

A01N 25/04 (2007.10) **A01N 25/28** (2007.10)

A01N 25/26 (2007.10) **A01N 43/653** (2007.10)

A01N 43/36 (2007.10) **A01N 53/00** (2007.10)

B27K 5/00 (2007.10)

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: **2005.08.03**

(30) Prioridade(s): **2004.08.04 DE**
102004037850

(43) Data de publicação do pedido: **2007.04.25**

(45) Data e BPI da concessão: **2007.12.26**
057/2008

(73) Titular(es):

BASF AKTIENGESELLSCHAFT
D-67056 LUDWIGSHAFEN

DE

(72) Inventor(es):

PATRICK AMRHEIN
HOLGER SCHÖPKE
GUNNAR KLEIST
MICHAEL KLUGE

DE

DE

DE

DE

(74) Mandatário:

MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA
RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA

PT

(54) Epígrafe: **PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES AQUOSAS DE**
SUBSTÂNCIA ACTIVA DE SUBSTÂNCIAS ACTIVAS INSUFICIENTEMENTE SOLÚVEIS EM ÁGUA

(57) Resumo:

RESUMO

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES AQUOSAS DE SUBSTÂNCIA ACTIVA DE SUBSTÂNCIAS ACTIVAS INSUFICIENTEMENTE SOLÚVEIS EM ÁGUA"

A presente invenção diz respeito a um método para a produção de composições aquosas de substância activa de substâncias activas que são insuficientemente solúveis em água, especialmente de substâncias activas para o uso na protecção de plantas e materiais. A invenção também diz respeito às composições de substância activa obtidas de acordo com o método e ao seu uso no controlo de organismos nocivos na protecção de plantas e materiais. O método compreende as seguintes etapas: a) fornecer uma suspensão aquosa de partículas sólidas de substância activa de pelo menos uma substância activa que tem uma solubilidade em água de não mais do que 5 g/l a 25° C/1013 mbar e compreendendo pelo menos uma substância activa de superfície para estabilizar as partículas da substância activa, em que as partículas da substância activa na suspensão têm um tamanho médio de particular determinado pela dispersão de luz dinâmica, de não mais do que 1200 nm, b) polimerização de emulsão de uma primeira composição monomérica M1 na suspensão aquosa da substância activa, em que a composição monomérica M1 compreende pelo menos 95% em peso, com base no seu peso total, de pelo menos um monómero neutro, monoetilenicamente insaturado M1.1 que tem uma solubilidade em água de não mais do que 30 g/L a 25° C/1013 mbar, obtendo-se, em que uma dispersão aquosa de partículas de substância polimérica activa, e c) polimerização de emulsão de uma segunda composição monomérica M2 numa dispersão aquosa das partículas de substância activa polimérica obtidas na etapa b), em que a composição

monomérica M2 compreende pelo menos 60% em peso, com base no seu peso total, de pelo menos um monómero neutro, monoetilenicamente insaturado M2.1 que tem uma solubilidade em água de não mais do que 30 g/L a 25° C/1013 mbar.

DESCRIÇÃO

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES AQUOSAS DE SUBSTÂNCIA ACTIVA DE SUBSTÂNCIAS ACTIVAS INSUFICIENTEMENTE SOLÚVEIS EM ÁGUA"

A presente invenção diz respeito a um processo para a preparação de composições aquosas de substâncias activas de substâncias activas que são insuficientemente solúveis em água, em particular, de substâncias activas para a protecção de plantas e materiais. Além disso, a invenção diz respeito às composições de substâncias activas obtidas pelo processo e ao seu uso no controlo de organismos nocivos na protecção de plantas e de materiais.

As substâncias activas para a protecção de plantas e de materiais, isto é, substâncias que, mesmo em baixa concentração, podem apresentar actividade fisiológica na planta ou num organismo nocivo como, por exemplo, insecticidas, fungicidas e herbicidas, mas também reguladores de crescimento, são frequentemente formuladas e aplicadas na forma de preparações de substâncias activas aquosas. Frequentemente, tais formulações são concentrados aquosos, que, antes da sua aplicação, são diluídos pela adição de uma grande quantidade de água à concentração de aplicação desejada (o conhecido "líquido de pulverização").

Um problema geral no caso na preparação das substâncias activas aquosas é geralmente a solubilidade reduzida das substâncias activas em água, que é frequentemente inferior a 5 g/L a 23°C/1013 mbar. Consequentemente, as formulações aquosas de tais substâncias activas são sistemas heterogéneos em que a substância activa está presente como uma fase emulsionada ou dispersa numa fase aquosa contínua.

Para a estabilização destes sistemas, que são metastáveis por si, é costume utilizar meios emulsionantes ou dispersantes. No entanto, a sua acção estabilizante é frequentemente insatisfatória, de modo que pode ocorrer uma separação da substância activa, por exemplo uma cremagem ou sedimentação, em particular se a formulação aquosa for armazenada por um período de tempo relativamente longo a temperatura elevada e/ou a temperatura altamente variável, ou próximo do ponto de congelamento. Este problema é particularmente pronunciado se a substância activa tiver uma tendência para a cristalização.

Os solventes orgânicos, também, são frequentemente usados para a preparação de formulações aquosas de substâncias activas insolúveis em água. Desse modo, os solventes miscíveis em água são frequentemente usados como solubilizantes, isto é, para aumentar a solubilidade da substância activa na fase aquosa. Os solventes imiscíveis em água, por sua vez, servem para converter uma substância activa solidificada na temperatura de aplicação numa fase líquida que também pode ser emulsionada. Ao contrário da substância activa sólida, a substância activa é dissolvida na emulsão na forma molecular, através do solvente e mais facilmente disponível e eficaz na aplicação. No entanto, a aplicação dos solventes orgânicos não é desejável, devido aos conhecidos problemas dos COV, por razões de higiene no trabalho, aspectos ambientais e em alguns casos também por razões toxicológicas.

Uma outra desvantagem das preparações convencionais de substâncias activas aquosas é a dimensão relativamente grande das partículas nas partículas da substância activa e gotículas do substância activa que são colocadas em

suspensão ou emulsionadas na fase aquosa, as quais ascendem geralmente vários μm . São no entanto desejadas formulações aquosas, nas quais a substância activa está presente na forma altamente dispersa tanto quanto possível, primeiramente para garantir uma distribuição uniforme na formulação e, desse modo, garantir uma melhor manipulação e dosagem, bem como para aumentar simultaneamente a biodisponibilidade do substância activa na formulação. O que se deseja aqui são as formulações, nas quais a fase heterogénea, que contém a substância activa, apresente dimensões médias das partículas inferiores a 1500 nm, preferivelmente inferiores a 1000 nm, em particular inferiores a 600 nm e especialmente inferiores a 300 nm.

Existiram várias propostas para formular substâncias activas insolúveis em água na forma de micro ou nanoemulsões aquosas (ver, por exemplo, WO 02/082900, WO 02/45507 e WO 99/65301). Ao contrário das macroemulsões/suspensões convencionais que são usualmente leitosas/ turvas e em que os tamanhos de partículas na fase dispersada são significativamente acima de 1 μm , as substâncias activas nas micro ou nanoemulsões de claras à opacas estão presentes na forma finamente dividida, com tamanhos de partícula consideravelmente abaixo: 1000 nm até 10 nm ou abaixo de [ver D.J. Shaw, Introduction to Colloid and Surface Chemistry, Butterworths, Londres 1986, p. 273]. Apesar disso, para a preparação de tais micro- ou nanoemulsões são necessárias quantidades relativamente grandes de emulsionantes e de solventes orgânicos. No entanto, a alta proporção de emulsionantes não contribui apenas para os custos mas também pode levar a problemas quando aplicado nas formulações. Os solventes são por sua vez indesejados por razões de higiene no trabalho e por

razões de custos. Um problema adicional de tais microemulsões é sua instabilidade com respeito a separação.

Além disso, existem várias descrições de preparações de substâncias activas poliméricas aquosas que são obtidos pela polimerização de emulsão aquosa de radical livre de uma emulsão monomérica, onde a substância activa está presente nas gotículas monoméricas da emulsão monomérica a ser polimerizada (ver US 3,400,093 e FR 1598644). No entanto, este processo é limitado a substâncias activas que são facilmente solúveis em monómeros. Em geral, estas são substâncias que são líquidas em temperatura ambiente.

O documento EP-A-1230855 descreve partículas poliméricas de parede dupla contendo substâncias activas que podem ser suspensas em água, apresentando as partículas uma dimensão de 10-1000 nm, bem como o método para a sua produção, caracterizadas por serem emulsionados em água, numa primeira etapa, monómeros do éster do ácido metacrilato, monómeros de éster do ácido metacrilato polifuncionais, substâncias activas solúveis no monómero, uma agente tensioactivo e opcionalmente monómeros hidrófilos, e por ser posteriormente realizada uma polimerização da emulsão. Numa segunda etapa, adiciona-se um monómero do éster do ácido metacrilato, um monómero do éster do ácido metacrilato polifuncional, sendo polimerizados numa partícula polimérica da primeira etapa.

O documento GB-A-831 790 descreve partículas poliméricas que contêm pesticida, que podem ser suspensas em água, as quais são produzidas através de polimerização de emulsão de monómeros polinsaturados etilénicos, em que os monómeros contêm a substância activa na forma insolúvel.

O documento WO-A-0062612 descreve formulações de pesticidas que podem ser suspensas em água, que são realizadas de modo que as partículas sólidas são revestidas com resinas de melanina-formaldeído e as resinas são posteriormente submetidas a uma polimerização por condensação.

Consequentemente, é um objectivo da presente invenção fornecer preparações aquosas de substâncias activas que são insolúveis ou insatisfatoriamente solúveis em água, em particular, de substâncias activas para a protecção de plantas ou para a protecção de materiais. Estas composições de substância activa devem ser fáceis de preparar e também devem ser capazes de ser formuladas sem quaisquer substâncias orgânicas voláteis ou apenas com um teor muito pequeno de compostos orgânicos voláteis. Além disso, é desejada uma estabilidade alta das composições aquosas de substância activa com respeito aos processos de separação no armazenamento prolongado e durante a diluição com água.

Este objectivo é alcançado por um processo que compreende as seguintes etapas:

a) provisão de uma suspensão aquosa de partículas de substância activa sólidas de pelo menos uma substância activa que tenha uma solubilidade em água não superior a 5 g/l a 25° C/1013 mbar, compreendendo, para a estabilização das partículas da substância activa, pelo menos uma substância tensioactiva, onde as partículas da substância activa na suspensão têm um tamanho médio de partícula, determinado pela dispersão de luz dinâmica, de não superior a 1200 nm,

b) polimerização de emulsão de uma primeira composição

monomérica M1 na suspensão aquosa da substância activa, em que a composição monomérica M1 compreende pelo menos 95% em peso, com base no seu peso total, de pelo menos um monómero neutro, monoetilenicamente insaturado M1.1 que tenha uma solubilidade em água não superior a 30 g/l em 25° C/1013 mbar, dando uma dispersão aquosa de partículas de substância activa poliméricas, e

c) polimerização de emulsão de uma segunda composição monomérica M2 numa dispersão aquosa das partículas de substância activa poliméricas obtidas na etapa b), em que a composição monomérica M2 compreende pelo menos 60% em peso, com base no seu peso total, de pelo menos um monómero neutro, monoetilenicamente insaturado M2.1 que tenha uma solubilidade em água não superior a 30 g/l a 25° C/1013 mbar.

Consequentemente, a presente invenção diz respeito ao processo aqui descrito e às composições de substância activa aquosa obtidas pelo processo.

As composições aquosas de substância activa obtidas pelo processo de acordo com a invenção compreendem a substância activa na forma de partículas de substância activa polimérica, colocadas em suspensão, finamente divididas, onde o diâmetro de partícula médio das partículas de substância activa poliméricas é geralmente abaixo de 1200 nm, frequentemente abaixo de 1000 nm, em particular, abaixo de 600 nm e especialmente abaixo de 300 nm, por exemplo, no âmbito de 10 a 300 nm, preferivelmente no âmbito de 20 a 250 nm e especialmente no âmbito de 30 a 200 nm. Os tamanhos de partícula determinados do polímero finamente dividido são tamanhos de partículas de peso-médio que podem ser determinados pela dispersão de luz dinâmica. O perito

na arte está familiarizado com métodos para atingir este ponto, por exemplo, de H. Wiese em D. Distler, *Wässrige Polymerdispersionen*, Wiley-VCH 1999, capítulo 4.2.1, p. 40 ff. e a literatura citada no mesmo e, também H. Auweter, D. Horn, *J. Colloid Interf. Sci.* 105 (1985) 399, D. Lilge, D. Horn, *Colloid Polym. Sci.* 269 (1991) 704 ou H. Wiese, D. Horn, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 6429.

As substâncias activas no contexto desta invenção são geralmente, em princípio, todas as substâncias causam uma reacção fisiológica em um organismo mesmo em baixa concentração. As substâncias activas são preferivelmente as substâncias activas para a protecção de plantas e para a protecção de materiais, isto é, as substâncias activas dos grupos dos herbicidas, fungicidas, insecticidas, acaricidas, nematocidas, bactericidas, algicidas, moluscidas, reguladores de crescimento e outros biocidas.

Para o processo de acordo com a invenção, isto foi observado ser vantajoso se a substância activa estiver presente como um sólido em uma temperatura de 40°C, em particular a 50°C, de modo particularmente preferido a 60°C, muito de modo muito particularmente preferido a 70°C e especialmente a 80°C, isto é, a substância activa tem um ponto de fusão ou de decomposição acima de 40°C, em particular acima de 50°C, de modo particularmente preferido acima de 60°C, de modo muito particularmente preferido acima de 70°C e especialmente acima de 80°C, por exemplo, na faixa de 80 a 300°C. A substância activa pode ser inorgânica ou orgânica.

O perito na arte está familiarizado com substâncias activas adequadas, por exemplo, de *Ullmanns Encyclopedia of*

Industrial Chemistry, 5^a ed. em CD-ROM, Wiley VCH 1997: capítulo Fungicidas, Insect Control and Weed Control, assim como do Compendium of Pesticide Common Names, <http://www.hclrss.demon.co.uk/index.html>.

