 a 22° C. Durante ese lapso, los esporos germinaron y los vasos de los gérmenes penetraron en los tejidos de las hojas. Las plantas infectadas fueron rociadas al día siguiente con una suspensión acuosa de la concentración de principio activo indicada *infra* hasta que las hojas dejaban caer gotas. La suspensión fue elaborada tal como se lo describe *supra*. Una vez secado el rociado depositado, las plantas de ensayo fueron cultivadas en un invernáculo a temperaturas entre los 20 y los 22° C y con una humedad relativa de ambiente de 65 a 70% durante 7 días. Luego, se determinó la medida del desarrollo de los hongos de royo sobre las hojas.

99
94

Los resultados del examen biológico están resumidos en la Tabla 3. Los resultados muestran que la mezcla de principios activos estabilizada con los copolímeros mostraba, con insumos menores, una mejor acción fungicida que los productos adquiribles en el comercio.

Tabla 3:

	Infestación [%]	Infestación [%]	Infestación [%]	Infestación [%]
Preparación: Cantidad insumida [ppm]	Z1	Z2	Z3	Suspo-emulsión Convencional ¹⁾
32	2	4	0	6
16	15	18	6	16
8	43	40	43	60

¹⁾ Preparación de la suspoemulsión convencional:

- 4,7% en peso de epoxiconazol
- 12,5% en peso de piraclostrobina
- 29,5% en peso de disolventes aromáticos
- Aprox. 12% en peso de etoxilato de alcohol graso
- Aprox. 4% en peso de sal sódica de condensado de ácido fenolsulfónico-formaldehído
- Espesante
- Biocida
- En 1 formulación acuosa

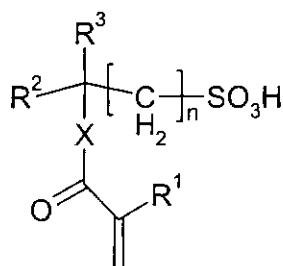
78
95

REIVINDICACIONES

REIVINDICACIONES

1. Preparación que contiene una mezcla de por lo menos dos principios activos fitoprotectores, distintos el uno del otro, en la que
 - a) por lo menos un principio activo fungicida está seleccionado de entre el grupo de los conazoles (principio activo 1) y
 - b) otro principio activo fitoprotector (principio activo 2), que es por lo menos uno, presenta en agua a 20° C una solubilidad inferior a los 20 g/ly que contiene asimismo
 - c) por lo menos un copolímero CP, sintetizado a base de monómeros M etilénicamente insaturados, en el que los monómeros M comprenden
 - α) por lo menos un monómero M1 monoetilénicamente insaturado que presenta por lo menos un grupo de ácido sulfónico, y
 - β) por lo menos un monómero neutro M2, monoetilénicamente insaturado,hallándose la relación cuantitativa del principio activo 1 respecto al otro principio activo fitoprotector 2, que es por lo menos uno, dentro del intervalo que va de 1:10 a 10:1.
2. Preparación de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el principio activo 1 es epoxiconazol.
3. Preparación de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en la que el principio activo 2 está seleccionado de entre fungicidas conazólicos distintos del principio activo 1, estrobilurinas, fungicidas de morfolina, espiroxamina, chlorothalonil, metrafenone y boscalida.
4. Preparación de acuerdo con la reivindicación 2 ó 3, en la que el principio activo 1 es epoxiconazol y el principio activo 2 es piraclostrobina.
5. Preparación de acuerdo con la reivindicación 2 ó 3, en la que el principio activo 1 es epoxiconazol y el principio activo 2 está seleccionado de entre prochloraz, ciproconazol, fluquinconazol, hexaconazol, metconazol, penconazol, propiconazol, prothioconazol, tebuconazol y triticonazol.
6. Preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que en el copolímero CP los monómeros M1 representan de 1 hasta el 90% en peso de la cantidad total de los monómeros M que constituyen el copolímero CP.
7. Preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que los monómeros M1 están seleccionados de entre monómeros de la fórmula general I

96
96



en la que

n significa 0, 1, 2 ó 3;

X significa O ó NR⁵;

R¹ representa hidrógeno o metilo;

R², R³ significan, independientemente el uno del otro, hidrógeno o alquilo-C₁-C₄ y

R⁵ significa hidrógeno o alquilo-C₁-C₄.

8. Preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que en el copolímero CP los monómeros M2 comprenden por lo menos un monómero M2a que presenta en agua a 20° C una solubilidad inferior a los 50 g/l.

9. Preparación de acuerdo con la reivindicación 8, en la que los monómeros M2a representan del 10 al 99% en peso de la cantidad total de los monómeros M que constituyen el copolímero CP.

10. Preparación de acuerdo con la reivindicación 8 ó 9, en la que los monómeros M2a están seleccionados de entre monómeros vinilaromáticos, ésteres del ácido acrílico con alcoholes-C₂-C₂₀, cicloalcoholes-C₄-C₁₀, fenilalcoholes-C₁-C₄ y fenoxialcoholes-C₁-C₄, y los ésteres del ácido metacrílico con alcoholes-C₁-C₂₀, cicloalcoholes-C₄-C₁₀, fenilalcoholes-C₁-C₄ y fenoxialcoholes-C₁-C₄.

11. Preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 10, en la que en el copolímero CP, los monómeros M2 comprenden adicionalmente por lo menos un monómero M2b que presenta en agua, a 20° C, una solubilidad superior a los 50 g/l.

12. Preparación de acuerdo con la reivindicación 11, en la que la cantidad total de los monómeros M1 + M2b representan del 10 al 90% en peso de la cantidad total de los monómeros M que constituyen el copolímero CP.

13. Preparación de acuerdo con la reivindicación 11 ó 12, en la que los monómeros M2b están seleccionados de entre los ésteres de hidroalquilo-C₂-C₄ del ácido acrílico y del ácido metacrílico, de la acrilamida, la metacrilamida, el acrilnitrilo, las N-vinillactamas y del acrilato de metilo.

97
97

14. Preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 13, en la que los monómeros M2a comprenden por lo menos un primer monómero M2a(1) con una hidrosolubilidad de 1 a < 50 g/l a 20° C y por lo menos un segundo monómero M2a(2) con una hidrosolubilidad de < 1 g/l a 20° C.
15. Preparación de acuerdo con la reivindicación 14, en la cual los monómeros M2a(1) están seleccionados de entre los ésteres del ácido acrílico con alcoholes-C₂-C₄, y los ésteres del ácido metacrílico con alcoholes-C₁-C₄.
16. Preparación de acuerdo con la reivindicación 14 ó 15, en la que los monómeros M2a(2) están seleccionados de entre los acrilatos de alquilo-C₆-C₂₀, y los metacrilatos de alquilo-C₆-C₂₀.
17. Preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 14 a 16, en la que contiene:
 - de 1 a 89% en peso de monómeros M1,
 - de 10 a 98% en peso de monómeros M2a(1) y
 - de 1 a 89% en peso de monómeros M2a(2),
 - teniendo todos los datos en % en peso como referencia a la cantidad total de los monómeros M que constituyen el copolímero CP.
18. Preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que el copolímero (CP) presenta un promedio numérico de peso molecular dentro del intervalo que va de 1.000 a 100.000 daltonios.
19. Preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que el copolímero CP está contenido en una cantidad de 10 al 1.000% en peso, tomando como referencia la cantidad total de principio activo 1 y de principio activo 2.
20. Preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes en forma sólida.
21. Preparación de acuerdo con la reivindicación 20 en la forma de un polvo o granulado dispersable en agua.
22. Preparación de acuerdo con la reivindicación 16, en la que está contenido adicionalmente un portador inorgánico inerte en partículas finas.
23. Procedimiento para llevar a cabo una preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, que comprende la mezcla íntima del principio activo 1, del copolímero CP y del principio activo 2 y, dado el caso, de otros componentes.
24. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 23, en el que el mezclado comprende los pasos siguientes:
 - i) proporcionamiento de una solución del principio activo 1, del copolímero

