



**República Federativa do Brasil**  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 0609026-5 B1**

**(22) Data do Depósito:** 08/03/2006

**(45) Data de Concessão:** 24/11/2015

**(RPI 2342)**



---

**(54) Título:** COMPOSIÇÃO INSETICIDA, PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DA MESMA, USO DE UMA COMPOSIÇÃO INSETICIDA, E, PROCESSO PARA PROTEGER MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS CONTRA INFESTAÇÃO OU DESTRUIÇÃO POR INSETOS NOCIVOS

**(51) Int.Cl.:** A01N 25/04; A01N 25/26; A01N 25/28; A01N 43/36; A01N 53/00; B27K 5/00

**(30) Prioridade Unionista:** 09/03/2005 DE 10 2005 010 874.1

**(73) Titular(es):** BASF AKTIENGESELLSCHAFT

**(72) Inventor(es):** PATRICK AMRHEIN, GUNNAR KLEIST, DIRK HAENTZSCHEL, JOERG HABICHT, HOLGER SCHÖPKE

“COMPOSIÇÃO INSETICIDA, PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DA MESMA, USO DE UMA COMPOSIÇÃO INSETICIDA, E, PROCESSO PARA PROTEGER MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS CONTRA INFESTAÇÃO OU DESTRUIÇÃO POR INSETOS NOCIVOS”

5           A presente invenção se refere a composições inseticidas aquosas na forma de uma dispersão aquosa de partículas de polímero finamente divididas as quais compreendem pelo menos um ingrediente ativo orgânico inseticida com uma solubilidade em água de não mais que 5 g/l a 25°C a 1013 mbar e ao uso de tais composições inseticidas aquosas para a  
10   proteção de materiais lignocelulósicos, em particular madeira, contra infestação por insetos nocivos.

          Como é sabido, materiais baseados em materiais lignocelulósicos, em partículas, materiais baseados em madeira bruta, são em risco de infestação por insetos nocivos, por exemplo, besouros, formigas e/ou  
15   cupins que destroem madeira. Já que a infestação pode levar ao dano e, em casos extremos, a completa destruição do material, muitos esforços levam a proteger tais materiais contra uma tal infestação.

          Agentes de proteção de madeira bruta tradicionais os quais são baseados em óleos de alcatrão, tal como carbolíneo, não são muito atrativos  
20   por causa de seu odor intrínseco e a possibilidade de ser carcinogênicos. Isso é porque ingredientes ativos orgânicos estão atualmente empregados para esse propósito. Já que esses ingredientes ativos são geralmente substâncias as quais são insolúveis em água, eles são, em regra, formulados como soluções em solventes orgânicos (ver Ullmann's Encyclopedia of E.H. Pommer,  
25   "Wood, Preservation" Capítulo 2, em Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5a ed. em CD-ROM, Wiley-VCH Weinheim 1997). Entretanto, o uso de solventes requer custos adicionais e além disso indesejados por razões de higiene do trabalho e por razões ambientais. Além disso, existe um risco dos ingredientes ativos ser lixiviados sob influências atmosféricas de modo

que a resistência à corrosão atmosférica de tais acabamentos inseticidas não é freqüentemente satisfatória.

US 3.400.093 revela dispersões poliméricas compreendendo inseticida, aquosas, as quais são preparadas pela polimerização em emulsão de monômeros etilenicamente insaturados, onde os monômeros empregados para a polimerização compreendem um ingrediente ativo inseticida insolúvel em água dissolvido. As dispersões de polímero compreendendo inseticida descritas aqui são empregadas para a preparação de composições de revestimento baseadas em água tais como tintas para dispersão e são intencionadas para assegurar um acabamento inseticida do revestimento. Essas dispersões de polímero, entretanto, não são adequadas para a proteção da madeira bruta.

O pedido de patente alemão 1102004020332.6 descreve preparação de ingrediente ativo aquoso compreendendo pelo menos um ingrediente ativo orgânico fungicida com uma solubilidade em água de não mais que 5g/l a 25°C a 1013 mbar e uma partícula de polímero finamente dividida com um tamanho de partícula médio média, determinada pelo espalhamento dinâmico de luz, de não mais que 300 nm, onde as partículas de polímero do polímero finamente dividido compreende o ingrediente ativo e onde o polímero consiste predominantemente de monômeros etilenicamente insaturados com uma solubilidade em água ou não maior que 30 g/l a 25°C. Essas composições com ingrediente ativo são adequadas para proteger a madeira bruta contra fungo que destrói a madeira.

O pedido de patente alemão 102004037850.9 descreve composições com ingrediente ativo aquoso compreendendo pelo menos um protetor de colheita orgânica, por exemplo, um ingrediente ativo inseticida, fungicida, acaricida ou herbicida, com uma solubilidade em água de não mais que 5g/l a 25°C a 1013 mbar e um polímero finamente dividido, onde as composições com ingrediente ativo são obteníveis por um processo de

polimerização em emulsão de várias etapas em uma suspensão aquosa das partículas de ingrediente ativo sólido, onde as partículas de ingrediente ativo na suspensão têm um tamanho de partícula médio média, determinada pelo espalhamento dinâmico de luz de não mais que 1200 nm. Isso confere

5 partículas de ingrediente ativo/polímero no qual o ingrediente ativo em forma de partícula está presente em uma forma onde ele é revestido pelo polímero da emulsão.

A presente invenção é desse modo baseada no problema técnico de fornecer composições aquosas de ingredientes ativo inseticidas os

10 quais são frugalmente solúveis em água, isto é, os quais são solúveis em água para menos que 5 g/l, em particular menos que 1 g/l, a 25°C a 1013 mbar, dita composição sendo vantajosamente adequada para proteger materiais lignocelulósicos, em particular madeira bruta, contra infestação por insetos que destroem madeira. Em particular, as composições deveriam somente

15 compreender pequenas quantidades de, ou não, compostos orgânicos voláteis tais como solventes orgânicos. Além disso, o ingrediente ativo não deveria, ou não substancialmente, ser lixiviado dos materiais tratados mesmo quando expostos à água. Além disso, as composições com ingrediente ativo aquoso deveria ser mais estável do que suspensões ou microemulsões convencionais

20 de ingredientes ativos orgânicos.