São particularmente consideradas as seguintes substâncias activas:

Substâncias herbicidamente activas, em particular:

- 1,3,4-tiadiazóis, tais como butidazol e ciproazol;
- amidas, tais como alidocloro, benzoilprop-etilo, bromobutido, clortiamida, dimepiperato, dimetenamida, difenamida, etobenzanida, flamprop, flampropmetilo, fosamina, isoxaben, metazacloro, monalida, naptalam, pronamida, propanilo, propizamida, quinonamida;
- aminotriazóis, tais como, amitrol,
- anilidas, tais como, anilofos, mefenacet, pentanoclor;
- ácidos ariloxialcanóicos, tais como, 2,4-D, 2,4-DB, clomeprop, diclorprop, diclorprop-P, fenoprop, fluroxipir, MCPA, MCPB, mecoprop, mecoprop-P, napropamida, napropanilida, triclopir;
- ácidos benzóicos, tais como, cloramben, dicamba;
- benzotiadiazinonas, tais como, bentazona;
- branqueadores, tais como clomazona, diflufenicano, fluorocloridona, flupoxame, fluridona, carbutilato, pirazolato, sulcotriona, mesotriona;
- carbamatos, tais como asulam, carbetamida, clorbufame, clorprofame, desmedifame, fenmedifame, vernolato;
- ácidos quinolínicos, tais como, quinclorac, quinmerac;
- ácidos dicloropropiónicos, tais como, dalapon;
- diidrobenzofuranos, tais como, etofumesato;
- diidrofuran-3-onas, tais como, flurtamona;
- dinitroanilinas, tais como benefin, butralin, dinitramina, etalfiuralin, flucloralin, isopropalin,

nitralin, orizalin, pendimetalin, prodiamina, profluralin, trifluralin;

- dinitrofenóis, tais como bromofenoxim, dinoseb, acetato de dinoseb, dinoterb, DNOC, acetato de minoterb;
- éteres difenílicos, tais como acifluorfen, acifluorfen-sódio, aclonifen, bifenox, quiornitrofen, difenoxuran, etoxifen, fluorodifen, fluoroglicofen-etila, fomesafen, furiloxifen, lactofen, nitrofen, nitrofluorfen, oxifluorfen;
- uréias, tais como benztiazuron, DCU, diflufenzopir, metabenztiazuron;
- imidazolinonas, tais como, imazametapir, imazapir, imazaquin, imazetabenzmetilo, imazetapir, imazapic, imazamox;
- oxadiazóis, tais como, metazol, oxadiargil, oxadiazon;
- oxiranos, tais como, tridifano;
- fenóis, tais como, bromoxinil, ioxinil;
- ésteres do ácido fenoxifenoxipropiônico, tais como, clodinafop, cialofop-butilo, diclofop-metilo, fenoxaprop-etilo, fenoxaprop-p-etilo, fentiaprop-etilo, fluazifopbutilo, fluazifop-p-butilo, haloxifop-etoxietilo, haloxifop-metilo, haloxifopp-metilo, isoxapirifop, propaquizafop, quizalofop-etilo, quizalofop-p-etilo, quizalofop-tefurilo;
- ácidos fenilacéticos, tais como, clorfenac;
- feniluréias, tais como, buturon, clorotoluron, clorbromuron, cloroxuron, dimefuron, diuron, fenuron, isoproturon, linuron, monolinuron, monuron, metobenzuron, metobromuron, metoxuron, neburon;
- ácidos fenilpropiônicos, tais como, clorofenprop-metilo;
- Substâncias ppi-ativas, tais como, benzofenap, flumiclorac, flumiclorac-pentilo, flumioxazin,

- flumipropin, flupropacilo, pirazoxifeno, sulfentrazone, tidiazimina;
- pirazóis, tais como, nipiraclofen;
 - piridazinas, tais como, cloridazon, hidrazida maléica, norflurazon, piridato;
 - ácidos piridinocarboxílicos, tais como, clopiralid, ditiopir, picloram, tiazopir;
 - éteres pirimidílicos, tais como, piritiobac-ácido, piritiobac-sódio, KIH-2023, KIH-6127;
 - sulfonamidas, tais como, flumetsulam, metosulam;
 - sulfoniluréias, tais como, amidossulfuron, azimsulfuron, bensulfuron-metilo, clorimuron-etilo, clorsulfuron, cinossulfuron, ciclossulfamuron, etoxisulfuron, etametsulfuron-metilo, flazasulfuron, flupirsulfuron-metilo, foramsulfuron, halosulfuron-metilo, imazosulfuron, idosulfuron, metsulfuron-metilo, nicosulfuron, oxasulfuron, primisulfuron, prosulfuron, pirazosulfuron-etilo, rimsulfuron, sulfometuron-metilo, sulfosulfuron, tifensulfuron-metilo, triasulfuron, tribenuronmetilo, triflusulfuron-metilo, tritosulfuron;
 - tiadiazoliluréias, tais como, etidimuron, tebutiuron, tiazafluron;
 - triazinas, tais como, ametrin, atrazina, atraton, cianazina, ciprazina, desmetrina, dipropetrin, isometiozina, propazina, prometrin, prometon, sebutilazina, secbumeton, simazina, tebutrin, terbumeton, terbutilazina, trietazina;
 - triazolcarboxamidas, tais como, triazofenamida;
 - uracilos, tais como, bromacilo, butafenacilo, lenacilo, terbacilo;
 - além de azafenidina, aziprotrina, bromuron, benazolina, benfuresato, bensulida, benzofluoro,

bentazona, bromofenoxim, butamifos, cafenstrol, clortal-dimetila, cinmetilina, cinidon-etila, defenuron, diclobenila, endotal, fluorbentranila, flutiacet-metila, inixila, isoxaflutol, mefluidida, metazol, metribuzin, metramitron, perfluidona, piperofos, topramezona;

- Substâncias activas de protecção de plantas do tipo ciclo-hexanona, tais como, aloxidim, cletodim, cloproxidim, cicloxidim, setoxidim e tralcoxidim. As substâncias herbicidamente activas do tipo ciclo-hexanona muito particularmente preferidas são: tepraloxidim (cf. AGROW, No. 243, 3.11.95, página 21, caloxidim) e 2-(1-[2-{4-clorofenóxi}-propiloxiimino]butil)-3-hidróxi-5-(2H-tetraidrotiopiran-3-il)-2-ciclo-hexen-1-ona e, uma substância herbicidamente activa muito particularmente preferida do tipo sulfonilureia é: N-((4-metóxi-6-[trifluorometil]-1,3,5-triazin-2-il)amino)-carbonil)-2-(trifluorometil)-benzenossulfonamida;

Substâncias activas fungicidas, em particular:

- acilalaninas, tais como, benalaxilo, metalaxilo, ofurace, oxadixilo;
- derivados de amina, tais como, aldimorf, dodina, dodemorf, fenpropimorf, fenpropidin, guazatina, iminoctadina, espiroxamina, tridemorf;
- anilinopirimidinas, tais como, pirimetanilo, mepanipirim ou ciprodinilo;
- antibióticos, tais como, ciclo-heximida, griseofulvin, casugamicina, natamicina, polioxina e estreptomicina;
- azóis: azaconazol, bitertanol, bromoconazol, ciproconazol, diclobutrazol, difenoconazol, dinitroconazol, epoxiconazol, fenbuconazol,

fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, cetoconazol, hexaconazol, metconazol, miclobutanilo, penconazol, propiconazol, protioconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefon, triadimenol, triflumizol, triticonazol;

- dicarboximidas, tais como, iprodiona, miclozolina, procimidona, vinclozolina;
- ditiocarbamatos: ferbam, nabam, maneb, mancozeb, metam, metiram, propineb, policarbamato, tiram, ziram, zineb;
- compostos heterocíclicos, tais como, anilazina, benomil, boscalid, carbendazim, carboxina, oxicarboxina, ciazofamid, dazomet, ditianon, famoxadona, fenamidona, fenarimol, fuberidazol, flutolanilo, furametpir, isoprotilano, mepronilo, nuarimol, probenazol, proquinazid, pirifenox, piroquilon, quinoxifen, siltiofam, tiabendazol, tifluzamida, tiofenato-metilo, tiadinila, triciclazol, triforina;
- derivados de nitrofenilo, tais como, binapacril, dinocap, dinobuton, nitroftalisopropilo;
- fenilpirróis, tais como, fencpiclonil e também fludioxonil;
- 2-metoxibenzofenonas como descrito na EP-A 897904 pela fórmula geral I, por exemplo, metrafenona;
- fungicidas não classificados como acibenzolar-S-metilo, bentiavalicarb, carpropamid, clorotalonil, ciflufenamid, cimoxanil, diclomezina, diclocimet, dietofencarb, edifenfos, etaboxam, fenexamida, fentin-acetato, fenoxanilo, ferimzona, fluazinam, fosetil, foestilalumínio, improvalicarb, hexaclorobenzol, pencicuron, propamocarb, ftalida, toloclofos-metilo, quintozeno, zoxamida;

- estrobilurinas como descrito no WO 03/075663 pela fórmula geral I, por exemplo: azoxiestrobina, dimoxiestrobina, fluoxaestrobina, cresoxim-metilo, metominoestrobina, orisaestrobina, picoxiestrobina, piracloestrobina e trifloxiestrobina;
- derivados de ácido sulfénico, tais como, captafol, captan, diclofluanid, folpet, tolilfluanid;
- cinamidas e análogos destas, tais como, dimetomorf, flumetover, flumorf;
- 6-aryl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidinas como descrito, por exemplo, no WO 98/46608, WO 99/41255 ou WO 03/004465 em cada caso pela fórmula geral I, por exemplo, 5-cloro-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo-[1,5-a]pirimidina, 5-cloro-7-(4-metil-piperazin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina, 5-cloro-7-(piperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina, 5-cloro-7-(morfolin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pirimidina, 5-cloro-7-(isopropil-amino)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina, 5-cloro-7-(ciclopentilamino)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina, 5-cloro-7-(2,2,2-trifluoroetilamino)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]-pirimidina, 5-cloro-7-(1,1,1-trifluoropropan-2-ilamino)-6-(2,4,6-trifluoro-fenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina, 5-cloro-7-(3,3-dimetilbutan-2-ilamino)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina, 5-cloro-7-(ciclo-hexil-metil)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina, 5-cloro-7-(ciclo-hexil)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-

[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
5-cloro-7-(2-metilbutan-3-il)-6-(2,4,6-
trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
5-cloro-7-(3-metilpropan-1-il)-6-(2,4,6-
trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]-pirimidina, 5-
cloro-7-(4-metilciclo-hexan-1-il)-6-(2,4,6-
trifluorofenil)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pirimidina,
5-cloro-7-(hexan-3-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-
[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pirimidina,
5-cloro-7-(2-metilbutan-1-il)-6-(2,4,6-trifluoro-
fenil)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pirimidina,
5-cloro-7-(3-metilbutan-1-il)-6-(2,4,6-
trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
5-cloro-7-(1-metilpropan-1-il)-6-(2,4,6-
trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina, 5-
metil-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-
trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
5-metil-7-(4-metil-piperazin-1-il)-6-(2,4,6-
trifluorofenil)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pirimidina,
5-metil-7-(morfolin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-
[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
5-metil-7-(piperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-
[1,2,4]triazolo-[1,5-a]-pirimidina,
5-metil-7-(isopropilamino)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-
[1,2,4]triazolo-[1,5-a]pirimidina,
5-metil-7-(ciclopentilamino)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-
[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pirimidina,
5-metil-7-(2,2,2-trifluoretilamino)-6-(2,4,6-
trifluoro-fenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
5-metil-7-(1,1,1-trifluoropropan-2-il-amino)-6-(2,4,6-
trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
5-metil-7-(3,3-dimetilbutan-2-ilamino)-6-(2,4,6-
trifluoro-fenil)-[1,2,4]triazolo-[1,5-a]-pirimidina,

5-metil-7-(ciclo-hexilmetil)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]-triazolo-[1,5-a]pirimidina,
 5-metil-7-(ciclo-hexil)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]-triazolo-[1,5-a]pirimidina,
 5-metil-7-(2-metilbutan-3-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pirimidina, 5-metil-7-(3-metilpropan-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina, 5-metil-7-(4-metilciclo-hexan-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
 5-metil-7-(hexan-3-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina,
 5-metil-7-(2-metilbutan-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]-pirimidina, 5-metil-7-(3-metilbutan-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina e 5-metil-7-(1-metilpropan-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]-pirimidina;

- fungicidas de amida, tais como, cicloflufenamid e, também (Z)-N-[a-(ciclo-propilmetoxiimino)-2,3-difluoro-6-(difluorometóxi)benzil]-2-fenilacetamida;

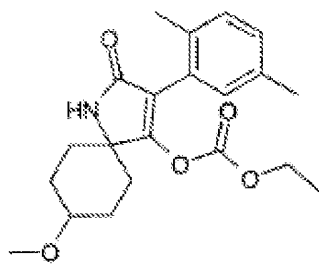
Insecticidas, em particular:

- organofosfatos, tais como, azinfos-metilo, azinfos-etilo, clorpirifos, clorpirifos-metilo, clorfenvinfos, diazinon, dimetilvinfos, dioxabenzofos, disulfoton, etiona, EPN, fenitrotion, fention, heptenofos, isoxationa, malationa, metidationa, metil-parationa, paraoxon, parationa, fentoato, fosalona, fosmet, forato, foxim, pirimifos-metilo, profenofos, protiofos, primifosetilo, piraclofos, piridafention, sulprofos, triazofos, triclorfon, tetraclorvinfos,

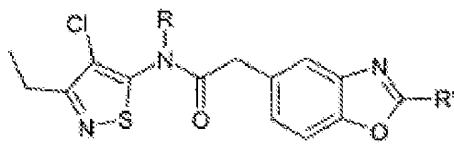
vamidotion;

- carbamatos, tais como, alanicarb, benfuracarb, bendiocarb, carbarilo, carbofurano, carbosulfano, fenoxicarb, furatiocarb, indoxacarb, metiocarb, pirimicarb, propoxur, tiodicarb, triazamato;
- piretróides, tais como, acrinatrin, aletrin, bioaletrin, bartrin, bioetanometrin, ciclettrin, bifenttrin, ciflutrin, beta-ciflutrin, cicloprotrin, cipermetrin, cifenotrin, deltametrin, dimeflutrin, dimettrin, empenttrin, esfenvalerato, etofenprox, flufenprox, halfenprox, protifenbuto, fenpirittrin, fenflutrin, fenpropatrin, fenvalerato, flucitrinato, furetrin, imiprotrin, metoflutrin, cialo trin, lambda-cialo trin, gama-cialottrin, permetrin, biopermetrin, transpermetrin, fenottrin, praletrin, proflutrin, piresmetrin, resmetrin, bioresmetrin, cismetrin, silafluofen, fluvalinato, tau-fluvalinato, teflutrin, teraletrin, tetramettrin, tralomettrin, alfa-cipermetrin, beta-cipermetrin, teta-cipermetrin, zeta-cipermetrin, permetrin;
- reguladores de crescimento artrópode: a) inibidores de síntese de quitina, por exemplo, benzoiluréias, tais como, clorfluazuron, diflubenzuron, flucicloخورon, flufenoxuron, hexaflumuron, lufenuron, novaluron, teflubenzuron, triflumuron; buprofezin, diofenolan, hexitiazox, etoxazol, clofentazina; b) antagonistas de ecdisona, tais como, halofenozida, metoxifenozida, tebufenozida; c) juvenóides, tais como, piriproxifen, metopreno; d) inibidores de biossíntese de lipídeo, tais como, espirodiclofen;
- neonicotinóides, tais como, flonicamid, clotianidin, dinotefurano, imidacloprid, tiametoxam, nitiazina, acetamiprid, tiacloprid;