98
98

- CP y del principio activo 2 en un disolvente orgánico y
- ii) eliminación del disolvente orgánico.
25. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 24, que comprende adicionalmente la dispersión del material obtenido en el paso ii) o de la solución en agua obtenida en el paso i).
26. Uso de preparaciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 22, para combatir hongos fitopatógenos.
27. Uso de copolímeros CP, tal como se los define en la reivindicación 1, al efecto de producir preparaciones de principios activos que contienen
- a) por lo menos un principio activo fungicida del grupo de los conazoles (principio activo 1),
 - b) por lo menos un otro principio activo fitoprotector (principio activo 2) que presenta en agua una solubilidad inferior a los 20 g/l,
- hallándose la relación cuantitativa del principio activo 1 respecto al principio activo 2 dentro del intervalo de 10:1 a 1:10.
28. Uso de copolímeros CP, tal como se los define en la reivindicación 1, al efecto de estabilizar dispersiones acuosas de mezclas de principios activos, que comprenden
- a) por lo menos un principio activo fungicida del grupo de los conazoles (principio activo 1),
 - b) por lo menos un otro principio activo fitoprotector (principio activo 2) que presenta en agua una solubilidad inferior a los 20 g/l,
- hallándose la relación cuantitativa del principio activo 1 respecto al principio activo 2 dentro del intervalo de 10:1 a 1:10.
- (29) Copolímero (CP) en forma de un polímero sintetizado a base de por lo menos tres monómeros M monoetilénicamente insaturados y sintetizados de maneras distintas entre sí, que comprende en forma introducida por polimerización:
- α) por lo menos un monómero M1, monoetilénicamente insaturado, que presenta por lo menos un grupo de ácido sulfónico;
 - β1) por lo menos un monómero neutro M2a, monoetilénicamente insaturado, que presenta en agua, a 20° C, una solubilidad inferior a los 50 g/l, y
 - β2) por lo menos un monómero neutro M2b, monoetilénicamente insaturado, que presenta en agua, a 20° C, una solubilidad superior a los 50 g/l.
30. Copolímero CP conforme a la reivindicación 29, en el que los monómeros M1 representan del 1 al 80% en peso de la cantidad total de los monómeros M que

99
99

constituyen el copolímero CP.

31. Copolímero CP conforme a la reivindicación 29 ó 30, en el que los monómeros M2a representan del 10 al 90% en peso de la cantidad total de los monómeros M que constituyen el copolímero CP.

32. Copolímero CP conforme a una de las reivindicaciones 29 a 31, en el que los monómeros M2a están seleccionados de entre los monómeros vinilaromáticos, los ésteres de ácido acrílico con alcoholes-C₂-C₁₀, cicloalcoholes-C₄-C₁₀, fenilalcoholes-C₁-C₄ y fenoxialcoholes-C₁-C₄, y los ésteres del ácido metacrílico con alcoholes-C₁-C₁₀, cicloalcoholes-C₄-C₁₀, fenilalcoholes-C₁-C₄ y fenoxialcoholes-C₁-C₄.

33. Copolímero CP conforme a una de las reivindicaciones 29 a 32, en el que los monómeros M2b representan del 5 al 89% en peso de la cantidad total de los monómeros M que constituyen el copolímero CP.

34. Copolímero CP conforme a una de las reivindicaciones 29 a 33, en el que los monómeros M2b están seleccionados de entre ésteres de hidroxialquilo-C₂-C₄ del ácido acrílico y del ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida, acrilonitrilo, N-vinillactamas y acrilato de metilo.