Surpreendentemente, foi revelado que esse problema técnico é resolvido por uma composição com ingrediente ativo na qual o ingrediente ativo inseticida o qual não é, ou somente frugalmente, solúvel em água está presente nas partículas de polímero de polímero finamente dividida o qual é

25 insolúvel em água e cujas partículas de polímero têm um tamanho de partícula médio, determinada por espalhamento dinâmico de luz, de não mais que 500 nm e um carga de superfície catiônica, e onde a dispersão aquosa das partículas de polímero compreendendo ingrediente ativo é obténível submetendo uma composição de monômero de monômeros etilenicamente

insaturados M, segundo os quais os monômeros etilenicamente insaturados M compreendem o pelo menos um ingrediente ativo inseticida na forma dissolvida, para polimerização em emulsão aquosa por radical livre.

A invenção desse modo se refere a uma composição inseticida na forma de uma dispersão aquosa de partículas de polímero finamente divididas as quais compreendem pelo menos um ingrediente ativo orgânico inseticida com uma solubilidade em água de não mais que 5g/l a 25°C a 1013 mbar e as quais têm um tamanho de partícula médio média, determinada pelo espalhamento dinâmico da luz, de não mais que 500 nm, em particular não mais que 300 nm, onde as partículas de polímero, as quais compreendem o pelo menos um ingrediente ativo inseticida, têm uma carga de superfície catiônica e onde a dispersão aquosa das partículas de polímero compreendendo ingrediente ativo é obtível submetendo uma composição de monômero de monômeros etilenicamente insaturados M, nos quais os monômeros etilenicamente insaturados M compreendem pelo menos um ingrediente ativo inseticida na forma dissolvida, para polimerização em emulsão aquosa por radical livre.

As composições de acordo com a invenção tomam a forma de preparações aquosas estáveis de ingredientes ativos inseticidas as quais são, ou somente frugalmente, solúveis em água, cujas preparações são, em princípio, adequadas para todas aplicações onde ela é desejada para obter uma proteção eficaz de materiais contra infestação de insetos nocivos, tais como besouros, formigas ou cupins que destroem a madeira. Apesar do fato que ingrediente ativo orgânico inseticida é incorporado em uma matriz polimérica, a taxa de aplicação do ingrediente ativo requerida para proteção eficaz não é mais alta, e em alguns casos de fato menores, do que ao usar preparações de ingrediente ativo baseadas em solvente. Além disso, a penetração do ingrediente ativo no material lignocelulósico é melhorada, de modo que a proteção é retida mesmo quando a superfície do material é trabalhada ou

destruída. Além disso, essas composições resultam em um acabamento inseticida de materiais o qual é distinguido por uma alta solubilidade a influências atmosféricas e as quais tendem menos a lixiviar. A presente invenção, portanto, também se refere ao uso de tais composições aquosas para controlar insetos, em particular, para controlar insetos que destroem madeira tais como cupins, formigas e besouros que destroem madeira. Aqui e no seguinte, o termo combate compreende prevenir ou evitar infestação por insetos nocivos e também a destruição dos insetos em infestação a materiais.

A composição de acordo com a invenção é particularmente adequada para controlar insetos nocivos em madeira bruta e outros materiais lignocelulósicos e em particular para proteger esses materiais contra infestação por insetos nocivos. Uma modalidade particular da invenção, portanto, se refere ao uso de tais composições para proteger materiais lignocelulósicos, em particular, madeira bruta, contra infestação por insetos nocivos, em particular contra infestação por insetos que destroem madeira tais como besouros, formigas ou cupins que destroem madeira, e a destruição dos insetos nocivos em material atacado.

Entretanto, as composições aquosas de acordo com a invenção são também adequadas para outras aplicações nas quais é desejado controlar insetos nocivos. Por exemplo, em proteção da colheita para controlar insetos que danificam a planta, no tratamento da semente e como composições para tratamento do solo.

Os tamanhos de partículas estabelecidos aqui, do polímero finamente dividido, são granulometrias ponderais médias já que elas podem ser determinadas pelo espalhamento dinâmico da luz. Processos nesse contexto são conhecidos por aqueles versados, por exemplo, de H. Wiese em D. Distler, Wässrige Polymerdispersionen [Aqueous polymer dispersions], Wiley-VC 1999, Capítulo 4.2.1, p. 40 et seq. e literatura citada no mesmo, e 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. Cem. Phys. 94 (1991) 6429. O tamanho de partícula médio media está geralmente na faixa de 10 a 300 nm, em particular na faixa de 20 a 250 nm, especialmente preferivelmente na faixa de 30 a 200 nm, e muito  
5 especialmente preferivelmente na faixa de 30 a 150 nm.

Nas composições de acordo com a invenção, as partículas de polímero têm uma carga de superfície positiva, isto é, elas têm, em suas superfícies, cargas positivas as quais compensam quaisquer cargas negativas as quais podem estar presentes. Como é sabido, tal uma carga de superfície  
10 pode ser obtida, por exemplo, pelos monômeros M a ser polimerizados compreendendo monômeros catiônicos e/ou monômeros com pelo menos um grupo o qual é capaz de ser protonado em água (monômeros M-k). Como é sabido, uma carga de superfície positiva pode também ser obtida realizando a polimerização em emulsão na presença de substâncias ativas na superfície tais  
15 como tensoativos e colóides de proteção, os quais, por sua vez, são positivamente carregados e/ou têm pelo menos um grupo funcional o qual é capaz de ser protonado em água ((cf. US 5.874.524). Tais substâncias são a seguir também referidas como substâncias ativas na superfície O-k. Naturalmente, os monômeros catiônicos M-k, ou monômeros M-k os quais  
20 são capazes de ser protonados em água, e/ou as substâncias ativas na superfície O-k irão ser empregados em tal uma quantidade que as cargas positivas dessas substâncias as quais aqui introduzidas dominam quaisquer cargas negativas ou grupos ácidos, isto é, grupos capazes de ser desprotonados, nos monômeros empregados para a polimerização e  
25 substâncias ativas na superfície. Sem querer ser limitados pela teoria, é presumido que o ingrediente ativo orgânico inseticida o qual não é, ou frugalmente, solúvel em água está presente, nas composições de acordo com a invenção, na forma finamente dividida na matriz de polímero formada pelos monômeros M. A carga da superfície pode estimada via a relação de