- outros inseticidas não classificados, tais como, abamectin, acequinocilo, acetamiprid, amitraz, azadiractina, bensultap, bifenazato, cartap, clorfenapir, clordimeform, diafentiuron, dinetofurano, diofenolan, emamectina, endosulfan, etiprol, fenazaquina, fipronila, formetanato, cloridreto de formetanato, gama-HCH, hidrametilnon, imidacloprid, indoxacarb, isoprocarb, metolcarb, piridabeno, pimetozina, espinosad, tebufenpirad, tiametoxam, tiociclam, piridalila, flonicamid, fluacipirim, milbemectina, espiromesifeno, flupirazofos, NC 512, tolfenpirad, flubendiamida, bistrifluron, benclotiaz, pirafluprol, piriprol, amidoflumet, flufenerim, ciflumetofeno, acequinocila, lepimectina, proflutrin, dimeflutrin, XMC e xililcarb e
- compostos das seguintes fórmulas



- aminoisotiazóis da fórmula

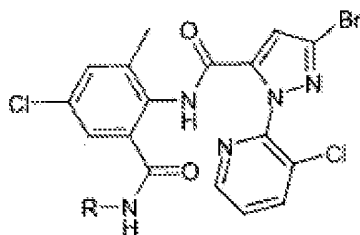


em que

R é $\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_3$ ou H e

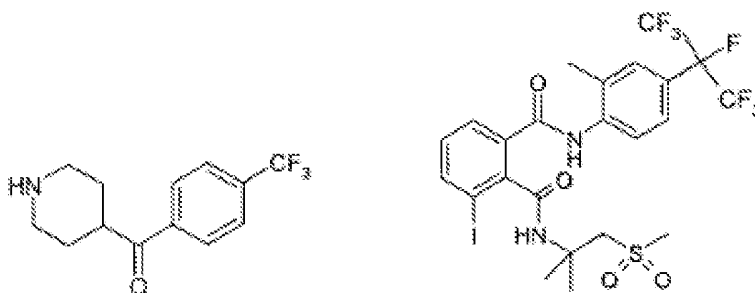
R' é $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$;

- antranilamidas da fórmula



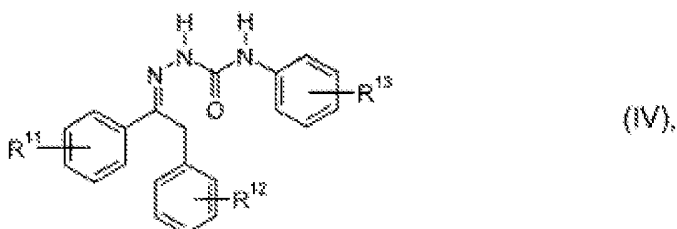
em que R é alquilo em C₁-C₄, tais como, metilo, etilo, isopropilo ou n-butilo,

- compostos das fórmulas abaixo



além disso

- N-fenilsemicarbazonas como descrito na EP-A 462 456 pela fórmula I, em particular compostos da fórmula geral IV



em que R¹¹ e R¹² independentemente um do outro são hidrogénio, halogéneo, CN, aquilo em C₁-C₄, alcóxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ ou haloalcóxi C₁-C₄ e R¹³ é alcóxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ ou haloalcóxi C₁-C₄, por exemplo, composto IV em que R¹¹ é 3-CF₃ e R¹² é 4-CN e R¹³ é 4-OCF₃ (= metaflumizona);

acaricidas, em particular bromopropilato, espirodiclofeno, clofentezina, fenpiroximato, hexitiazox;

reguladores de crescimento, por exemplo, ancimidol, azoluron, clorflurenol-metila, flurprimidol, forclorfenuron, indolilbutyric ácido, mefluidida, 1-naftilacetamida, ácido 1-naftilacético, ácido 2-naftilóxiacético (éster), paclobutrazol, tidiazuron, 3-CPA, 4-CPA, BAP, butifos, tribufos, butralin, clorflurenol, clofencet, ciclanilida, daminozida, dicamba, dicegulac sódico, dimetipin, clorfenetol, etacelasil, etefon, eticlozato, fenoprop, 2,4,5-TP, fluoridamida, flurprimidol, flutriafol, guazatin, imazalila, caretazan, cinetina, lactidiclor-etila, hidrazida maléica, naptalam, quinmerac, sintofen, tetciclacis, ácido triiodobenzóico, triapentenol, triazetan, tribufos, trinexapac-etila, uniconazol, profam e ácido giberílico e giberelinas. O último inclui, por exemplo, as giberelinas GA₁, GA₃, GA₄, GA₅ e GA₇ etc. e as exo-16,17-diidrogiberelinas correspondentes e derivados destas, por exemplo, os ésters com ácidos carboxílicos em C₁-C₄;

bactericidas, em particular 1,2-benzisotiazol-3(2H)-ona (BIT), carbendazim, clorotoluron, misturas de 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona com 2-metil-4-isotiazolin-3-ona, 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamida (DBNPA), fluometuron, carbamato de 3-iodo-2-propinilbutila (IPBC), isoproturon, 2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona (OIT), prometrin, propiconazol;

algicidas, em particular quinoclamina e quinonamida;

bactericidas, tais como, 2-fenilfenol, timol, 4-terc-amilfenol, 4-cloro-3-metilfenol, 4-cloro-2-benzilfenol e 4-cloro-3,5-dimetilfenol; e

moluscidas, tais como, clonitralid.

As substâncias activas preferidas para a preparação de composições de substância activa de acordo com o processo de acordo com a invenção são seleccionadas do grupo que consiste de fungicidas de conazol, insecticidas de estrobilurinas, piretróides e arilpirrol. Do mesmo modo, é dada preferência às composições de acordo com a invenção que compreendem uma das 6-aril-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidinas descritas acima.

No geral, a substância activa sólida, que pode ser amorfa, cristalina ou semi-cristalina e que já está, preferivelmente, presente na forma particulada, por exemplo, como um pó, como cristais, como um granulado ou como uma fusão solidificada cominuída, é usada para preparar a suspensão aquosa de partículas de substância activa sólida. As partículas da substância activa sólida podem ser de forma regular ou irregular. Por exemplo, as partículas da substância activa podem estar presentes na forma esférica ou virtualmente esférica ou na forma de agulhas. Naturalmente, também é possível usar misturas de substâncias activas diferentes.

Para preparar a suspensão aquosa das partículas da substância activa, a substância activa sólida é cominuída, preferivelmente moída, de uma maneira conhecida por si ao tamanho de partícula desejado.

A cominuição é realizada em aparelho adequado para este propósito, preferivelmente em moinhos, tais como, por exemplo, moinhos de bolas, moinhos de bolas agitadoras,

moinhos circulantes (moinhos de bolas agitadoras com sistema de trituração por pinos), moinhos de disco, moinhos de câmara anelar, moinhos de cone duplo, moinhos de rolo triplo e moinhos por batelada. Para dissipar a energia calorífica introduzida durante o processo de moagem, as câmaras de moagem são preferivelmente ajustadas com sistemas de esfriamento.

A cominuição é preferivelmente realizada por moagem húmida, isto é, a cominuição é realizada com adição de um líquido inerte, preferivelmente na presença de uma quantidade parcial, com preferência a quantidade maior, em particular pelo menos 80% - 100% do tensioactivo e, também, se apropriado, na presença de água e/ou um solvente orgânico não capaz de dissolver o substância activa. Os aparelhos adequados para moagem húmida são conhecidos. Estes incluem, em particular, os moinhos mencionados acima e moinhos de rolo triplo. Particularmente adequado é o moinho de bolas Drais Superflow DCP SF 12, o sistema de moinho circulante ZETA de Netzsch-Feinmahltechnik GmbH ou o moinho de disco de Netzsch Feinmahltechnik GmbH, Seib, Alemanha.

A cominuição é preferivelmente realizada de uma maneira tal que o diâmetro médio das partículas da substância activa depois da cominuição estará na faixa de 20 nm a 1,2 μm , preferivelmente na faixa de 20 a 1000 nm, em particular na faixa de 30 a 800 nm, de modo particularmente preferido na faixa de 40 a 500 nm e de modo particularmente muito preferido na faixa de 50 a 200 nm. Como um resultado de processos de agregação, tamanhos de partícula na faixa de 300 a 1200 nm e em particular, na faixa de 500 a 1000 nm são frequentemente observados depois que o processo de moagem ter sido completado. Entretanto, em geral, o grau de

cominuição real é muito maior, isto é, o tamanho de partícula primária das partículas da substância activa agregada é muito menor e está nas faixas dadas acima como sendo particularmente preferido ou muito particularmente preferido. Isto é facilmente estabelecido pelo perito na arte, realizando-se as etapas de polimerização do processo de acordo com a invenção em que estes agregados são divididos, de modo que os tamanhos de partículas obtidos durante polimerização reflectam os tamanhos de partículas conseguidos durante a cominuição. Usando-se alguns testes padrão, o perito na arte é geralmente capaz de estabelecer as condições do processo de cominuição requeridas para alcançar o tamanho de partícula desejado das partículas da substância activa.

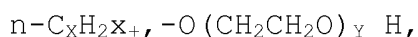
O tempo requerido para a cominuição depende de uma maneira conhecida por si no grau desejado de finura ou do tamanho de partícula desejado da partícula de substância activa e pode ser determinado pela pessoa habilitada na técnica em experimentos padrão. Os tempos de moagem de, por exemplo, na faixa de ½ hora a 48 horas foram observados ser adequados, embora um período de tempo maior também seja concebível. Um tempo de cominuição de 5 a 24 horas é preferido.

As condições de pressão e de temperatura durante a cominuição geralmente, não são críticas; desse modo, por exemplo, a pressão atmosférica foi observada como sendo adequada. As temperaturas, por exemplo, na faixa de 10°C a 100°C foram observadas como temperaturas adequadas; as temperaturas escolhidas são usualmente temperaturas nas quais a substância activa está presente como um sólido.

De acordo com a invenção, a suspensão aquosa, fornecida na etapa a), das partículas da substância activa, compreende pelo menos um tensoactivo para estabilizar as partículas da substância activa. O tensoactivo pode ser adicionado durante a cominuição das partículas da substância activa ou subseqüentemente a isso. Preferivelmente, antes da cominuição a substância activa é misturada com a quantidade maior, preferivelmente com pelo menos 80% e em particular com a quantidade total do tensoactivo compreendido na suspensão aquosa das partículas da substância activa.

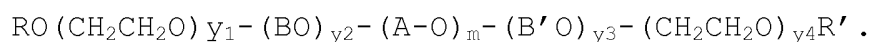
O tensoactivo é preferivelmente um tensoactivo não iónico. Entretanto, os tensoactivos iónicos e misturas de tensoactivos não iónicos com os tensoactivos iónicos são também adequados, a proporção de tensoactivos não iónicos na mistura sendo preferivelmente de pelo menos 50% em peso, em particular de 70 a 99% em peso. A razão em peso de substância activa para tensoactivo pode ser escolhida a partir de uma ampla faixa e geralmente, está na faixa de 50:1 a 1:2, preferivelmente na faixa de 20:1 a 1:1 e em particular na faixa de 10:1 a 1,3:1.

Os exemplos de tensoactivos não iónicos adequados são, por exemplo, mono, di e trialkilfenóis etoxilados (grau de etoxilação: de 3 a 50, alquilo radical: C₃-C₁₂) e álcoois gordos etoxilados (grau de etoxilação: de 3 a 80; alquilo radical: C₈-C₃₆). Os exemplos destes são as marcas registradas Lutensol[®] da BASF AG ou as marcas registradas Triton[®] da Union Carbide. Particularmente preferidos são álcoois gordos de cadeia linear etoxilados da fórmula



onde x são números inteiros na faixa de 10 a 24, preferivelmente na faixa de 12 a 20. A variável y é

preferivelmente um número inteiro na faixa de 5 a 50, particular e preferivelmente 8 a 40. Os álcoois gordos de cadeia linear etoxilados usualmente estão presentes como uma mistura de vários álcoois gordos etoxilados que tem um grau de etoxilação diferente. No contexto da presente invenção a variável y denota a média (média numérica). Outros tensioactivos não iónicos adequados são copolímeros, em particular copolímeros de bloco de óxido de etileno e pelo menos um óxido de alquilenos C_3-C_{10} , por exemplo, copolímeros de tribloco da fórmula



em que m é 0 ou 1, A é um radical derivado de um diol alifático, cicloalifático ou aromático, por exemplo, etano-1,2-diíla, propano-1,3-diíla, butano-1,4-diíla, ciclohexano-1,4-diíla, ciclohexano-1,2-diíla ou bis(ciclohexil)-metano-4,4'-diíla, B e B' independentemente um do outro são propano-1,2-diíla, butano-1,2-diíla ou feniletano-1,2-diíla, R e R' são hidrogénio ou alquilo C_1-C_{10} , y_1 e y_4 independentemente um do outro representam um número de 2 a 100 e y_2 , y_3 independentemente um do outro representam um número de 2 a 100, onde a soma $y_1 + y_2 + y_3 + y_4$ preferivelmente, está na faixa de 20 a 400, que corresponde a um peso molecular numérico médio na faixa de 1000 a 20.000. A é preferivelmente etano-1,2-diíla, propano-1,3-diíla ou butano-1,4-diíla. B é preferivelmente propano-1,2-diíla.

Os tensioactivos iónicos adequados são os emulsificantes aniónicos e catiónicos e colóides protectores mencionados abaixo em conexão com a etapa b) ou etapa c).

Durante a cominuição, água pode ser adicionada. A quantidade de água é preferivelmente de 0,5 a 5 partes em peso, com base em 1 parte em peso da substância activa. Também é possível adicionar auxiliares de moagem não iónicos habituais.

Em uma variante, a substância activa é cominuída na presença de sílica nanoparticular. A sílica nanoparticular é a sílica que tem um tamanho médio de particular < 100 nm, por exemplo, na faixa de 1 a 100 nm e em particular, na faixa de 5 a 50 nm. Aqui, a sílica nanoparticular, é preferivelmente utilizada numa quantidade de 1 a 50% em peso, com base na substância activa a ser cominuída. A sílica é usualmente utilizada na forma de uma dispersão aquosa que geralmente tem um teor de sólidos de 5 a 50% em peso e em particular de 10 a 40% em peso de sílica, com base no peso total da dispersão. O uso de sílica nanoparticular resulta em uma estabilização melhorada das partículas da substância activa pelo impedimento da aglomeração das partículas do substância activa e, em virtude de sua acção abrasiva, isto também intensifica o processo de divisão. A sílica nanoparticular, em particular as dispersões aquosas de sílica nanoparticular, são conhecidas pela pessoa habilitada na técnica e comercialmente disponível, por exemplo, sob o nome Köstrosol® 0830 da Chemiewerk Bad Köstritz GmbH.