35. Copolímero CP conforme a una de las reivindicaciones 29 a 34, en el que presenta un promedio numérico de pesos moleculares dentro del intervalo que va de 1.000 a 100.000 daltonios.

36. Copolímero CP en forma de un polímero sintetizado a base de por lo menos tres monómeros M, monoetilénicamente insaturados y sintetizados de maneras distintas entre sí, que comprende en forma introducida por polimerización:.

- α) por lo menos un monómero M1, monoetilénicamente insaturado, que presenta por lo menos un grupo de ácido sulfónico;
- β3) por lo menos un monómero M2a(1), monoetilénicamente insaturado, que presenta en agua, a 20° C, una solubilidad dentro del intervalo de 1 a < 50 g/l, y
- β4) por lo menos un segundo monómero M2a(2), que presenta en agua, a 20° C, una solubilidad inferior a 1 g/l.

37. Copolímero CP conforme a la reivindicación 36, en el que los monómeros M2a(1) están seleccionados de entre los ésteres del ácido acrílico con alcoholes-C₂-C₄, y los ésteres del ácido metacrílico con alcoholes-C₁-C₄.

38. Copolímero CP conforme a la reivindicación 36 ó 37, en el que los monómeros M2a(2) están seleccionados de entre acrilatos de alquilo-C₆-C₂₀ y metacrilatos de alquilo-C₆-C₂₀.

~~100~~
100

39. Copolímero CP conforme a una de las reivindicaciones 36 a 38, que contiene:
de 1 a 89 % en peso de monómeros M1,
de 10 a 98% en peso de monómeros M2a(1) y
de 1 a 89% en peso de monómeros M2a(2),
tomando todos los datos en % en peso como referencia la cantidad total de los
monómeros M que constituyen el copolímero CP.
40. Copolímero CP conforme a una de las reivindicaciones 36 a 39, que presenta
un promedio numérico de pesos moleculares dentro del intervalo de 1.000 a 100.000
daltonios.

10/10

PREPARACIÓN QUE CONTIENE POR LO MENOS UN FUNGICIDA DE CONAZOL, OTRO FUNGICIDA Y UN COPOLIMERO ESTABILIZANTE

RESUMEN

La invención se refiere a preparaciones, en particular aquellas destinadas a la fitoprotección, que contienen una mezcla de por lo menos dos principios activos fitoprotectores diferentes el uno del otro, en las que

- a) por lo menos uno de los principios activos está seleccionado de entre el grupo de los conazoles (principio activo 1) y
- b) el otro principio activo fitoprotector (principio activo 2), que es por lo menos uno, presenta en agua, a 20° C, una solubilidad inferior a los 20 g/l,

y que contienen asimismo

- c) por lo menos un copolímero CP sintetizado a base de monómeros M etilénicamente insaturados, comprendiendo los monómeros M
 - α) por lo menos un monómero M1 monoetilénicamente insaturado que presenta por lo menos un grupo de ácido sulfónico, y
 - β) por lo menos un monómero M2 neutro, monoetilénicamente insaturado,

hallándose la relación cuantitativa del principio activo 1 respecto al otro principio activo fitoprotector 2, que es por lo menos uno, dentro de un intervalo entre 1:10 y 10:1.

La invención se refiere además a nuevos copolímeros CP, en forma de polímeros sintetizados a base de por lo menos tres monómeros M monoetilénicamente insaturados y distintos entre sí, que comprenden, en forma introducida por polimerización:

- α) por lo menos un monómero M1, monoetilénicamente insaturado, que presenta por lo menos un grupo de ácido sulfónico;
- β1) por lo menos un monómero neutro M2a, monoetilénicamente insaturado, que presenta en agua, a 20° C, una solubilidad inferior a los 30 g/l, y
- β2) por lo menos un monómero neutro M2b, monoetilénicamente insaturado, que presenta en agua, a 20° C, una solubilidad superior a los 50 g/l.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/003429