quantidade total de monômeros M polimerizados e ingrediente ativo com relação à quantidade total de monômeros catiônicos M-k e as substâncias ativas na superfície O-k, menos monômeros com grupos ácidos e menos substâncias ativas na superfície aniônicas. Os monômeros M-k, ou a substância ativa na superfície, são preferivelmente empregados em tal uma quantidade que o excesso de cargas catiônicas, ou grupos básicos no polímero, quantidades a pelo menos 0,02 mol por kg de polímero + ingrediente ativo, e em particular na faixa de 0,05 a 1,5 mol por kg de polímero + ingrediente ativo.

Os valores estabelecidos aqui para o excesso de cargas catiônicas correspondem à diferença entre a quantidade de carga catiônica a qual resulta dos constituintes catiônicos, ou básicos do polímero e a quantidade de carga catiônica, a qual resulta dos constituintes aniônicos, ou ácidos, do polímero. A carga catiônica em excesso é igual à carga catiônica da superfície. Constituintes catiônicos, ou básicos, do polímero são aqui ambos monômeros catiônicos, ou básicos, empregados para a preparação e substâncias ativas na superfície catiônicas ou básicas. Conseqüentemente, constituintes aniônicos do polímero são ambos monômeros aniônicos ou ácidos, empregados para a preparação e as substâncias ativas na superfície aniônicas ou ácidas.

Monômeros M adequados são, em princípio, todos monômeros etilenicamente insaturados os quais podem ser polimerizados por um processo de polimerização em emulsão aquosa. Em regra, a mistura de monômero desse modo compreende predominantemente monômeros monoetilenicamente insaturados os quais não são, ou frugalmente, solúveis em água, isto é, cuja solubilidade em água dos monômeros M1 sob essas condições é 0,1 a 20 g/l. Eles usualmente computam pelo menos 60% em peso, em particular pelo menos 70% em peso, preferivelmente pelo menos 80% em peso, por exemplo, 60 a 100% em peso, preferivelmente 70 a 99,5% em peso, em particular 75 a

99,5% em peso, especialmente preferivelmente 80 a 99% em peso e especialmente 90 a 98% em peso dos monômeros M.

Os monômeros M1 incluem monômeros vinil-aromáticos tais como estireno,  $\alpha$ -metilestireno, terc-butilestireno e viniltolueno, ésteres de  
5 ácidos mono- e dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -monoetilenicamente insaturados tendo 3 a 8 e em particular 3 ou 4 átomos de carbono com alcanóis  $C_1$ - $C_{10}$  ou com cicloalcanóis  $C_5$ - $C_8$ , em particular os ésteres de ácido acrílico, de ácido metacrílico, de ácido crotônico, os diésteres de ácido maleico, de ácido fumárico e de ácido itacônico e especialmente preferivelmente os ésteres de  
10 ácido acrílico com alcanóis  $C_2$ - $C_{10}$  (= acrilatos de alquila  $C_2$ - $C_{10}$ ) tais como acrilato de etila, acrilato de n-butila, acrilato de isobutila, acrilato de t-butila, acrilato de n-hexila, acrilato de 2-etil-hexila e acrilato de 3-propil-heptila, e os ésteres de ácido metacrílico com alcanóis  $C_1$ - $C_{10}$  tais como metacrilato de metila, metacrilato de etila, metacrilato de n-butila, metacrilato de isobutila,  
15 metacrilato de terc-butila, metacrilato de n-hexila e o semelhante. Além disso, monômeros M1 adequados são ésteres de vinila e alila de ácidos carboxílicos alifáticos tendo 3 a 10 átomos de carbono, por exemplo, propionato de vinila, e os ésteres de vinila dos ácidos Versatic® (versatatos de vinila), haletos de vinila tais como cloreto de vinila e cloreto de vinildeno, diolefinas conjugadas  
20 tais como butadieno e isopreno, e olefinas  $C_2$ - $C_6$  tais como etileno, propeno, 1-butenos e n-hexeno. Monômeros M1 preferidos são monômeros vinil-aromáticos, acrilatos de alquila  $C_2$ - $C_{10}$ , em particular acrilatos de alquila  $C_2$ - $C_8$ , especificamente acrilato de terc-butila, e metacrilatos de alquila  $C_1$ - $C_{10}$  e em particular metacrilatos de alquila  $C_1$ - $C_4$ . Em particular, pelo menos 50%  
25 em peso dos monômeros M1 são selecionados de entre monômeros vinil-aromáticos, em particular estireno, ésteres de ácido metacrílico com alcanóis  $C_1$ - $C_4$ , em particular metacrilato de metila e acrilato de terc-butila, e até 50% em peso dos monômeros M1 são selecionados de entre outros monômeros M1, especificamente entre acrilato  $C_2$ - $C_8$ . Monômeros especialmente

preferidos M1 são monômeros vinil-aromáticos, especificamente estireno, e misturas de monômeros vinil-aromáticos com os acrilatos de alquila  $C_2-C_8$  e/ou metacrilatos de alquila  $C_1-C_4$  mencionados acima, em particular aquelas misturas nos quais aromáticos de vinila computam pelo menos 60% em peso, por exemplo, de 60 a 95% em peso, baseado na quantidade total dos monômeros M1.