As partículas de substância activa cominuída resultantes são subsequentemente colocadas em suspensão em um meio aquoso, que produz uma suspensão aquosa das partículas da substância activa. Para a dispersão, é possível usar qualquer aparelho que promova a mistura das partículas de substância activa com o meio aquoso, por exemplo,

homogeneizadores de ultra-som de recipiente agitado, homogeneizadores de alta pressão, aparelho Ultra-Turrax e misturadores estáticos, por exemplo, sistemas que tem bocais de mistura.

No contexto da presente invenção, os meios aquosos devem ser entendidos como significando meios líquidos que compreendem água como o componente principal, por exemplo, pelo menos 60% em peso, preferivelmente pelo menos 80% em peso e especialmente pelo menos 90% em peso. Como componentes adicionais, o meio aquoso também pode compreender tensioactivos como descrito acima. Além disso, o meio aquoso já pode compreender a parte ou a quantidade total dos monómeros M1 a ser polimerizada na etapa b). Numa forma de realização preferida, água é o único componente volátil do meio aquoso.

A quantidade de meio aquoso é preferivelmente escolhida tal que a mistura da razão em peso das partículas da substância activa e de tensioactivo para o meio aquoso está na faixa de 2:1 a 1:20 e em particular de 1,1:1 para 1:10.

Para suspender as partículas da substância activa, as condições de pressão e temperatura geralmente, não são críticas; em geral, condições sob as quais as partículas da substância activa não fundidas são escolhidas. As temperaturas adequadas são, por exemplo, na faixa de 5 a 100°C, preferivelmente de 20 a 85°C e, pressões na faixa da pressão atmosférica a 10 bar.

Alternativamente, as suspensões aquosas das partículas da substância activa podem ser preparadas pelos métodos de precipitação. Tais métodos de precipitação geralmente

compreendem dissolver a substância activa em um solvente miscível em água e depois misturando a solução com água na presença do tensioactivo, dando uma suspensão finamente dividida da substância activa insolúvel em água que adicionalmente compreende o tensioactivo e o solvente orgânico. O solvente orgânico é então, geralmente, removido. Os processos para alcançar isto foram descritos para a preparação das dispersões aquosas de corantes e podem ser utilizados de uma maneira análoga para preparar a suspensão aquosa de compostos activos.

Na suspensão obtida na etapa a), uma polimerização de emulsão da composição monomérica M1 é realizada, se apropriado depois da diluição com meio aquoso. Abaixo, os monómeros da composição monomérica M1 também são referidos como monómeros M1. Isto dá uma dispersão aquosa de um polímero insolúvel em água que é formada pelo menos parcialmente na superfície das partículas da substância activa.

Antes da iniciação da polimerização, o conteúdo de substância activa na suspensão aquosa é preferivelmente ajustado na faixa de 0,1 a 400 g/l, em particular na faixa de 0,5 a 300 g/l e especialmente de 1 a 200 g/l, de suspensão, se apropriado por diluição com meio aquoso.

De acordo com a invenção, os monómeros M1 compreendem pelo menos 95% em peso, com base na quantidade total dos monómeros M1, preferivelmente pelo menos 99% em peso e em particular pelo menos 99,9% em peso, de monómeros neutros, monoetilenicamente insaturados M1.1 que têm uma solubilidade em água de não mais do que 30 g/l a 25° C/1013 mbar. Sob estas condições, a solubilidade em água dos

monómeros M1.1 é, em particular, de 0,01 a 20 g/l e especialmente de 0,1 a 10 g/l. Os monómeros adequados M1.1 compreendem monómeros vinilaromáticos, tais como, estireno, α -metilestireno, terc-butilaestireno e viniltolueno, ésteres de ácidos mono e dicarboxílicos, α,β -monoetilenicamente insaturados que tem de 3 a 8 e, em particular 3 ou 4 átomos de carbono com alcanóis C_1-C_{10} ou com ciclo-alcanóis C_5-C_8 , em particular os ésteres de ácido acrílico, de ácido metacrílico, de ácido crotónico, os diésteres de ácido maleico, de ácido fumárico e de ácido itacónico e, particularmente preferidos os ésteres de ácido acrílico com alcanóis C_2-C_{10} (= acrilatos de alquila C_2-C_{10}), tais como, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etilexilo e acrilato de 3-propileptilo e, os ésteres de ácido metacrílico com alcanóis C_2-C_{10} , tais como, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de n-hexilo e outros. Os monómeros adequados M1.1 são, além disso, ésteres vinílicos e alílicos) ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos que têm de 3 a 10 átomos de carbono, por exemplo, propionato de vinila e, também os ésteres vinílicos de ácidos Versatic® (vinil versatatos), haletos vinílicos, tais como, cloreto de vinilo e cloreto de vinilideno, diolefinas conjugadas, tais como, butadieno e isopreno e, também olefinas C_2-C_6 , tais como, etileno, propeno, 1-buteno e n-hexeno. Os monómeros preferidos M1.1 são monómeros vinilaromáticos, acrilatos de alquila em C_2-C_{10} , em particular, acrilatos de alquila em C_2-C_8 , especialmente acrilato de terc-butilo e, também metacrilatos de alquila em C_2-C_{10} e, em particular, metacrilatos de alquila em C_2-C_4 . Em particular, pelo menos

70% em peso dos monómeros M1.1 são seleccionados de monómeros vinilaromáticos, em particular estireno, ésteres de ácido metacrílico com alcanóis em C₂-C₄ e acrilato de terc-butilo. Particularmente os monómeros preferidos M1.1 são monómeros vinilaromáticos, especialmente estireno e, misturas de monómeros vinilaromáticos com os acrilatos de alquilo em C₂-C₈ e ou metacrilatos de alquilo em C₂-C₄ mencionados acima, em particular, misturas que tem um teor de compostos vinilaromáticos de pelo menos 60% em peso, com base na quantidade total dos monómeros M1.1.

Além disso, os monómeros M1 também podem compreender até 5% em peso, por exemplo, de 0,1 a 5% em peso, com base no peso total dos monómeros M1, de um ou mais monómeros M1.2 etilenicamente insaturados diferente dos monómeros M1.1. Preferivelmente, a proporção dos monómeros M1.2 da quantidade total dos monómeros M1 é menor do que 1% em peso, em particular não mais do que 0,1% em peso. Os monómeros M1.2 podem ter 1 ou mais, por exemplo, 1, 2, 3 ou 4, ligações duplas etilenicamente insaturadas e são geralmente seleccionadas dos monómeros mencionados na etapa c) como monómeros M2.2.

Foi verificado como vantajoso escolher os monómeros da composição monomérica M1 tal que estes correspondem a um polímero 1 que tem uma temperatura de transição vítrea teórica de acordo com Fox $T_g(\text{Fox})$ de pelo menos 50°C. De acordo com Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II) 1, 123 [1956] e Ullmanns Enzyklopadie der technischen Chemie [Ullmann's Enciclopedia of Technical Chemistry], Weinheim (1980), pp. 17-18), o seguinte aplica-se à temperatura de transição vítrea de polímeros misturados com nenhuma reticulação ou pouca reticulação e massas molares grandes,

com boa aproximação:

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

onde X^1, X^2, \dots, X^n são as fracções de massa de monómeros 1, 2, ..., n e $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$ são as temperaturas de transição vítrea, em graus Kelvin, dos polímeros construídos, em cada caso de apenas um dos monómeros 1, 2, ..., n. O último é conhecido, por exemplo, de Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, vol. A 21 (1992), p. 169 ou de J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 3rd ed., J. Wiley, New York 1989.

Além disso, a temperatura de transição vítrea T_g deve ser entendida como significando a "temperatura de ponto médio" determinado de acordo com ASTM D 3418-82 pela análise térmica diferencial (DSC) (cf. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edição, volume A 21, VCH Weinheim 1992, p. 169 e, também Zosel, Farbe e Lack 82 (1976), pp. 125-134, ver também DIN 53765).

A polimerização dos monómeros M1 é realizada usando-se o método de uma polimerização de emulsão, isto é, o monómero M1 a ser polimerizado está presente como uma emulsão aquosa na mistura de polimerização.

Para esta finalidade, os monómeros M1 podem ser adicionados puros ou na forma de uma emulsão aquosa à suspensão da substância activa. Os monómeros M1, antes do início da polimerização, podem ser inicialmente carregados no reactor ou, podem ser adicionados numa ou mais porções ou continuamente sob condições de polimerização. Preferivelmente, a quantidade maior dos monómeros M1, em

particular pelo menos 80% e de modo particularmente preferível a quantidade total ou virtualmente a quantidade total é inicialmente carregada no recipiente de polimerização e, a polimerização é então iniciada pela adição de um iniciador de polimerização.

Na etapa b), os monómeros M1 são preferivelmente utilizados numa quantidade tal que a razão em peso de substância activa para monómero M1 está na faixa de 10:1 a 1:50, em particular 5:1 a 1:30 e particular e preferivelmente na faixa de 2:1 a 1:20.

Os iniciadores adequados para a polimerização de emulsão na etapa b) são os iniciadores de polimerização adequados e habitualmente usados para uma polimerização de emulsão que inicia a polimerização radical de monómeros etilenicamente insaturados. Estes incluem azo compostos, tais como, 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxi-etil)propionamida, 1,1'-azobis(1-ciclo-hexanocarbonitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), dicloridreto de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenoisobutiroamidina) e dicloridreto de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), peróxidos orgânicos ou inorgânicos, tais como, peróxido de diacetilo, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de diamilo, peróxido de dioctanoóilo, peróxido de didecanoóilo, peróxido de dilauroóilo, peróxido de dibenzoóilo, peróxido de bis(ortoluóilo), peróxido de succinilo, peracetato de terc-butilo, permaleinato de terc-butilo, perisobutirato de terc-butilo, perpivalato de terc-butilo, peroctoato de terc-butilo, perneodecanoato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, peróxido de terc-butilo, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumeno, peróxi-2-etilexanoato de terc-

butilo e peroxidicarbamato de diisopropilo, sais de ácido peroxidissulfúrico e sistemas iniciadores de oxirredução.

Para a polimerização na etapa b), preferência é dada para usar um sistema iniciador oxirredução, em particular um sistema iniciador de oxirredução que compreende, como o agente oxidante, um sal de ácido peroxidissulfúrico, peróxido de hidrogénio ou um peróxido orgânico, tal como, hidroperóxido de terc-butilo. Como um agente de redução, os sistemas iniciadores de oxirredução preferivelmente, compreendem um composto de enxofre seleccionado, em particular, do grupo que consiste de bissulfito de sódio, hidroximetanossulfinato de sódio e o aduto de sulfito de hidrogénio e acetona. Outros agentes de redução adequados são compostos que contêm fósforo, tais como, ácido fosfórico, hipofosfitos e fosfinatos e, também hidrazina ou hidrato de hidrazina e ácido ascórbico. Sistemas iniciadores de oxirredução também podem compreender pequenas quantidades adicionadas de sais metálicos de oxirredução, tais como, sais de ferro, sais de vanádio, sais de cobre, sais de cromo ou sais de manganês, tais como, por exemplo, o sistema iniciador de oxirredução ácido ascórbico/ferro (II) sulfato/peroxidissulfato de sódio. Os sistemas iniciadores de oxirredução particularmente preferidos são aduto de bissulfito de acetona/hidroperóxido orgânico, tais como, hidroperóxido de terc-butilo; dissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)/hidroperóxido orgânico, tais como, hidroperóxido de terc-butilo; hidroximetanossulfinato de sódio/ hidroperóxido orgânico, tais como, hidroperóxido de terc-butilo; e ácido ascórbico/peróxido de hidrogénio.

O iniciador é usualmente utilizado em uma quantidade de 0,02 a 2% em peso e em particular de 0,05 a 1,5% em peso,

com base nas quantidades dos monómeros M1. A quantidade óptima de iniciador depende naturalmente do sistema iniciador usado e pode ser determinada pelo perito na arte em ensaios padrão. Alguns ou todos os iniciadores podem ser inicialmente carregados no recipiente de reacção.

Para realizar a polimerização dos monómeros M1, a pressão e a temperatura são de menor importância. Naturalmente, a temperatura depende do sistema iniciador usado e, uma pessoa habilitada na técnica é capaz de determinar uma excelente temperatura de polimerização pelos peritos na arte em ensaios padrão. A temperatura de polimerização está usualmente na faixa de 0 a 110°C, frequentemente na faixa de 30 a 95°C. Vantajosamente, a temperatura de polimerização escolhida é a temperatura em que a substância activa está presente como um sólido. A polimerização é usualmente realizada em pressão atmosférica. Entretanto, também pode ser realizada em pressão elevada, por exemplo, até 10 bar ou, em pressão levemente reduzida, por exemplo, > 800 mbar. O tempo de polimerização na etapa b) é preferivelmente de 1 a 120 minutos, em particular de 2 a 90 minutos e particular e preferivelmente de 3 a 60 minutos, os tempos de polimerização mais longos ou mais curtos também sendo possíveis.

Na etapa b), a polimerização é preferivelmente realizada sob "condições de inanição", isto é, condições que permitem pouca, se houver, formação de micelas vazias e desse modo, a formação de partículas poliméricas livres de substância activa. Para esta finalidade, nenhum outro tensioactivo é adicionado ou, uma quantidade de outro tensioactivo adicionado é tão pequena que as partículas da substância activa são umectadas por monómeros insolúveis em água e

estabilizados na fase aquosa. Deste modo, não existe nenhuma quantidade mensurável de gotículas estabilizadas de monómero M1 em que a polimerização acontecer presente na mistura de reacção e, os tensioactivos presentes na mistura de polimerização servem essencialmente para humedecer a superfície das partículas do substância activa e para o transporte de monómero M1 através da fase aquosa contínua. Preferivelmente, a quantidade de outros tensioactivos adicionados não é mais do que 5% em peso, por exemplo, 0,1 a 5% em peso, com base nos monómeros M1 a serem polimerizados. Os tensioactivos adicionais adequados são, além dos tensioactivos não iónicos, em particular, também emulsificantes aniónicos, por exemplo, sulfatos de aquilo, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de alquilarilo, éter de sulfatos de aquilo, éter de sulfatos de alquilarilo, sulfosuccinatos de (di)alquilo, tais como, monoésteres de ácido sulfossuccínico e diésteres de ácido sulfossuccínico e, éter de fosfato de alquilo e, além disso, os emulsificantes catiónicos mencionados na etapa c). Os emulsificantes adicionais preferidos na etapa b) são os emulsificantes aniónicos mencionados acima. Numa forma de realização preferida da invenção, a polimerização dos monómeros M1 é realizada na presença de um tal emulsificante aniónico.

Será observado que substâncias adicionais podem ser adicionadas a uma mistura de polimerização na etapa b) que são habituais em polimerização de emulsão, por exemplo, glicóis, polietileno glicóis, tampões/reguladores de pH, reguladores de peso molecular e inibidores de transferência de cadeia.