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. A01N25/10 A01N25/14 A01N43/653 A01P3/00 C08F228/02 ADD. A01N47/38 A01N47/24		
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 C08F 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, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 512 969 A (CHEN TSANG J [US]) 23 April 1985 (1985-04-23) abstract compounds L6, L11-L25, L35-L59, L76 column 13, line 46 - line 52 example 1	1-28
A	EP 0 750 899 A2 (SHISEIDO CO LTD [JP]) 2 January 1997 (1997-01-02) examples Synth1-12 ----- -/--	1-28
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 31 January 2007		Date of mailing of the international search report 10/04/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer: Molina de Alba, José

103
103

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/003429

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 2005/046328 A (BASF AG [DE]; KOLTZENBURG SEBASTIAN [DE]; LEHMANN STEPHAN [DE]; STEINM) 26 May 2005 (2005-05-26) cited in the application abstract page 4, line 11 - line 32 examples 1-5 -----	1-28
X	US 5 787 686 A (BOTT CRAIG J [US] ET AL) ✓ 4 August 1998 (1998-08-04) abstract column 5, line 25 - line 37 column 7, line 33 - line 40 column 21, line 46 - line 56 examples IX-XIX -----	1-28
A	WO 03/055944 A (CLARIANT GMBH [DE]; MEYER GERD ROLAND [DE]; MORSCHHAEUSER ROMAN [DE];) 10 July 2003 (2003-07-10) cited in the application abstract -----	1-28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2006/003429

104
104**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see the Supplemental Sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-28

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

105
105

Box No. IV Text of the abstract (Continuation of item 5 of the first sheet)

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1-28

Preparations containing the component a) to c) as defined in claim 1 as well as their methods of production and uses.

2. Claims 29-35

Copolymers as defined in claim 29.

3. Claims 36-40

Copolymers as defined in claim 36.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/003429

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4512969	A	23-04-1985	NONE
EP 0750899	A2	02-01-1997	NONE
WO 2005046328	A	26-05-2005	AU 2004289034 A1 26-05-2005
		BR PI0415902 A	16-01-2007
		CA 2543553 A1	26-05-2005
		CN 1874677 A	06-12-2006
		DE 10351004 A1	25-05-2005
		EP 1681923 A1	26-07-2006
		KR 20060097120 A	13-09-2006
US 5787686	A	04-08-1998	NONE
WO 03055944	A	10-07-2003	BR 0215300 A 21-12-2004
		CA 2471243 A1	10-07-2003
		DE 10163902 A1	03-07-2003
		EP 1461389 A1	29-09-2004
		MX PA04006134 A	01-11-2004
		US 2006030486 A1	09-02-2006
		US 2005182219 A1	18-08-2005

106
106

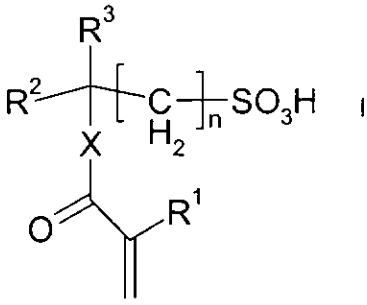
107

 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 025/010	
22) Fecha de solicitud:		(71) Solicitante(s) BASF AKTIENGESELLSCHAFT	
(30) Prioridad	(31) Prioridad 102005017800.6	(32) Fecha 18/04/2005	(33) País DE
		(72) Inventor(es) SEBASTIAN KOLTZENBURG Y OTROS	
		(74) Apoderado: EMILIO FERRERO	
(85)	Fecha limite inicio fase nacional: 18/11/2007		(87) Publicación internacional
(86)	Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT		Fecha: 26/10/2006
	Fecha de presentación de la solicitud: 13/04/2006		N° publicación: WO 2006/111327 A3
	No. de solicitud PCT/EP2006/003429		
(54) Titulo: PREPARACION QUE CONTIENE POR LO MENOS UN FUNGICIDA DE CONAZOL, OTRO FUNGICIDA Y UN COPOLIMERO ESTABILIZANTE.			