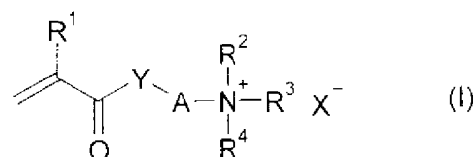
Outros monômeros M1 especialmente preferidos são metacrilatos de alquila  $C_1-C_4$ , especificamente metacrilato de metila, e misturas de metacrilatos de alquila  $C_1-C_4$  com acrilatos de alquila  $C_2-C_4$  e/ou vinil-aromáticos, em particular misturas com um teor de metacrilato de alquila  $C_1-C_4$ , especificamente teor de metacrilato de metila, de pelo menos 60% em peso, por exemplo, 60 a 95% em peso, baseado na quantidade total dos monômeros M1.

Em uma primeira modalidade da invenção, os monômeros M, portanto, compreendem pelo menos um monômero monoetilenicamente insaturado M-k o qual tem pelo menos um grupo catiônico e/ou pelo menos um grupo o qual é capaz de ser protonado em meios aquosos. A quantidade de monômero M-k irá então estar tipicamente na faixa de 0,1 a 30% em peso, em particular na faixa de 0,5 a 20% em peso, e especificamente na faixa de 1 a 15% em peso, baseado na quantidade total dos monômeros M.

Monômeros M-k adequados são aqueles os quais têm um grupo amino o qual é capaz de ser protonado, um grupo de amônio quaternário, um grupo imino o qual é capaz de ser protonado ou um grupo imino quaternizado. Exemplos de monômeros os quais têm um grupo imino o qual é capaz de ser protonado são N-vinilimidazol e vinilpiridinas. Exemplos de monômeros os quais têm um grupo imino quaternizado são sais de N-alquilvinilpiridínio e sais de N-alquil-N'-vinilimidazolínio tais como cloreto ou metossulfato de N'-vinilimidazolínio.

Preferidos entre os monômeros M-k são, em particular, os

monômeros da fórmula I



na qual

$\text{R}^1$  é hidrogênio ou alquila  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , em particular hidrogênio ou metila,

$\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  independentemente um do outro são alquila  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , em particular metila, e

$\text{R}^4$  é hidrogênio ou alquila  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , em particular hidrogênio ou metila,

Y representa oxigênio, NH ou  $\text{NR}^5$  onde  $\text{R}^5$  = alquila  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ,

10 A representa alquilenos  $\text{C}_2\text{-C}_8$ , por exemplo, 1,2-etanodiila, 1,2- ou 1,3-propanodiila, 1,4-butanodiila ou 2-metil-1,2-propanodiila o qual é opcionalmente interrompido por 1, 2 ou 3 átomos de oxigênio não adjacentes, e

$\text{X}^-$  representa um ânion equivalente, por exemplo, haletos tais como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$  ou  $\text{C}_3\text{OSO}_3^-$  e o semelhante, e para  $\text{R}^4 = \text{H}$  as bases livres dos monômeros da fórmula I.

Exemplos de monômeros da fórmula I são acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etila, metacrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etila, 2-(N,N-dimetilamino)etilacrilamida, 3-(N,N-dimetilamino)propilacrilamida, 3-(N,N-dimetilamino)propilmetacrilamida, 2-(N,N-dimetilamino)etilmetacrilamida, cloreto de acrilato de 2-(N,N,N-trimetilammonium)etila, cloreto de metacrilato de 2-(N,N,N-trimetilammonium)etila, cloreto de 2-(N,N,N-trimetilammonium)etilmetacrilamida, cloreto de 3-(N,N,N-trimetilamônio)propilacrilamida, cloreto de 3-(N,N,N-trimetilamônio)propilmetacrilamida, cloreto de 2-(N,N,N-trimetilammonium)etilacrilamida, e os hidrogeno sulfatos, metosulfatos, e tetrafluoroboratos e sulfatos correspondentes.

Além dos monômeros M1 e além dos monômeros M-k os quais podem se apropriados estar presentes, os monômeros M podem também compreender outros monômeros etilenicamente insaturados M2. Os monômeros M2 incluem:

- 5                   - monômeros M2a monoetilenicamente insaturados os quais têm pelo menos um grupo ácido ou pelo menos um grupo aniônico, em particular monômeros M2a os quais têm um grupo ácido sulfúrico, um grupo ácido fosfórico ou um ou dois grupos de ácido carboxílico, e os sais dos monômeros M2a, em particular os sais de metal alcalino, por exemplo, os sais
- 10 de sódio ou potássio, e os sais de amônio. Os monômeros M2a incluem ácido sulfônico etilenicamente insaturado, em particular ácido vinilsulfônico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfônico, ácido 2-acriloxietanosulfônico e ácido 2-metacriloxietanosulfônico, ácido 2-acrilo- e 3-metacriloxipropano-
- 15 sulfônico, ácido vinilbenzenosulfônico e seus sais, ácidos fosfônicos etilenicamente insaturados tais como ácido vinilfosfônico e dimetil fosfonato e seus sais, e ácidos mono C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> e dicarboxílicos C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>  $\alpha,\beta$ -etilenicamente insaturados, em particular ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico e ácido itacônico. Os monômeros M2a não irão freqüentemente computar mais que 10% em peso, preferivelmente não mais
- 20 que 5% em peso, baseado na quantidade total dos monômeros M, a quantidade dos monômeros M2a sendo selecionada em tal uma forma que a carga aniônica contribuída pelos monômeros M2a não exceder a carga catiônica contribuída pelas substâncias ativas na superfície, ou os monômeros M-k. Em uma modalidade particularmente preferida, os monômeros M não
- 25 compreendem nenhum, ou menos que 0,1% em peso de monômeros M2a;
- monômeros M2b neutros monoetilenicamente insaturados os quais 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. Exemplos são as amidas dos ácidos carboxílicos etilenicamente insaturados acima mencionados, em particular