A Etapa b) fornece uma dispersão de polímero

aquoso/substância activa onde as partículas da substância activa da suspensão do substância activa inicialmente preparadas são revestidas pelo menos parcialmente pelo polímero insolúvel em água formado pelos monómeros M1. Nenhuma quantidade mensurável ou apenas quantidades extremamente pequenas de aglomerados são observados, que são geralmente menores do que 2% em peso, preferivelmente menores do que 0,2% em peso, com base nos sólidos compreendidos na dispersão.

Uma etapa adicional pode ser realizada por meio da qual o polímero disperso ou as partículas de substância activa revestidas de copolímero obtidas de acordo com b) são isoladas por operações de purificação, por exemplo, filtração, decantação, lavagem e, redispersadas para realizar a etapa c) do processo de acordo com a invenção. Preferivelmente, entretanto, a dispersão aquosa obtida de acordo com b) é ainda processada sem purificação adicional ou etapas de isolamento, isto é, *in situ*.

Na etapa c) do processo de acordo com a invenção, uma polimerização de emulsão dos monómeros M2 é realizada numa dispersão aquosa das partículas de substância activa polimérica na etapa b).

De acordo com a invenção, os monómeros M2 compreendem pelo menos 60% em peso, com base na quantidade total dos monómeros M2, preferivelmente pelo menos 70% em peso e em particular pelo menos 80% em peso de monómeros M2.1 neutros, monoetilenicamente insaturados que têm uma solubilidade em água não superior a 30 g/L a 25° C/1013 mbar. Os monómeros adequados são, em princípio, todos os monómeros mencionados como monómeros M1.1 e, também

metacrilato de metilo e acetato de vinilo.

Numa forma de realização preferida da presente invenção, os monómeros M2.1 usados na etapa c) compreendem pelo menos um monómero capaz de intumescer o polímero preparado na etapa b). O intumescimento deve ser entendido como significando que, sob condições normais, pelo menos 5% em peso de monómero M2.1 pode ser fisicamente incorporado no polímero da etapa b).

Numa forma de realização preferida da invenção, os monómeros M2.1 são seleccionados de monómeros vinilaromáticos e os ésteres de ácido C₃-C₁₀-mono e dicarboxílicos α,β -etilenicamente insaturados com alcanóis em C₁-C₁₀ mencionados acima, incluindo metacrilato de metilo ou, cicloalcanóis em C₃-C₁₀. Estes são monómeros que intumescem o polímero preparado na etapa b).

Além disso, os monómeros M2 também podem compreender até 40% em peso, por exemplo, de 0,5 a 40% em peso, em particular de 1 a 30% em peso, com base no peso total dos monómeros M2, de um ou mais monómeros M2.2 etilenicamente insaturados diferentes dos monómeros M2.1.

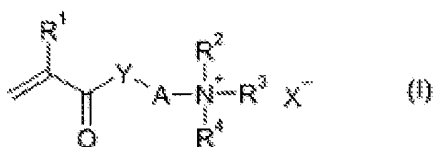
Os monómeros M2.2 incluem, em particular, monómeros M2.2a monoetilenicamente insaturados que têm pelo menos um grupo ácido ou pelo menos um grupo aniónico, em particular monómeros M2.2a que têm um grupo de ácido sulfónico, um grupo de ácido fosfónico ou um ou dois grupos de ácido carboxílico e, os sais dos monómeros M2.2a, em particular os sais de metal alcalino, por exemplo, os sais de sódio ou de potássio e, também os sais de amónio. Estes incluem ácidos sulfónicos etilenicamente insaturados, em particular

ácido vinilsulfônico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfônico, ácido 2-acriloxietanossulfônico e ácido 2-metacriloxietano-sulfônico, ácido 3-acrilóxi- e 3-metacriloxipropanossulfônico, ácido vinilbenzenossulfônico e sais destes, ácidos fosfônicos etilenicamente insaturados, tais como, ácido vinilfosfônico e éster dimetílico do ácido vinilfosfônico e sais destes e, ácidos C_3-C_8 mono e C_4-C_8 dicarboxílicos, α,β -etilenicamente insaturados, em particular, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotônico, ácido maleico, ácido fumárico e ácido itacônico. A proporção dos monómeros M2.2a é frequentemente não superior a 35% em peso, preferivelmente não mais do que 20% em peso, por exemplo, de 0,1 a 20% em peso e em particular de 0,5 a 15% em peso, com base na quantidade total dos monómeros M2.

Além disso, os monómeros M2.2 incluem os monómeros M2.2b monoetilenicamente insaturados, neutros que têm uma solubilidade em água de pelo menos 50 g/l a 25° C e em particular pelo menos 100 g/l a 25° C. Os exemplos destes são as amidas dos ácidos carboxílicos etilenicamente insaturados mencionados em cima, em particular acrilamida e metacrilamida, nitrilas etilenicamente insaturadas, tais como, metacrilo-nitrilo e acrilonitrilo, ésteres hidroxialquílicos dos ácidos monocarboxílicos C_3-C_8 α,β -etilenicamente insaturados e dos ácidos dicarboxílicos C_4-C_8 mencionados acima, em particular, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de 2- e 3-hidroxi-propilo, metacrilato de 2- e 3-hidroxi-propilo, ésteres dos ácidos mono e dicarboxílico, monoetilenicamente insaturados mencionados acima com polialquilenos glicóis C_2-C_4 , em particular, os ésteres destes ácidos carboxílicos com polietileno glicol ou alquilpolietilenos glicóis, onde

o radical de (alquil)polietileno glicol usualmente tem um peso molecular na faixa de 100 a 3000. Além disso, os monómeros M2.2b incluem N-vinilamidas, tais como, N-vinilformamida, N-vinilpirrolidona, N-vinilimidazol e N-vinilcaprolactame. A proporção dos monómeros M2.2b é preferivelmente não mais do que 20% em peso e em particular não mais do que 10% em peso, por exemplo, de 0,1 a 10 e em particular de 0,5 a 5% em peso, com base na quantidade total dos monómeros M2.

Além disso, os monómeros M2.2 incluem os monómeros M2.2c monoetilenicamente insaturados que têm pelo menos um grupo catiónico e/ou pelo menos um grupo que pode ser protonado em meios aquosos. Os monómeros M2.2c incluem em particular, aqueles que têm um grupo amino protonável, um grupo amónio quaternário, um grupo imino protonável ou um grupo imino quaternizado. Os exemplos de monómeros que têm um grupo imino protonável são N-vinilimidazol e vinilpiridinas. Os exemplos de monómeros que têm um grupo imino quaternizado são sais de N-alquil-vinilpiridínio e sais de N-alquil-N'-vinilimidazolínio, tais como, cloreto ou metossulfato de N-metil-N'-vinilimidazolínio. Entre os monómeros M2.2c, preferência particular é dada aos monómeros da fórmula geral I



em que

R^1 é hidrogénio ou alquilo em C_1-C_4 , em particular hidrogénio ou metilo,

R^2 , R^3 independentemente um do outro são alquilo C_1-C_4 , em particular metilo, e

R^4 é hidrogénio ou alquilo C_1-C_4 , em particular hidrogénio ou metilo,

Y é oxigénio, NH ou NR^5 , onde R^5 = alquilo C_1-C_4 ,

A é alquileno C_2-C_8 , por exemplo, 1,2-etanodiíla, 1,2- ou 1,3-propanodiíla, 1,4-butanodiíla ou 2-metil-1,2-propanodiíla que, se apropriado, é interrompido por 1, 2 ou 3 átomos de oxigénio não adjacentes, e

X^- é um anião equivalente, por exemplo, Cl^- , HSO_4^- , $\frac{1}{2} SO_4^{2-}$ ou CH_3OSO_3 , etc. e,

para $R^4 = H$, as bases livres dos monómeros da fórmula I.

Os exemplos de tais monómeros M2.2c são 2-(N,N-dimetilamino)etil-acrilato, 2-(N,N-dimetilamino)etilmetacrilato, 2-(N,N-dimetilamino)etil-acrilamida, 3-(N,N-dimetilamino)propilacrilamida, 3-(N,N-dimetilamino)-propilmetacrilamida, 2-(N,N-dimetilamino)etilmetacrilamida, cloreto de 2-(N,N,N-trimetilamónio)etilacrilato, cloreto de 2-(N,N,N-trimetilamónio)etil-metacrilato, cloreto de 2-(N,N,N-trimetilamónio)etilmetacrilamida, cloreto de 3-(N,N,N-trimetilamónio)propilacrilamida, cloreto de 3-(N,N,N-trimetilamónio)propilmetacrilamida, cloreto de 2-(N,N,N-trimetilamónio)etil-acrilamida e, os metossulfatos e sulfatos correspondentes.

Numa forma de realização preferida, os monómeros M2 que formam polímeros compreendem pelo menos um monómero M2.2c. Neste caso, a proporção dos monómeros M2.2c é vantajosamente de 0,1 a 20% em peso, em particular de 0,5 a 10% em peso e com preferência particular de 1 a 7% em peso, com base na quantidade total dos monómeros M2.

Além disso, os monómeros M2 incluem todos os monómeros que habitualmente possam ser usados em uma polimerização de emulsão. A proporção de monómeros que tem duas ou mais ligações duplas não conjugadas etilenicamente insaturadas é, entretanto, usualmente não superior a 5% em peso, em particular não mais do que 2% em peso, por exemplo, de 0,01 a 2% em peso e em particular de 0,05 a 1,5% em peso, com base na quantidade total dos monómeros M2.

Dependendo do uso pretendido, os monómeros M2 também podem compreender monómeros funcionais, isto é, monómeros que, além de uma ligação dupla C=C que pode ser polimerizada, também tem um grupo funcional reactivo, por exemplo, um grupo oxirano, um grupo carbonilo reactivo, por exemplo, um grupo acetoacetilo, um grupo isocianato, um grupo N-hidroximetilo, um grupo N-alcoximetilo, um grupo trialkilsililo, um grupo trialkoxissililo ou um outro grupo reactivo voltado para nucleófilos.

Além disso, foi observado ser vantajoso escolher a composição monomérica M2 tal que o polímero resultante tenha uma temperatura de transição vítrea de pelo menos 0°C, preferivelmente pelo menos 10°C, em particular na faixa de 20 a 130°C.

A quantidade de monómero M2 geralmente é escolhida tal que

a razão em peso de substância activa para a quantidade total das misturas de monómero M1 e M2 está na faixa de 9:1 a 1:100, em particular de 5:1 a 1:40 e especialmente de 2:1 a 1:30.

A polimerização dos monómeros M2 é realizada sob condições habituais para uma polimerização de emulsão, isto é, na presença de pelo menos um iniciador de polimerização habitual capaz de iniciar uma polimerização de radical livre de monómeros etilenicamente insaturados. Estes incluem os iniciadores de polimerização mencionados na etapa b). É dada preferência ao uso de iniciadores solúveis em água, por exemplo, os iniciadores solúveis em água mencionados na etapa b).

O iniciador é usualmente utilizado numa quantidade de 0,02 a 2% em peso e em particular de 0,05 a 1,5% em peso, com base na quantidade dos monómeros M2. A quantidade óptima de iniciador depende naturalmente do sistema iniciador usado e pode ser determinado pela pessoa habilitada na técnica em ensaios padrão. Os iniciadores podem ser inicialmente carregados total ou parcialmente no recipiente de reacção. Preferivelmente, a maior parte do iniciador, em particular pelo menos 80%, por exemplo, de 80 a 99,5%, do iniciador, é adicionada ao reactor de polimerização durante a polimerização dos monómeros M2.

A pressão e a temperatura são de menor importância para a polimerização dos monómeros M2. A temperatura depende naturalmente do sistema iniciador usado e, o perito na arte é capaz de determinar uma temperatura de polimerização óptima através de ensaios padrão. A temperatura de polimerização usualmente está entre 0 a 110°C,

frequentemente entre 30 a 95°C. A polimerização é usualmente realizada em pressão atmosférica. Entretanto, também pode ser realizada em pressão elevada, por exemplo, até 10 bar ou, em pressão levemente reduzida, por exemplo, > 800 mbar.

A polimerização na etapa c) é geralmente realizada de acordo com um "processo de alimentação monomérica", isto é, a maior parte, preferivelmente pelo menos 70% e, em particular, pelo menos 90%, dos monómeros M2 é alimentada no recipiente de polimerização no curso da reacção de polimerização. A adição dos monómeros M2 pode estar na forma de uma emulsão monomérica aquosa dos monómeros M2 ou, os monómeros M2 são adicionados puros à reacção de polimerização. Os monómeros M2 são preferivelmente adicionados durante um período de pelo menos 0,5 h, preferivelmente de pelo menos 1 hora, por exemplo, de 1 a 10 horas e em particular de 1,5 a 5 hora. A adição dos monómeros M2 pode ser realizada numa taxa de adição constante ou variável, por exemplo, em intervalos em uma taxa de adição constante ou em uma taxa de adição variável ou continuamente em uma taxa de adição variável. Durante a adição, a composição da composição monomérica M2 pode permanecer constante ou pode ser alterada.

Numa forma de realização da invenção, a composição monomérica M2 é alterada no curso da adição do monómero de tal modo que as regiões poliméricas, que têm uma temperatura de transição vítrea diferente, são obtidas nas partículas poliméricas. Isto é conseguido por uma "polimerização de etapas". Para isto, primeiro, uma primeira composição monomérica 2, a composição monomérica da qual corresponde a uma temperatura de transição vítrea

T_G^1 , é polimerizada em uma primeira etapa e, subsequentemente uma segunda composição monomérica 2 que corresponde a uma temperatura de transição vítrea T_G^2 (2ª etapa) e, se apropriado, subsequente a isto, sucessivamente uma ou mais composições monoméricas adicionais 2, cada uma correspondendo a uma temperatura de transição vítrea T_G^n , onde n é a respectiva etapa, é/são adicionada/s. As respectivas temperaturas de transição vítrea nos polímeros obtidos nas etapas de polimerização sucessivas preferivelmente diferem em pelo menos 10 K, em particular por pelo menos 20 K e particular e preferivelmente por pelo menos 30 K, por exemplo, de 30 K a 200 K, em particular de 40 K a 160 K. Geralmente, a quantidade de monómero polimerizado numa etapa, com base na quantidade total dos monómeros M2, será de pelo menos 5% em peso, preferivelmente pelo menos 10% em peso, por exemplo, de 5 a 95% em peso, em particular de 10 a 90% em peso, no caso de uma polimerização de 2 etapas e, de 5 a 90 ou de 5 a 85% em peso, em particular de 10 a 80% em peso, no caso de uma polimerização de três etapas ou mais.

É preferido adicionar uma quantidade adicional de pelo menos um tensioactivo durante a polimerização dos monómeros M2. A quantidade adicional de tensioactivo usualmente está na faixa de 0,1 a 10% em peso, com base na quantidade total dos monómeros M2.