Reivindicación(es):

1. Preparación que contiene una mezcla de por lo menos dos principios activos fitoprotectores, distintos el uno del otro, en la que
- a) por lo menos un principio activo fungicida está seleccionado de entre el grupo de los conazoles (principio activo 1) y
 - b) otro principio activo fitoprotector (principio activo 2), que es por lo menos uno, presenta en agua a 20° C una solubilidad inferior a los 20 g/l
- y que contiene asimismo
- c) por lo menos un copolímero CP, sintetizado a base de monómeros M etilénicamente insaturados, en el que los monómeros M comprenden
 - a) por lo menos un monómero M1 monoetilénicamente insaturado que presenta por lo menos un grupo de ácido sulfónico, y
 - β) por lo menos un monómero neutro M2, monoetilénicamente insaturado,
- hallándose la relación cuantitativa del principio activo 1 respecto al otro principio activo fitoprotector 2, que es por lo menos uno, dentro del intervalo que va de 1:10 a 10:1.
2. Preparación de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el principio activo 1 es epoxiconazol.
3. Preparación de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en la que el principio activo 2 está seleccionado de entre fungicidas conazólicos distintos del principio activo 1, estrobilurinas, fungicidas de morfolina, espiroxamina, chlorothalonil, metrafenone y boscalida.
4. Preparación de acuerdo con la reivindicación 2 ó 3, en la que el principio activo 1 es epoxiconazol y el principio activo 2 es piraclostrobina.
5. Preparación de acuerdo con la reivindicación 2 ó 3, en la que el principio activo 1 es epoxiconazol y el principio activo 2 está seleccionado de entre prochloraz, ciproconazol, fluquinconazol, hexaconazol, metconazol, penconazol, propiconazol, prothioconazol, tebuconazol y triticonazol.

6. Preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que en el copolímero CP los monómeros M1 representan de 1 hasta el 90% en peso de la cantidad total de los monómeros M que constituyen el copolímero CP.
7. Preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que los monómeros M1 están seleccionados de entre monómeros de la fórmula general I



- en la que
- n significa 0, 1, 2 ó 3;
 - X significa O ó NR5;
 - R1 representa hidrógeno o metilo;
 - R2, R3 significan, independientemente el uno del otro, hidrógeno o alquilo-C1-C4 y
 - R5 significa hidrógeno o alquilo-C1-C4.
8. Preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que en el copolímero CP los monómeros M2 comprenden por lo menos un monómero M2a que presenta en agua a 20° C una solubilidad inferior a los 50 g/l.
9. Preparación de acuerdo con la reivindicación 8, en la que los monómeros M2a representan del 10 al 99% en peso de la cantidad total de los monómeros M que constituyen el copolímero CP.

108

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-109313- -00000-0000

Fecha: 2007-10-17 16:25:47 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Fcitos: 108

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 07 - 82,914
FECHA : OCTUBRE 9 DE 2007

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	55865239	09/10/2007	34,495,000.00

***** CONCEPTO *****

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

SON: CUATROCIENTOS OCHENTA Y DOS MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Cdo 00361- 841-178-3



No. 07-109313- -00000-0000

Fecha: 2007-10-17 16:25:47 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTE/IIH Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 108

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

**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

110

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Folio ~~110~~

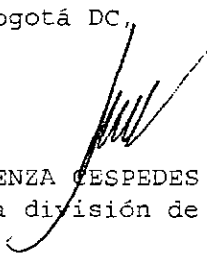
2020
Bogotá D.C.,

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

REFERENCIA	Radicación No.	7 109313
	Solicitud internacional	PCT/EP2006/003429
	Fecha inicio fase nacional	18/11/2007
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	416
	Oficio No.	4646
	Folios	1

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

Cúmplase
Dado en Bogotá DC,


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

jfernand