acrilamida e metacrilamida, nitrilas etilenicamente insaturadas tais como metacrilonitrila e acrilonitrila, ésteres de hidroxialquila dos ácidos mono  $C_3$ - $C_8$  e dicarboxílicos  $C_4$ - $C_8$   $\alpha,\beta$ -etilenicamente insaturados acima mencionados, em particular acrilato de hidroxietila, metacrilato de hidroxietila, acrilato de 2- e 3-hidroxipropila, metacrilato de 2- e 3- hidroxipropila, ésteres dos ácidos mono- e dicarboxílicos monoetilenicamente insaturados mencionados acima com polialquilenos glicóis  $C_2$ - $C_4$ , em particular os ésteres desses ácidos carboxílicos com polietileno glicol ou com alquilpolietileno glicóis, o resíduo de (alquil)polietileno glicol geralmente tendo um peso molecular na faixa de 100 a 3000. Os monômeros M2b, além disso, incluem N-vinilamidas de ácidos carboxílicos  $C_1$ - $C_{10}$ , e N-vinil lactamas, tais como N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilpirrolidona e N-vinil caprolactama. Os monômeros M2b não irão preferivelmente computar mais que 30% em peso e em particular não mais que 20% em peso, por exemplo, 0,1 a 20 e em particular 0,5 a 10% em peso, baseado na quantidade total dos monômeros M;

- monômeros M2c os quais têm duas ou mais ligações duplas etilenicamente insaturados não conjugadas. Eles não irão geralmente computar mais que 5% em peso, em particular não mais que 2% em peso, por exemplo, 0,01 a 2% em peso e em particular 0,05 a 1,5% em peso, baseado na quantidade total de monômeros M. Em uma modalidade especialmente preferida, os monômeros M não compreendem, ou menos que 0,05% em peso de monômeros M2c. Além disso, tem sido provado vantajoso para o polímero compreendido nas composições de acordo com a invenção ter uma temperatura de transição vítrea  $T_g$  de pelo menos  $10^\circ\text{C}$ , preferivelmente pelo menos  $20^\circ\text{C}$ , em particular pelo menos  $30^\circ\text{C}$  e especificamente pelo menos  $50^\circ\text{C}$ . Em particular, a temperatura de transição vítrea não irá exceder um valor de  $180^\circ\text{C}$  e especialmente preferivelmente  $130^\circ\text{C}$ . Se a composição com ingrediente ativo de acordo com a invenção compreende uma pluralidade de polímeros com diferentes temperaturas de transição vítrea – estando na forma

de policondensação, ou polímeros de núcleo-casca, incluindo polímeros de multifases com morfologia de amora preta, framboesa ou meia lua, ou na forma de combinações de diferentes polímeros -, polímeros com uma temperatura de transição vítrea de pelo menos 10°C, preferivelmente pelo menos 20°C, em particular pelo menos 30°C e especificamente pelo menos 50°C computam pelo menos 40% em peso.

A temperatura de transição vítrea  $T_g$  é entendida como significando, de acordo com ASTM D 3418-82, no presente contexto, a temperatura central determinada pelo calorímetro diferencial de varredura (DSC). ) (cf. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5a Edição, Volume A 21, VC Weinheim 1992, p. 169, e Zosel, Farbe und Lack 82 (1976), pp. 125-134, ver também DIN 53765).

Nesse contexto, é útil estimar a temperatura de transição vítrea  $T_g$  do copolímero P. De acordo com Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II) 1, 123 [1956] e Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Weinheim (1980), pp. 17-18), uma boa aproximação da temperatura de transição vítrea de copolímeros fracamente reticulados de altos pesos moleculares é fornecida pela equação

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

onde  $X^1, X^2, \dots, X^n$  significam as frações em massa dos monômeros 1, 2, ..., n e  $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$  as temperaturas de transição vítrea dos polímeros construídos em cada caso somente de um dos monômeros 1, 2, ..., n em graus kelvin. Os polímeros acima mencionados são conhecidos, por exemplo, de Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VC, Weinheim, Vol. A 21 (1992) p. 169 ou de J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 3a ed., J. Wiley, Nova Iorque 1989.

O pelo menos um ingrediente ativo inseticida pode ser essencialmente uniformemente distribuído nas partículas de polímero das composições inseticidas de acordo com a invenção. Entretanto, as partículas

de polímero podem também conter zonas com diferentes concentrações de ingrediente ativo. Em tal um caso, as zonas com altas concentrações de ingrediente ativo e as zonas com baixas concentrações de ingrediente ativo podem estar na forma de um arranjo núcleo-casca (morfologia núcleo-casca),  
5 na forma de zonas em forma de gota ou esfera as quais penetram uma na outra em parte (morfologia de meia lua) ou as quais são, se apropriados, embebidas em uma matriz ou arranjadas em uma matriz de polímero (morfologia de amora preta ou framboesa).

Em uma modalidade preferida da invenção, as partículas de  
10 polímero contêm zonas com altas concentrações de ingrediente ativo e zonas com baixas concentrações de ingrediente ativo, onde o agente de formação é arranjado nas zonas externas e estes nas zonas internas das partículas de polímero. Por exemplo, as zonas com concentrações mais altas formam uma casca interrompida ou não interrompida em volta do núcleo com uma  
15 concentração mais baixa de ingrediente ativo, ou as zonas com concentrações mais altas formam gotas ou esferas, a maior parte da qual sendo arranjada em uma zona do núcleo com uma concentração mais baixa ou embebida na superfície dessa zona de núcleo.

As zonas com concentrações mais altas do ingrediente ativo  
20 preferivelmente compreendem pelo menos 60% em peso, em particular pelo menos 80% em peso e até 100% em peso, do ingrediente ativo inseticida presente na composição, enquanto que as zonas com concentrações mais baixas de ingrediente ativo irão tipicamente não compreendem mais que 40% em peso, freqüentemente não mais que 20% em peso, ou nenhum ingrediente  
25 ativo. A relação em peso das zonas com altas concentrações de ingrediente ativo para zonas com baixas concentrações de ingrediente ativo está tipicamente na faixa de 1:10 a 10:1, em particular na faixa de 4:1 a 1:4. A diferença na concentração entre as zonas é tipicamente pelo menos 0,1 g/100 g de polímero, em particular pelo menos 1g/100 g de polímero, por exemplo,

0,1 a 50g/100 g de polímero, em particular 1 a 20 g/100 g de polímero.