Os tensioactivos adicionais, adequados na etapa c) são os emulsificantes e colóides protectores usualmente utilizados para a polimerização de emulsão. Estes incluem os tensioactivos não iónicos mencionados acima em conexão com etapa a) e, além disso, emulsificantes aniónicos, colóides protectores aniónicos, emulsificantes catiónicos, protectores

colóides catiónicos e emulsificantes zwitteriônicos (betáinicos).

As quantidades de tensioactivos usualmente utilizadas para a polimerização de emulsão na etapa c) geralmente encontram-se entre os valores fornecidos em cima, de modo que todos ou, uma porção dos tensioactivos nas composições de acordo com a invenção sejam fornecidos por intermédio da polimerização de emulsão. Entretanto, também é possível usar, na polimerização de emulsão, apenas uma porção, por exemplo, de 10 a 90% em peso, em particular de 20 a 80% em peso, dos tensioactivos presentes na composição de acordo com a invenção e adicionar o restante dos tensioactivos subsequentes à polimerização de emulsão, antes ou depois de uma desodorização opcional da polimerização de emulsão (subsequente saponificação).

Os exemplos de tensioactivos aniônicos adequados para etapa c) incluem emulsificantes aniônicos, tais como, sulfonatos de alquilfenila, sulfonatos de fenilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de alquilo, éter de sulfatos de alquilo, éter de sulfatos alquilfenol, éter de fosfatos de alquilpoliglicol, éter de sulfonatos de alquildifenilo, éter de fosfatos de poliariifenilo, sulfosuccinatos de alquilo, sulfonatos de olefina, sulfonatos de parafina, sulfonatos de petróleo, tauretos, sarcosídeos, ácidos gordos, ácidos alquilnaftalenossulfônicos, ácidos naftalenossulfônicos, incluindo seu metal alcalino, metal alcalino terroso, sais de amónio e amina. Os exemplos de colóides protectores aniônicos são ácidos lignossulfônicos, condensados de naftalenos sulfonados com formaldeído ou com formaldeído e fenol e, se apropriado, uréia e, também condensados de ácido fenolsulfónico, formaldeído e uréia, líquidos

residuais de lignossulfito e lignossulfonatos e, também policarboxilatos, tais como, poliacrilatos, anidrido maleico/ copolímeros de olefina (por exemplo, Sokalan[®] CP9, BASF) e, também o metal alcalino, metal alcalino terroso, amónio e sais de amina dos colóides protectores mencionados acima.

Os exemplos de emulsificantes catiónicos adequados para a etapa c) incluem sais de amónio quaternário, por exemplo, sais de trimetil- e trietilalquilo C₆-C₃₀ amónio, tais como, sais de cocotrimetilamónio, trimetilcetilamónio sais, sais de dimetil- e dietildialquilo C₄-C₂₀ amónio, tais como, sais de didecildimetilamónio e sais de dicocodimetilamónio, sais de metil- e etil-trialquilo C₄-C₂₀ amónio, tais como sais de metiltrioctilamónio, sais de alquilo C₁-C₂₀-di- alquilo C₁-C₄ benzilamónio, tais como, sais de trietilbenzilamónio e sais de cocobenzildimetilamónio, sais de metil- e etil-di-alquilo C₄-C₂₀ poli(oxietil)amónio, por exemplo, sais de didecilmetilpoli-(oxietil)amónio, sais de N-alquilo C₆-C₂₀ piridínio, por exemplo, sais de N-laurilpiridínio, sais de N-metil- e N-etil-N-alquilo C₈-C₂₀ morfolínio e, também sais de N-metil- e N-etil-N'-alquilo C₆-C₂₀ imidazolínio, em particular, os haletos, boratos, carbonatos, formiatos, acetatos, propionatos, bicarbonatos, sulfatos e metossulfatos.

Os exemplos de protectores colóides catiónicos adequados para a etapa c) incluem homo e copolímeros dos monómeros M2c mencionados acima que têm um teor de monómeros M2.2c de pelo menos 20% em peso, em particular, pelo menos 30% em peso de monómeros M2.2c, por exemplo, homopolímeros de N-vinil-N-metilimidazolínio sais ou de sais de N-alquilvinilpiridínio e, também copolímeros destes monómeros com

monómeros M2.2b neutros que são preferivelmente miscível com água.

Os emulsificantes zwitteriônicos são aqueles que têm estruturas betaínicas. Tais substâncias são conhecidas pela pessoa habilitada na técnica e podem ser tomadas do estado relevante da técnica (ver, por exemplo, R. Heusch, em Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, 5^a ed., em CD-ROM, Wiley-VCH 1997, "Emulsions", capítulo 7, tabela 4).

O peso molecular dos polímeros na etapa c) obviamente pode ser ajustado pela adição de uma pequena quantidade de reguladores, por exemplo, de 0,01 a 2% em peso, com base nos monómeros M que estão sendo polimerizados. Os reguladores adequados são, em particular, compostos tio orgânicos e, também álcoois alílicos e aldeídos.

Subsequente à reacção de polimerização real na etapa c), pode ser vantajoso liberar substancialmente as composições aquosas da substância activa polimérica obtidas de substâncias com odor, tais como, monómeros residuais e outros compostos orgânicos voláteis. De uma maneira conhecida por si, isto pode ser fisicamente conseguido por remoção destilativa (em particular, por intermédio de destilação por vapor) ou por extracção com um gás inerte. Além disso, os monómeros residuais podem ser quimicamente reduzidos por pós-polimerização radical, em particular sob os efeitos de sistemas iniciadores de oxirredução, tais como, são listados, por exemplo, na DE-A 44 35 423, DE-A 44 19 518 e DE A 44 35 422. A pós-polimerização é preferivelmente realizada com um sistema iniciador de oxirredução que compreende pelo menos um peróxido orgânico e um sulfito orgânico.

Depois do final da polimerização na etapa c), as composições aquosas da substância activa polimérica obtidas são frequentemente, antes do seu uso de acordo com a invenção, ajustadas a um valor alcalino, preferivelmente a valores de pH que variam de 7 a 10. A amónia ou as aminas orgânicas e, também, preferivelmente, os hidróxidos, tais como, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio ou hidróxido de cálcio, podem ser usados para a neutralização.

Desta maneira, as composições aquosas estáveis da substância activa são obtidas as quais compreendem pelo menos uma substância activa na forma particulada. A maior parte das partículas da substância activa é revestida com pelo menos uma camada de polímeros ou copolímeros derivados de monómeros M1 e monómeros M2. A maioria das partículas da substância activa na composição da substância activa obteníveis de acordo com a invenção é revestida por duas camadas de polímeros ou copolímeros, podendo as camadas ser interpenetráveis e não tendo que ser estritamente separadas uma da outra. Aqui e abaixo, as partículas caracterizadas desta maneira também são referidas como partículas poliméricas que compreendem substâncias activas.

Desse modo, a invenção fornece a composição aquosa de substância activa obtenível pelo processo de acordo com a invenção.

As composições de substância activa de acordo com a invenção têm várias vantagens. Por um lado, são formulações aquosas estáveis de compostos activos que não são ou, são apenas insuficientemente solúveis em água. Em particular, os problemas de separação de fase observados com

formulações convencionais e com micro- ou nanodispersões dos compostos activos e sedimentação da substância activa não são observados, mesmo quando condições drásticas são aplicadas, como encontrado durante os processos usados para impregnar madeira com os compostos fungicidamente activos. Quando adicionado em quantidades habituais, o conteúdo de compostos orgânicos voláteis é menor do que no caso de formulações convencionais comparáveis e comparado as micro- ou nanodispersões das substâncias activas. Ao mesmo tempo, a proporção de emulsificante é menor. Comparado a outras formulações de substância activa, é significativamente reduzida a lixiviação da substância activa de materiais tratados quando exposta à água. Além disso, as interacções dos compostos activos com outros componentes de formulação ou outros compostos activos, que são frequentemente encontrados com formulações convencionais, não são observadas. Adicionalmente, a degradação dos compostos activos pelo substrato ou efeitos ambientais, tais como, o pH do meio ou radiação UV é reduzida ou mesmo impedida.

Surpreendentemente, uma actividade reduzida da substância activa, devido ao revestimento com um polímero, não é observada. Em contraste, as composições aquosas de substância activa obtíveis de acordo com a invenção são distinguidas por uma actividade contra os organismos nocivos a serem controlados o que é pelo menos comparável à actividade de preparações de substância activa convencionais. Frequentemente, ainda é possível obter melhores actividades, de modo que, comparado às dispersões convencionais, a quantidade de substância activa utilizada pode ser reduzida.

Numa forma de realização preferida da invenção, as

composições aquosas de substância activa de acordo com a invenção compreendem não mais do que 1% em peso, em particular não mais do que 0,1% em peso e especialmente não mais do que 500 ppm, com base no peso total da composição, de compostos orgânicos voláteis. Aqui e abaixo, os compostos voláteis são todos compostos orgânicos que, em pressão atmosférica, têm um ponto de ebulição abaixo de 200°C.

Como um resultado do modo no qual são produzidos, as composições aquosas de substância activa de acordo com a invenção compreendem tensioactivos. A quantidade total de tensioactivo na composição encontra-se normalmente entre 0,1 e 20% em peso, em particular de 0,5 a 15% em peso e particular e preferivelmente na faixa de 1 a 10% em peso, com base na quantidade total de substância activa e de polímero.

Na primeira aproximação, os teores sólidos das composições de acordo com a invenção são determinados pela substância activa e pelo polímero e geralmente encontram-se entre 10 a 60% em peso e em particular na faixa de 20 a 50% em peso.

O teor de substância activa nas composições de acordo com a invenção encontra-se normalmente entre 0,1 a 30% em peso, preferivelmente entre 0,5 a 20% em peso, com base no peso total da composição.

As composições aquosas de acordo com a invenção usualmente têm uma viscosidade baixa, isto é, a sua viscosidade de acordo com Brookfield a 25° C não é geralmente superior a 1000 mPa.s mas em particular entre 10 e 200 mPa.s.

As composições de substância activa obteníveis desse modo, podem ser usadas directamente como tal ou depois da diluição. Além disso, as composições de acordo com a invenção também podem compreender substâncias de adição (aditivos) habituais, por exemplo, aditivos que modificam a viscosidade (espessantes), anti-espuma, bactericidas e agentes anti-congelamento.

Os espessantes adequados são compostos que conferem um comportamento de fluxo pseudoplástico à formulação, isto é, alta viscosidade em descanso e baixa viscosidade no estágio agitado. Pode ser feita menção, nesta conexão, por exemplo, de espessantes habituais com base em polissacarídeos, tais como, Goma Xantana[®] (Kelzan[®] da Kelco), Rhodopol[®] 23 (Rhone Poulenc) ou Veegum[®] (de R.T. Vanderbilt) e, filossilicatos organicamente modificados, tais como, Attaclay[®] (de Engelhardt), Goma Xantana[®] sendo preferidos.

Os agentes anti-espuma adequados para as dispersões de acordo com a invenção são, por exemplo, emulsões de silicone (tais como, por exemplo, Silikon[®] SRE, Wacker ou Rhodorsil[®] da Rhodia), álcoois de cadeia longa, ácidos gordos, compostos de organoflúor e misturas destes.

Os bactericidas podem ser adicionados para estabilizar as composições de acordo com a invenção contra o ataque de microrganismos. Os bactericidas adequados são, por exemplo, aqueles com base nas isotiazolonas tais como, os produtos vendidos sob os nomes comerciais Proxel[®] da Avecia (ou Arch) ou Acticide[®] RS da Thor Chemie e Kathon[®] MK de Rohm & Haas.

Os agentes anti-congelamento adequados são polióis

orgânicos, por exemplo, etileno glicol, propileno glicol ou glicerol. Estes são usualmente utilizados em quantidades não superiores a 10% em peso, com base no peso total da composição da substância activa.

Se apropriado, as composições da substância activa de acordo com a invenção podem compreender de 1 a 5% em peso de tampão, com base na quantidade total da formulação preparada, para regular o pH, a quantidade e o tipo do tampão usado dependendo das propriedades químicas da substância activa ou dos compostos activos. Os exemplos de tampões são sais de metal alcalino de ácidos inorgânicos ou orgânicos fracos, tais como, por exemplo, ácido fosfórico, ácido bórico, ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido oxálico e ácido succínico.

Além disso, as composições aquosas de substância activa de acordo com a invenção podem ser formuladas com aglutinantes convencionais, por exemplo, dispersões poliméricas aquosas, resinas solúveis em água, por exemplo, resinas alquídicas solúveis em água ou, ceras.

As composições de acordo com a invenção também podem ser formuladas com composições convencionais de substância activa aquosa da mesma substância activa ou uma substância activa diferente. Um resultado frequente é uma melhora da estabilidade da composição aquosa, convencional de substância activa.

As composições aquosas de substância activa de acordo com a invenção, depois ou, em particular, antes da formulação com aditivos, podem ser convertidas por métodos de secagem

habituais, em particular, por secagem por pulverização ou secagem por congelamento, em composições pulverulentas de substância activa. Consequentemente, a invenção também fornece tais composições pulverulentas de substância activa.

Antes da secagem, um auxiliar de secagem ou de pulverização é preferivelmente adicionado às composições de substância activa aquosa de acordo com a invenção. Os auxiliares de secagem ou de pulverização para dispersões poliméricas aquosas de secagem são conhecidos. Estes incluem, em particular, os colóides protectores mencionados acima, por exemplo, álcool polivinílico, preferivelmente que tem um grau de hidrólise de $> 70\%$, álcool polivinílico carboxilado, ácido fenolsulfónico/condensados de formaldeído, ácido fenolsulfónico/uréia/condensados de formaldeído, ácido naftalenossulfónico/condensados de formaldeído, ácido naftalenossulfónico/formaldeído/condensados de uréia, polivinilpirrolidona, ácido maleico (anidrido)/copolímeros de estireno e derivados destes, etoxilados, copolímeros de anidrido maleico com olefinas em C_2-C_{10} , tais como, diisobuteno e, derivados destes, etoxilados, polímeros catiónicos, por exemplo, homo- e copolímeros de compostos N-alquil-N-vinilimidazolínio com N-vinillactamas e outros e, também agentes anti-bloqueio inorgânico, tais como, ácido silícico, alumina e outros. Os auxiliares de secagem são usualmente utilizados numa quantidade de 0,1 a 20% em peso, com base na massa das partículas da substância activa na composição aquosa de substância activa.