Os componentes do polímero nas zonas com altas e baixas concentrações de ingrediente ativo, respectivamente, podem ser idênticos ou diferentes e preferivelmente diferem-se pelo menos no tipo dos monômeros M1. De acordo com uma primeira modalidade preferida da invenção, os monômeros M1 os quais formam as zonas com altas concentrações de ingrediente ativo, são selecionados entre metacrilatos de alquila C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> e misturas de pelo menos 60% em peso, em particular pelo menos 80% em peso, de metacrilatos de alquila C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> com até 40% em peso, em particular até 20% em peso, de monômeros M1 outros que esses, enquanto que os monômeros M1 os quais formam as zonas com baixas concentrações de ingrediente ativo são selecionados entre vinil-aromáticos e misturas de pelo menos 60% em peso, em particular até 20% em peso, de monômeros M1 os quais diferem desses. De acordo com uma segunda modalidade preferida da invenção, os monômeros M1 os quais formam as zonas com baixas concentrações de ingrediente ativo são selecionados entre metacrilatos de alquila C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> e misturas de pelo menos 60% em peso, em particular pelo menos 80% em peso, de metacrilatos de alquila C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> com até 40% em peso, em particular até 20% em peso de monômeros M1 outros que esses, enquanto que os monômeros M1 os quais formam as zonas com altas concentrações de ingrediente ativo, são selecionados entre vinil-aromáticos e misturas de pelo menos 60% em peso, em particular pelo menos 80% em peso, de vinil-aromáticos com até 40% em peso, em particular até 20% em peso, de monômeros M1 os quais diferem desses. De acordo com uma terceira modalidade da invenção, os monômeros M1 os quais formam as zonas com baixas concentrações de ingrediente ativo são selecionados de metacrilatos de alquila C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> e misturas de pelo menos 90% em peso, de metacrilatos de alquila C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> com até 10% em peso, de monômeros M1 outros que esses, enquanto que os monômeros M1 os quais formam as zonas com altas

concentrações de ingrediente ativo são selecionados entre misturas de 20 a 85% em peso, em particular 50 a 80% em peso, de metacrilatos de alquila C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> com 15 a 80% em peso, em particular 20 a 50% em peso, de monômeros M1 os quais diferem desses, em particular vinil-aromáticos. Nessas modalidades, metacrilato de metila é um metacrilato de alquila C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Nessas modalidades, estireno é um vinil-aromático preferido. Tem sido, além disso, provado vantajoso quando os monômeros os quais formam as zonas de altas concentrações de ingrediente ativo compreendem a maioria, em particular pelo menos 80% em peso. Nesse contexto, todos dados em % em peso se referem em cada caso a monômeros M1 os quais formam as respectivas zonas. Além disso, tem provado vantajoso quando os monômeros os quais formam as zonas de altas concentrações de ingrediente ativo compreendem a maioria, em particular pelo menos 80% em peso, ou todos os monômeros M-k empregados na polimerização. Conseqüentemente, a percentagem dos monômeros M-k, baseada no peso dos monômeros os quais formam as zonas de altas concentrações de ingrediente ativo, está preferivelmente na faixa de 0,5 a 40% em peso, em particular na faixa de 1 a 20% em peso. Tem sido, além disso, provado vantajoso quando os monômeros os quais formam as zonas de baixas concentrações de ingrediente ativo compreendem pelo menos um monômero de reticulação, por exemplo, um monômero M2c. Conseqüentemente, a percentagem dos monômeros M2c, baseada no peso dos monômeros os quais formam as zonas de baixas concentrações de ingrediente ativo, está preferivelmente na faixa de 0,01 a 4% em peso, em particular na faixa de 0,05 a 2% em peso.

As composições de acordo com a invenção compreendem um ou mais ingredientes ativos inseticidas com uma baixa solubilidade em água de, em regra, não mais que 5g/l, preferivelmente não mais que 3g/l e em particular não mais que 1g/l, por exemplo, 0,001 a 1g/l ou 0,002 a 0,5 g/l a 25°C a 1013 mbar. Tipicamente, elas tomam a forma de substâncias

orgânicas, em particular de compostos com uma composição definida, isto é, uma fórmula empírica definida, ou misturas de compostos com uma composição definida. Em regra, elas tomam a forma de substâncias de baixo peso molecular com um peso molecular de não mais que 500 daltons.

- 5 Tipicamente, os ingredientes ativos inseticidas são solúveis até a temperatura de polimerização nos monômeros M em pelo menos a quantidade empregada. Em regra, uma solubilidade em monômeros M de 1g/l a 25°C a 1013 mbar é vantajosa. Exemplos de ingredientes inseticidas adequados são compostos listados no Compêndio de nomes comuns de inseticidas:
- 10 <http://www.hclrss.demon.co.uk/class-insecticides.html> (índice de nomes comuns) como inseticidas. Esses incluem por exemplo:

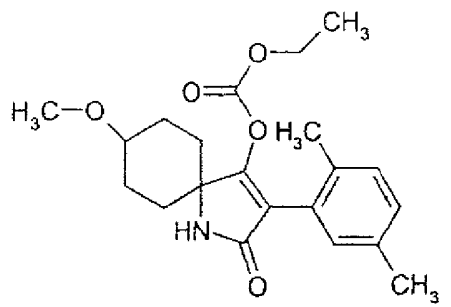
- organo(tio)fosfatos, tais como as acefato, azametifos, azinfos-metila, clorpirifos, clorpirifos-metila, clorfenvinfos, diazinon, diclorvos, dicrotofos, dimetoato, dissulfoton, etion, fenitrothion, fention, isoxation, malation, metamidofos, metidation, metil-paration, mevinfos, monocrotofos, oxidemeton-metila, paraoxon, paration, fentoato, fosadona, fosmet, fosfamidon, forate, foxim, pirimifos-metila, profenofos, protiofos, sulprofos, terbufos, triazofos, triclofon;
- carbamatos, tais como, alanicarb, benfuracarb, bendiocarb, carbaril, carbosulfana, fenoxicarb, furatiocarb, indoxacarb, metiocarb, metomil, oxamil, pirimicarb, propoxur, tiodicarb, triazamato;
- piretróides, tais como, aletrin, bifentrin, ciflutrin, cifenotrin, cipermetrin e o alfa, beta, teta e zeta isômeros, deltametrina, esfenvalerato, etofenprox, fenpropatrin, fenvalerato, cihalotrina, lambda-cihalotrina, imiprotrin, permetrin, praletrin, piretrin I, piretrin II, silafluofeno, tau-fluvalinato, teflutrin, tetrametrin, tralometrin, transflutrin, zeta-cipermetrin;
- reguladores de crescimento de artrópodes, tais como, a) inibidores de síntese de quitina; por exemplo, benzoilureas, tais como,

clorfluazuron, ciromacin, diflubenzuron, flucicloxuron, flufenoxuron, hexaflumuron, lufenuron, novaluron, teflubenzuron, triflumuron; buprofezin, diofenolan, hexitiazox, etoxazol, clofentazin; b) antagonistas de ecdisona, tais como, halofenozida, metoxifenozida, tebufenozida; c) juvenoides, tais como, piriproxifen, metopreno, fenoxicarb; d) inibidores de biossíntese de lipídeos, tais como espirodiclofen, espiromesifen e espirotetramato;

- neonicotinóides, tais como, flonicamid, clotianidina, dinotefuran, imidacloprid, tiametoxam, nitenpiram, nitiazin, acetamiprid, tiacloprid;

- inseticidas de pirazol (antagonistas de GABA), tais como, acetoprol, etiprol, fipronil, piriprol, pirafluprol, tebufenpirad, tolfenpirad e vaniliprol.

- Além disso, abamectin, acequinocil, amidrazone, amidoflumat, amitraz, azadiractin, bifenazate, cartap, clorfenapir, clordimeform, ciromazine, diafentiuron, diofenolan, emamectin, endosulfan, fenazaquin, formetanate, formetanato-clore, hidrametilnon, indoxacarb, metaflumizon (= 4-((2Z)-2-([4-(trifluorometoxi) anilino]carbonil) hidrazono)-2-[3-(trifluorometil)fenil]etil} benzonitrila), piridaben, pimetrozina, espinosad, tebufenpirad, flupirazafos, flonicamid, flufenerim, flubendiamida, bistrifluron, NC512, benclotiaz, ciflumetofen, milbermectin, ciclometofen, lepimectin, proflutrin, dimeflutrin, N-etil-2,2-cicloro-1-metilciclopropanecarboxamida-2-(2,6-dicloro- $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-p-tolil)hidrazona, N-etil-2,2-dimetilpropionamida-2-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)hidrazona, tiociclam, piridalila e o composto da fórmula:



descrita no WO 98/05638.

Preferidos entre esses são inseticidas os quais são eficazes contra insetos que destroem madeira, em particular contra besouros, cupins (Isoptera) e formigas (Formicidae) que destroem madeira, e em particular

5 contra os seguintes insetos que destroem madeira:

Ordem Coleóptera (besouros):

- Cerambycidae, tais como, *Hylotrupes bajulus*, *Callidium violaceum*;

- Lyctidae, tais como, *Lyctus linearis*, *Lyctus brunneus*;

10 • Bostrichidae, tal como, *Dinoderus minutus*;

- Anobiidae, tais como, *Anobium punctatum*, *Xestobium rufovillosum*;

- Lymexylidae, tal como, *Lymexylon navale*;

- Platypodidae, tal como, *Platypus cylindrus*;

15 • Oedemeridae, tal como, *Nacerda melanura*.

Ordem Hymenoptera (hymenopterons):

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

Ordem Isoptera (cupins):

20 • Calotermitidae, tais como, *Calotermes flavicollis*, *Cryptotermes brevis*;

- Hodotermitidae, tais como, *Zootermopsis angusticollis*, *Zootermopsis nevadensis*;

- Rhinotermitidae, tais como, *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes lucifugus*, *Coptotermes formosanus*, *Coptotermes acinaciformis*;

25

- Mastotermitidae wie *Mastotermes darwiniensis*.

Eles incluem, em particular, os ingredientes ativos inseticidas das classes dos piretróides, carbamatos, organo(tio)fosfatos, reguladores de

crescimento de artrópodes tais como inibidores de biossíntese de quitina, antagonistas de ecdisona, juvenoides, inibidores de biossíntese de lipídeo, neonicotinóides, inseticidas de pirazol e clorgenapir.

5 Especialmente preferidos são aqueles ingredientes ativos inseticidas mencionados no Biocidal Products Directive of the European Union (COMMISSION REGULATION (EC) No. 2032/2003 of 4 de novembro, 2003) na classe 08 (agentes de proteção de madeira) e 18 (inseticidas, acaricidas e substâncias para controlar outros artrópodes).

10 O ingrediente ativo inseticida está geralmente presentes na composição com ingrediente ativo de acordo com a invenção em uma quantidade de 0,1 a 50% em peso, preferivelmente em uma quantidade de 0,2 a 30% em peso e em particular na faixa de 0,5 a 20% em peso, baseado nos monômeros M os quais formam o polímero.

15 Em princípio, as partículas de polímero compreendida nas composições de acordo com a invenção podem compreender outros ingredientes ativos, em adição a pelo menos um ingrediente ativo inseticida. Em particular, as partículas de polímero compreendem o ingrediente ativo inseticida como o único ingrediente ativo. Em uma modalidade da invenção, a quantidade de ingredientes ativos fungicidas é <1% em peso baseado no  
20 ingrediente ativo inseticida compreendida nas partículas de polímero, ou < 0,1% em peso baseado na quantidade total de polímero e ingrediente ativo.