As composições pulverulentas de substância activa obtidas desta maneira, usualmente são redispersíveis em água e têm

as mesmas vantagens das composições aquosas de substância activa. As composições pulverulentas de substância activa de acordo com a invenção são, tal como as composições aquosas de substância activa, adequadas para a protecção de planta e a protecção de materiais, de modo que o que é dito abaixo em relação ao uso das composições aquosas de substância activa de acordo com a invenção aplica-se correspondentemente também às composições pulverulentas de substância activa de acordo com a invenção. Aqui, as composições pulverulentas de acordo com a invenção, dependendo da área de uso, podem ser aplicadas como tais, na forma de formulações aquosas recolocadas em suspensão ou junto com um carregador sólido. Os carregadores sólidos incluem, por exemplo, terras minerais, tais como, géis de sílica, ácido silícico finamente dividido, silicatos, talco, caulim, *attaclay*, pedra calcária, cal, giz, argila friável, loesse, argila, dolomita, terra diatomácea, sulfato de cálcio e sulfato de magnésio, óxido de magnésio, materiais sintéticos moídos, fertilizantes, tais como, por exemplo, sulfato de amónio, fosfato de amónio, nitrato de amónio, ureias e produtos de origem vegetal, tais como, farinha de cereal, farinha de casca de árvore, farinha de madeira e farinha de casca de noz, pós de celulose e outros carregadores sólidos.

As composições de substância activa, de acordo com a invenção, são adequadas para numerosas aplicações e, a substância activa compreendida na composição é seleccionada primeiramente com a finalidade da aplicação desejada.

Em princípio, as composições de acordo com a invenção podem ser usadas em todas as áreas de protecção de planta e de protecção de materiais para o controlo de organismos

nocivos ou para promover o crescimento vegetal. Desde que as composições de acordo com a invenção compreendam um herbicida, estas podem ser usadas analogamente às formulações conhecidas dos compostos herbicidamente activos para o controlo de plantas nocivas, em particular gramas nocivas. Desde que as composições de acordo com a invenção compreendam um composto fungicidamente activo, este pode ser usado para o controlo de fungos nocivos na protecção de planta e na protecção de materiais. Desde que as composições de acordo com a invenção compreendam um insecticida, acaricida ou nematicida, estas podem ser utilizadas tanto para a protecção de plantas quanto para a protecção de materiais contra o ataque de tais pestes animais. Também é possível tratar plantas e materiais, que foram atacados, com as composições de acordo com a invenção e para destruir os organismos que causam dano ou pelo menos para inibir seu crescimento, de modo que estes não causem nenhum dano. Isto aplica-se de modo correspondente às composições de acordo com a invenção compreendendo algicidas, bactericidas ou outros biocidas. De uma maneira conhecida por si, o tipo de substância activa na composição dependerá do organismo nocivo a ser controlado.

As composições da substância activa de acordo com a invenção que compreendem um fungicida, um bactericida, um outro biocida e/ou um insecticida são particularmente adequadas nas diferentes áreas da protecção de materiais contra o ataque de fungos nocivos ou pestes animais. Usando-se as composições de acordo com a invenção, é possível, por exemplo, proteger materiais que contêm celulose, tais como, madeira e, também peles, couro cru, couro, fibras têxteis, não tecidos e outros eficazmente contra o ataque de microrganismos, em particular contra o

ataque de fungos nocivos, bactérias, outros microrganismos mencionados acima e/ou contra o ataque de pestes animais. As composições de acordo com a invenção além disso, também podem ser usadas como tintas anti-incrustação, por exemplo, em construção naval ou, como sistemas de tinta algicida para as fachadas de construções e telhas de telhado, dependendo, em cada caso, do substância activa que estes compreendem. Além disso, as composições de acordo com a invenção podem ser usadas como vasilhas e preservativos de película. Consequentemente, uma forma de realização preferida da invenção diz respeito àquelas composições de substância activa que compreendem, como substância activa, pelo menos um fungicida e/ou insecticida.

As composições de substância activa de acordo com a invenção que compreendem, como o substância activa, pelo menos um fungicida e/ou insecticida são particularmente adequadas para a protecção de materiais que contêm celulose contra o ataque de organismos nocivos, em particular para a preservação de madeira.

Com a finalidade de usar as composições de acordo com a invenção para a protecção de materiais que contêm celulose contra o ataque de microrganismos relevantes na preservação da madeira - especialmente fungos de bolor, fungos que desbotam a madeira e que destroem a Madeira - preferência é dada em particular a fungicidas eficazes, por exemplo, contra os seguintes grupos de microrganismos:

Fungos que desbotam a madeira:

- *Ascomycetes*, tais como, *Ophiostoma sp.* (for exemplo, *Ophiostoma piceae*, *Ophiostoma piliferum*), *Ceratocistis sp.* (for exemplo, *Ceratocistis coerulescens*), *Aureobasidium*

pullulans, *Sclerofoma* sp. (por exemplo, *Sclerofoma pityophila*);

- *Deuteromicetes*, tais como, *Aspergillus* sp. (por exemplo, *Aspergillus niger*), *Cladosporium* sp. (por exemplo, *Cladosporium sphaerospermum*), *Penicillium* sp. (por exemplo, *Penicillium funiculosum*), *Trichoderma* sp. (por exemplo, *Trichoderma viride*), *Alternaria* sp. (por exemplo, *Alternaria alternata*), *Paecilomices* sp. (por exemplo, *Paecilomices variotii*);

- *Zygomycetes*, tais como, *Mucor* sp. (por exemplo, *Mucor hiemalis*);

Fungos que destroem a madeira:

- *Ascomycetes*, tais como, *Chaetomium* sp. (por exemplo, *Chaetomium globosum*), *Humicola* sp. (por exemplo, *Humicola grisea*), *Petriella* sp. (por exemplo, *Petriella setifera*), *Trichurus* sp. (por exemplo, *Trichurus spiralis*);

- *Basidiomicetes*, tais como, *Coniofora* sp. (por exemplo, *Coniofora puteana*), *Coriolus* sp. (por exemplo, *Coriolus versicolor*), *Gloeophillum* sp. (por exemplo, *Gloeophillum trabeum*), *Lentinus* sp. (por exemplo, *Lentinus lepideus*), *Pleurotus* sp. (por exemplo, *Pleurotus ostreatus*), *Poria* sp. (por exemplo, *Poria placenta*, *Poria vaillantii*), *Serpula* sp. (por exemplo, *Serpula lacrymans*) e *Tyromices* sp. (por exemplo, *Tyromices palustris*),

Consequentemente, os compostos activos preferidos são seleccionados do grupo dos conazóis, do grupo das estrobilurinas, do grupo dos tiazóis, do grupo das sulfenamidas e do grupo dos compostos de iodo.

Preferência é dada, em particular, para aqueles fungicidas mencionados na Classe 08 (produtos de protecção da madeira)

no Regulamento de Biocidas da Comunidade Europeia (REGULAMENTO (CE) No. 2032/2003 DA COMISSÃO de 4 de Novembro de 2003).

Com a finalidade de usar as composições de acordo com a invenção para a protecção de materiais que contêm celulose contra o ataque de pestes animais relevante na preservação de madeira, preferência é dada aos insecticidas que são eficazes contra insectos que destroem madeira e em particular contra os seguintes insectos que destroem madeira:

Ordem Coleoptera (besouros):

- *Cerambycidae*, tais como, *Hilotrupes bajulus*, *Callidium violaceum*;
- *Lyctidae*, tais como, *Lyctus linearis*, *Lyctus brunneus*;
- *Bostrichidae*, tais como, *Dinoderus minutus*;
- *Anobüdae*, tais como, *Anobium punctatum*, *Xestobium rufovillosum*;
- *Lymexilidae*, tais como, *Lymexilon navale*;
- *Platypodidae*, tais como, *Platypus cilindrus*;
- *Oedemeridae*, tais como, *Nacerda melanura*.

Ordem Hymenoptera:

- *Formicidae*, tais como, *Camponotus abdominalis*, *Lasius flavus*, *Lasius brunneus*, *Lasius fuliginosus*;

Ordem Isoptera (cupins):

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

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

Estes incluem em particular os compostos insecticidamente activos da classe dos piretróides, reguladores de crescimento artrópode, tais como, inibidores de biossíntese de quitina, antagonistas de ecdisona, juvenóides, inibidores de biossíntese de lipídeo, neonicotinóides, insecticidas de pirazol e, também clorfenapir. Consequentemente, as formas de realização preferidas relatam composições de substância activa de acordo com a invenção que compreendem pelo menos um dos compostos insecticidamente activos mencionados acima.

Preferência é dada em particular para aqueles compostos insecticidamente activos mencionados na categoria 08 (produtos de protecção da madeira) e categoria 18 (insecticidas, acaricidas e produtos utilizados para combater outros artrópodes no Regulamento de Biocidas da Comunidade Europeia (REGULAMENTO (CE) No. 2032/2003 DA COMISSÃO de 4 de Novembro de 2003).

Para a protecção da madeira, as composições da substância activa de acordo com a invenção também podem ser formuladas com produtos de protecção de madeira solúveis em água, clássicos, em particular com suas soluções aquosas, para melhorar a actividade total contra organismos que destroem madeira. Estes são, por exemplo, preparações aquosas de sais conservantes de madeira, convencionais, por exemplo, de sais com base no ácido bórico e boratos de metal alcalino, com base nos compostos de amónio quaternário, por

exemplo, sais de trimetil- e trietilalquilo C₆-C₃₀ amónio, tais como, cloreto de cocotrimetilamónio, sais de trimetilcetilamónio, sais de dimetil- e dietil-dialquilo C₄-C₂₀ amónio, tais como, cloreto e brometo de didecildimetilamónio, cloreto de dicocodimetilamónio, sais de alquilo C₁-C₂₀-di- alquilo C₁-C₄ benzilamónio, tais como, cloreto de cocobenzil-dimetilamónio, sais de metil- e etil-di-alquilo C₄-C₂₀ poli(oxietil)amónio, por exemplo, cloreto e propionato de didecilmetilpoli(oxietil)amónio e, os boratos, carbonatos, formiatos, acetatos, bicarbonatos, sulfatos e metossulfatos, preparações aquosas de cobre/complexos de amina, em particular preparações aquosas de sais contendo etanolamina de cobre, por exemplo, Cu-HDO. As composições aquosas de substância activa de acordo com a invenção, naturalmente, também podem ser formuladas com outros herbicidas, fungicidas, insecticidas, acaricidas, nematocidas aquosos ou outras formulações de substância activa, por exemplo, com concentrados de emulsão convencionais, concentrados de suspensão, concentrados de suspoemulsão dos compostos activos mencionados acima, por exemplo, os fungicidas mencionados acima do grupo dos azóis e as estrobilurinas ou, os insecticidas mencionados acima ou, com as microemulsões mencionadas acima dos fungicidas mencionados acima e insecticidas. Misturando-se a composição da substância activa de acordo com a invenção com preparações aquosas convencionais dos compostos activos mencionados acima, primeiramente, o espectro de actividade é estendido quando a preparação convencional compreende uma substância activa diferente daquele na composição da substância activa de acordo com a invenção. Em segundo lugar, a formulação com preparações aquosas convencionais de substância activa não resulta numa perda das vantagens da composição da substância activa de acordo com a

invenção, em particular, a adesão melhorada para materiais que contêm celulose e especialmente madeira. Desse modo é possível melhorar as propriedades de aplicação de uma preparação aquosa convencional de substância activa pela formulação com uma composição de substância activa de acordo com a invenção da mesma substância activa.

A presente invenção também diz respeito a um método para a protecção de materiais que contêm celulose, em particular madeira, contra o ataque de fungos nocivos, em particular contra o ataque dos fungos que danificam a madeira, mencionados acima, pelo tratamento do material que contém celulose, em particular madeira, com uma composição de acordo com a invenção.

Os materiais que contêm celulose são, além da madeira e dos produtos de madeira secundários, p. ex. refugos de madeira, compensado, tábua de partículas, tábua de fibra de densidade média (MDF), folhas de madeira cruzadas, orientadas (OSB), além disso, polpa e intermediários em fabricação de papel, tecidos à base de celulose, tais como, algodão, materiais à base de plantas anuais silvestres, por exemplo, partículas moldadas feitas de aparas de semente óleo de colza, tábuas feitas de *bargasse*, tábuas feitas de palha, etc. Os materiais que contêm celulose incluem além disso, artigos feitos de materiais de fibra que contêm celulose, tais como, tecidos, não tecidos, papel, cartolina, materiais de isolamento por calor, cordas, etc. Materiais de fibra adequados para o processo de acordo com a invenção incluem fibras têxteis, tais como, fibra do linho, linho, cânhamo, juta, algodão e grama da China, fibras de papel, tais como, fibra do linho, linho, cânhamo, fibras de bambu, fibras de árvore asiática cuja casca

parece tecido e polpa de madeira, além disso fibras de urtiga, cânhamo de Manila, sisal, kenaf e fibra de coco.

O tratamento pode ser realizado de uma maneira conhecida em si; dependendo do tipo de substrato pulverizando-se, dispersando-se, mergulhando ou encharcando o substrato com uma composição de substância activa não diluída ou diluída em água de acordo com a invenção ou submergindo-se o substrato numa composição aquosa de substância activa não diluída ou diluída em água de acordo com a invenção. As composições de acordo com a invenção também podem estar presentes durante a fabricação do material que contém celulose, por exemplo, como um aglutinante ou uma cola.

Desde que o substrato de acordo com a invenção for madeira, é possível utilizar métodos habituais na preservação da madeira, como conhecido, por exemplo, de Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, Wood preservation, 5^a edição em CD-ROM, Wiley VCH, Weinheim, 1997, capítulo 7. Estes incluem em particular métodos para encharcar a madeira usando-se diferenças na pressão, p. ex., processos de pressão de caldeira e pulverização de vácuo duplo.

O tratamento de tais materiais com as composições do substância activa de acordo com a invenção pode ser realizado usando-se os processos habituais para este propósito e é em cada caso adaptado de uma maneira conhecida por si para as condições técnicas prevalecentes. A concentração de aplicação e a introdução depende de quanto o material é um risco e do processo de tratamento respectivo e usualmente está na faixa de 0,05 mg a 10 g de substância activa por kg de material.

Para produtos de madeira secundários e, materiais que contêm celulose, a composição que contém a substância activa não diluída será frequentemente utilizada, por exemplo, como um co-aglutinante junto com o aglutinante usado. O tratamento separado durante ou depois da preparação, por exemplo, colagem, também é naturalmente possível.

Os exemplos abaixo irão tornar a invenção mais clara, sem no entanto limitar a mesma:

As viscosidades determinadas foram determinadas num viscosímetro de rotação de acordo com Brookfield similarmente a ISO 2555 a 23°C.

Os tamanhos de partícula determinados foram determinados pela dispersão de luz dinâmica pelos métodos descritos acima usando-se dispersões diluídas (0,01 a 0,1% de força em peso). O que é determinado é o diâmetro médio determinado pela avaliação de acumulação da função de auto-correlação medida.

A temperatura de transição vítrea foi determinada pela calorimetria diferencial similarmente à ASTM-D3418.

Exemplos

Protocolo de preparação geral:

a) Preparação de uma suspensão aquosa das partículas da substância activa:

Num moinho de bolas Drais Superflow DCP SF 12, os seguintes componentes foram conjuntamente moídos:

125 g de substância activa

224,9 g de uma solução aquosa de 20% de
concentração em peso de álcool
estearílico etoxilado que tem um grau
de etoxilação de 25
0,1 g de água destilada

A moagem foi continuada até as partículas de pigmento possuírem um diâmetro médio de 100 nm (devido à formação de agregado, o diâmetro de partícula, médio, medido foi inicialmente de 800 a 900 nm).

Num recipiente de reacção adequado, 25,7 g da preparação da substância activa assim obtida foram dispersos com agitação em 50 g de água destilada.

b) Polimerização dos monómeros MI:

1,1 g de solução de emulsificante 1 (concentração de 40% em peso), 6 g de estireno (S), 2 gotas de ácido fórmico, 0,03 g de hidroximetanossulfinato de sódio e 0,04 g de uma solução aquosa de hidróxido de terc-butilo de concentração de 70% em peso foram adicionados à suspensão da substância activa preparada na etapa a) e, a mistura foi então aquecida a 85°C e a temperatura foi mantida por 5 min.

c) Polimerização dos monómeros M2:

5 minutos depois da adição de hidroperóxido de terc-butilo e hidroximetanossulfinato de sódio, obteve-se, ao longo de um espaço de tempo de 60 minutos, uma emulsão aquosa dos monómeros M2 com um pH de 4 e a seguinte composição:

40 g de água desmineralizada

2,3 g de uma solução aquosa de concentração de 40% em peso de oleilamina etoxilada que tem um grau de etoxilação de 11-12 (= solução de emulsificante 1)

6,6 g de uma solução aquosa a 56,5% em peso de sódio (di-2-etilexilsuccinato)-sulfonato (sal de sódio do éster di-2-etilexílico do ácido sulfossuccínico)

0,6 g de ácido acrílico (AA)

2,7 g de dimetilaminopropilmetacrilamida (DMAPMAM)

13,8 g de metacrilato de metilo (MMA)

4,5 g de acrilato de n-butilo (n-BA)

8,4 g de acrilato de etilo (EA) e

cerca de 1 mL de ácido fórmico

Ao mesmo tempo, durante um período de 75 minutos, uma solução de 0,6 g de dicloridreto de azobisisobutiramidina em 25 g de água foi adicionada e, a mistura foi, depois de terminada a adição, agitada por um tempo adicional de 15 minutos sob manutenção da temperatura.

Isto deu uma dispersão aquosa que compreende epoxiconazol. Os teores sólidos foram de 23,9% em peso. O máximo da distribuição do tamanho de partícula das partículas de substância activa polimérica foi em 127 nm (determinado usando-se um Autosizer IIC de Malvern de acordo com a ISO 13321). O polímero teve uma temperatura de transição vítrea de -1°C.

As dispersões de Exemplos 2 a 6 listados na tabela 1 foram preparadas de uma maneira análoga:

Tabela 1:

Ex	Substância activa (substância activa polimérica) ¹	Monómeros na etapa c) [pphm] ²	Tamanho de Partícula [nm]	SC ³ [% em peso]	Tg ⁴⁾ [°C]
1	epoxiconazol (4:1)	n-BA 15; MMA 46; EA 28; AA 2; DMAPMAM 9	127	23,9	-1
2	epoxiconazol (4:1)	MMA 95; DMAEMA 5	78	21,0	110
3	clorfenapir (10:1)	BA: 15; MMA: 50; EA: 33; AA: 2;	64	28,0	17
4	clorfenapir (5:1)	BA: 15; MMA 50; EA 28; AA: 2; DMAP-MAM 5	130	36,0	8
5	α -cipermetrin (4:1)	n-BA 15; MMA 46; EA 28; AA 2; DMAP-MAM 9	127	23,9	-1
6	α -cipermetrin (3:1)	BA: 15; MMA: 50; EA: 33; AA: 2;	64	28,0	17

1) razão em peso de polímero para substância activa
2) determinado em partes em peso por 100 partes em peso do monômero total; nBMA = metacrilato de n-butila, BA = acrilato de n-butila, EA = acrilato de etila, AA = ácido acrílico, DMAPMAM = 3-(dimetilamino) -propilmetacrilamida, DMAEMA = metacrilato de 2-dimetilaminoetila.
3) SC = teores sólidos
4) temperatura de transição vítrea

Teste de aplicação:Atividade inseticida

A acção insecticida dos compostos foi demonstrada pelo seguinte teste:

Usando-se água, a composição aquosa da substância activa de acordo com a invenção do Exemplo 5 foi diluída a três concentrações diferentes da substância activa. Para comparação, α -cipermetrin foi dissolvida em acetona e, a solução foi diluída nas concentrações de substância activa correspondente usando-se acetona adicional.

Para determinar os limiares da actividade da composição, de acordo com a invenção, contra térmitas de solo que destroem a madeira (*Reticulitermes santonensis*), amostras de madeiras de *Pinus spp.* de dimensões 25 x 25 x 6 mm³ (Pinho Amarelo Meridional), que satisfizeram o teste padrão americano AWPA E1-97 (ver "Standard method for laboratory evaluation to determine resistance to subterranean termites", American Wood-Preservers' Association, 2001) foram testadas num teste forçado depois do esforço de lixiviação de acordo com DIN EN 84: 1997-01 (ver "accelerated aging of treated wood prior to biological testings", European Committee for Standardization).

A destruição da madeira causada pelo ataque de térmitas foi, depois de um período de teste de 4 semanas, avaliado pela contagem visual das madeiras de amostra de acordo com AWPA E1-97. Além disso, a taxa de mortalidade entre as térmitas foi estimada.

Quando as madeiras de amostra ainda estavam intactas (uma contagem de 10 "sem defeito, mordidelas na superfície permitidas" numa escala de 10 a 0), a protecção da madeira conseguida pelo preservativo numa certa concentração de substância activa foi considerada como suficiente.

Para a composição aquosa da substância activa de acordo com a invenção, o limiar para α -cipermetrin depois da lixiviação foi determinado em 9-21 g/m³. Aqui, a concentração mais baixa indica o valor no qual a madeira já não é suficientemente protegida (no presente caso, uma contagem de 7 "ataques moderado, penetrações") e, a concentração mais alta corresponde à concentração mínima fornecendo protecção completa. Para a substância activa que foi dissolvida em acetona pura para comparação, o limiar depois da lixiviação foi acima de 21 g/m³.

Actividade Fungicida

O limiar da actividade da composição de acordo com a invenção de exemplo 1 contra Basidiomicetes que destroem madeira foi determinado pelo método de bloco ágar nas amostras de madeira de *Pinus spp.* (Pinho Amarelo Meridional) de dimensões 40 x 15 x 4 mm³. O método de teste com amostras de madeira reduzidas no tamanho, conhecido como teste de Bravery, é muito similar ao EN 113 e serve para determinar a acção profilática de materiais de protecção da madeira contra fungos que destroem a madeira (ver A.F. Bravery, Intern. Res. Grupo Madeira Pres., Doc. No. IRG/WP/2113, 5S., Stockholm 1978). Para a comparação, uma solução de epoxiconazol em acetona foi testada sob as mesmas condições.

As amostras de madeira impregnadas com a composição de acordo com a invenção foram, com e sem esforço de lixiviação, testadas de acordo com EN 84. O teste foi realizado usando-se quatro concentrações de substância activa diferentes e em cada caso 5 amostras paralelas por concentração de substância activa e fungo de teste. Os fungos de teste usados foram *Coniofora puteana* BAM Ebw. 15,

Poria placenta FPRL 280 e *Coriolus versicolor* CTB 863A. A destruição da madeira causada pelo ataque fúngico foi avaliada usando-se a perda de peso das madeiras de amostra, que foi determinada depois de 6 semanas. Se a perda de peso for menor do que 3% em peso, com base no peso seco inicial da amostra de teste, a protecção da madeira conseguida pelo agente de protecção numa certa concentração de substância activa é considerada como suficiente. O limiar da concentração da actividade é determinado em duas concentrações. A concentração mais baixa indica o valor no qual a madeira já não é suficientemente protegida e a concentração mais alta corresponde à concentração mínima requerida para a protecção completa.

Os limiares da actividade são mostrados na Tabela 2. Os valores determinados para uma solução da substância activa em acetona são mostrados para a comparação.

Tabela 2:

Fungo de teste	Limiars de actividade [g/m ³]	
	sem lixiviação	com lixiviação
Dispersão com epoxiconazol*		
<i>C. puteana</i>	> 41	> 41
<i>P. placenta</i>	41-66	41-66
<i>C. versicolor</i>	> 41	> 41
Solução de epoxiconazol**		
<i>C. puteana</i>	< 190	110-160
<i>P. placenta</i>	< 190	110-180
*Exemplo 1		
**Solução em acetona		

Importante para a avaliação de um preservativo de madeira, na prática, é em particular o valor mais alto depois da

lixiviação. Os resultados mostrados na Tabela 2 demonstram que a composição da substância activa de acordo com a invenção tem melhor actividade contra fungos que destroem a madeira do que a formulação em solvente orgânico.

Lisboa, 10 de Março de 2008

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de uma composição aquosa de substância activa para a protecção de plantas ou materiais, compreendendo as seguintes etapas:

- a) provisão de uma suspensão aquosa de partículas de substância activa sólidas de pelo menos uma substância activa que tenha uma solubilidade em água de não superior a 5 g/L a 25° C/1013 mbar, contendo, para a estabilização das partículas de substância activa, pelo menos uma substância tensioactiva, onde as partículas do substância activa na suspensão têm um tamanho médio de partícula, determinado pela dispersão de luz dinâmica, não superior a 1200 nm,
- b) polimerização de emulsão de uma primeira composição monomérica M1 na suspensão aquosa de substância activa, onde a composição monomérica M1 compreende pelo menos 95% em peso, com base no seu peso total, de pelo menos um monômero neutro, monoetilenicamente insaturado M1.1 que tem uma solubilidade em água de não mais do que 30 g/L a 25° C/1013 mbar, dando uma dispersão aquosa de partículas de substância activa polimérica, e
- c) polimerização de emulsão de uma segunda composição monomérica M2 numa dispersão aquosa das partículas da substância activa polimérica obtidas na etapa b), onde a composição monomérica M2 compreende pelo menos 60% em peso, com base no seu peso total, de pelo menos um monómero neutro, monoetilenicamente insaturado M2.1 com uma solubilidade em água não superior a 30 g/L a 25° C/1013 mbar.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a substância activa W é um sólido a uma temperatura de 50°C.
3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, em que a suspensão aquosa de partículas de substância activa sólidas compreende pelo menos um tensioactivo não iónico.
4. Processo de acordo com a reivindicação 3, em que a razão em peso do tensioactivo não iónico em relação à substância activa está na faixa de 2:1 a 1:50.
5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a suspensão das partículas de substância activa sólidas da etapa a) é fornecida pela cominuição da substância activa sólida numa mistura de substância activa com o tensioactivo e depois dispersando a mistura obtida desta maneira num meio aquoso.
6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a composição monomérica M1 corresponde a um polímero 1 que tem uma temperatura de transição vítrea teórica de acordo com Fox de pelo menos 50°C.
7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que pelo menos 70% em peso dos monómeros M1.1 são seleccionados do grupo que consiste de monómeros vinilaromáticos, ésteres de ácido metacrilato com alcanóis em C₂-C₄ e acrilato de terc-

butilo.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a razão em peso de substância activa para os monómeros na composição monomérica M1 está na faixa de 10:1 a 1:50.
9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que pelo menos 70% em peso dos monómeros M1 são inicialmente carregados na suspensão aquosa do substância activa e a polimerização é então iniciada na emulsão de substância activa polimérica obtida desta maneira.
10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a polimerização na etapa b) é realizada na presença de um emulsificante aniónico.
11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a polimerização dos monómeros M1 é iniciada por um iniciador de oxirredução.
12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a razão em peso da quantidade total das misturas monoméricas M1 e M2 para a substância activa é de 1:9 a 100:1.
13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que os monómeros M2.1 são seleccionados do grupo que consiste de monómeros vinilaromáticos e os ésteres de ácidos C₃-C₁₀-mono- e dicarboxílicos α,β -etilenicamente insaturados com alcanóis C₁-C₁₀ ou cicloalcanóis C₃-C₁₀.

14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que os monómeros M2 compreendem pelo menos um monómero M2.2 numa quantidade de 0,5 a 40% em peso, com base na quantidade total dos monómeros M2, cujo monómero M2.2 é seleccionado do grupo que consiste em
- monómeros M2.2a monoetilenicamente insaturados que têm pelo menos um grupo ácido ou pelo menos um grupo aniónico;
 - monómeros M2.2b monoetilenicamente insaturados, neutros que têm uma solubilidade em água de pelo menos 50 g/L a 25° C; e
 - monómeros M2.2c monoetilenicamente insaturados que têm pelo menos um grupo catiónico e/ou pelo menos um grupo que pode ser protonado em meio aquoso.
15. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a substância activa é seleccionada do grupo que consiste de fungicidas de conazol, estrobilurinas e arilpirróis.
16. Composição aquosa de substância activa, obtida de acordo com um processo de acordo com uma das reivindicações precedentes.
17. Composição de substância activa de acordo com a reivindicação 16, em que as partículas de substância activa polimérica têm um tamanho médio de partícula, determinado por dispersão de luz, de não mais do que 1200 nm.
18. Composição de substância activa de acordo com a

reivindicação 16 ou 17, compreendendo a substância activa numa quantidade de 0,5 a 30% em peso, com base no peso total da composição.

19. Composição de substância activa de acordo com qualquer uma das reivindicações 16 a 18, compreendendo pelo menos uma substância activa do grupo dos insecticidas, acaricidas, algicidas, moluscidas, biocidas, bactericidas, herbicidas, reguladores de crescimento vegetal e fungicidas.
20. Composição de substância activa de acordo com a reivindicação 19, compreendendo pelo menos um composto fungicidamente activo.
21. Composição de substância activa de acordo com a reivindicação 19, compreendendo pelo menos um composto insecticidamente activo.
22. Uso de uma composição de substância activa como definida em qualquer uma das reivindicações 16 a 21, compreendendo pelo menos uma substância activa do grupo que consiste de insecticidas, acaricidas, algicidas, biocidas, bactericidas e fungicidas, para a protecção de materiais contra a infestação por organismos nocivos e para o tratamento de materiais infestados por um organismo nocivo.
23. Uso de uma composição de substância activa como definida em qualquer uma das reivindicações 20 ou 21, para a protecção de madeira contra a infestação por organismos que danificam a madeira.

24. Uso de uma composição de substância activa como definida nas reivindicações 16 a 21, compreendendo pelo menos uma substância activa do grupo dos inseticidas, acaricidas, herbicidas, reguladores de crescimento vegetal e fungicidas na protecção de plantas.

Lisboa, 10 de Março de 2008