A quantidade total de ingrediente ativo no polímero das composições de acordo com a invenção preferivelmente computa 0,2 a 50% em peso, em particular 0,5 a 30% em peso e especialmente preferivelmente 1  
25 a 20% em peso, baseado no polímero, ou nos monômeros M os quais formam o polímero.

Para estabilizar as partículas de polímero no meio aquoso, as composições aquosas de acordo com a invenção geralmente compreendem substâncias ativas na superfície. Essas incluem não somente colóides de

proteção, mas também emulsificantes de baixo peso molecular, estes, em contraste com os colóides de proteção, geralmente tendo um peso molecular de menos que 2000 g/mol, em particular menos que 1000 g/mol (massa média). Os colóides de proteção e emulsificantes podem ser ou do tipo  
 5 catiônico, aniônico, neutros ou mesmo zwitteriônicos.

As substâncias ativas na superfície catiônicas podem tomar a forma de emulsificantes catiônicos, mas também de colóides de proteção catiônicos, os quais diferem dos emulsificantes principalmente por um peso molecular mais alto o qual, em regra, é pelo menos 1000 daltons e em  
 10 particular na faixa de 1000 a 50.000 daltons (número médio).

Os emulsificantes catiônicos tipicamente tomam a forma de compostos os quais têm pelo menos um radical de hidrocarbonato de cadeia longa com tipicamente 6 a 30 átomos de carbono, em particular 8 a 22 átomos de carbono, e pelo menos um protonado ou em particular átomo de nitrogênio  
 15 quaternizado, por exemplo, na forma de um grupo amônio, piridínio ou imidazolio. Além disso, os emulsificantes catiônicos podem também ter grupos oligo éter, em particular grupos de óxido de oligoetileno (grau de etoxilação tipicamente 2 a 40).

Exemplos de emulsificantes catiônicos compreendem sais de  
 20 amônio quaternário, por exemplo, sais de trimetil- e trietilalquilamônio  $C_6$ - $C_{30}$  tais como sais de cocotrimetilamônio, sais de trimetilcetilamônio e sais de dimetil- e dietil-dialquilamônio  $C_4$ - $C_{20}$  tais como sais de didecildimetilamônio e sais de dicocdimetilamônio, sais de metil- e etil-tri-alquilamônio  $C_4$ - $C_{20}$  tais como sais de metiltriocetilamônio, sais de  $C_1$ - $C_{20}$ -alquil-di- $C_1$ - $C_4$ -  
 25 alquillbenzilamônio tais como sais de trietilbenzilamônio e sais de cocobenzildimetilamônio, alquilaminas  $C_6$ - $C_{30}$  quaternizadas e etoxiladas (grau de etoxilação tipicamente 2 a 49), por exemplo, produtos da quaternização de oleilamina etoxilada com um grau de etoxilação de 2 a 20, em particular 4 a 8, sais de metil- e etil-di- $C_4$ - $C_{20}$ -alquilpoli(oxietil)amônio,

por exemplo, sais de didecilmetilpoli(oxietil)amônio, sais de N- C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-alquilpiridínio, por exemplo, sais de N-laurilpiridínio, sais de N-metil- e N-etil-N-C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-alquilmorfolínio, e sais de N-etil-N'-C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-alquilimidazolíno, em particular, os haletos, boratos, carbonatos, formatos, acetatos, propionatos, 5 hidrogeno carbonatos, sulfatos e metilsulfatos.

Os colóides de proteção catiônicos tipicamente tomam a forma de homo- e copolímeros de monômeros etilenicamente insaturados os quais compreendem incorporados no polímero pelo menos um dos monômeros M-k mencionados acima em uma quantidade de pelo menos 20% em peso, em 10 particular pelo menos 30% em peso, baseado no peso total dos monômeros os quais constituem o colóide de proteção catiônico. Além disso, os colóides de proteção podem compreender incorporados nos co-monômeros neutros de polímero. Nos copolímeros os quais são adequados como colóides de proteção, a quantidade de co-monômeros neutros tipicamente computam 5 a 15 80% em peso, em particular 10 a 70% em peso, baseado na quantidade total dos monômeros os quais constituem os colóides de proteção catiônicos. Co-monômeros adequados são, em particular, monômeros monoetilenicamente insaturados neutros os quais são miscíveis em água. Esses incluem lactamas de N-vinila, por exemplo, N-vinilpirrolidona, caprolactama de N-vinila, N- 20 vinilamidas de ácidos carboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alifáticos, tais como N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilpropionamida, N-vinil-M-methylacteamida e o semelhante, amidas de ácidos monocarboxílicos monoetilenicamente insaturados tendo, em regra, 3 a 5 átomos de carbono, tais como acrilamida, metacrilamida, ésteres de hidroxialquila de ácidos 25 monocarboxílicos monoetilenicamente insaturados tendo, em regra, 3 a 5 átomos de carbono, por exemplo, ésteres de ácido acrílico ou ácido metacrílico, tais como acrilato de hidroxietila, metacrilato de hidroxietila, acrilato de hidroxipropila, metacrilato de hidroxipropila, acrilato de hidroxibutila e metacrilato de hidroxibutila, além disso, ésteres de ácidos

monocarboxílicos monoetilenicamente insaturados tendo, em regra, 3 a 5 átomos de carbono, por exemplo, ésteres de ácido acrílico ou de ácido metacrílico com óxido de oligoetileno ou óxido de oligoetileno de monoalquila. Além dos monômeros neutros miscíveis em água, co-

5 monômeros adequados são também co-monômeros monoetilenicamente insaturados os quais não são miscíveis com água. Esses incluem, em particular, monômeros vinilaromáticos tais como estireno,  $\alpha$ -metilestireno, terc-butilestireno e viniltolueno, ésteres de ácidos mono- e dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -monoetilenicamente insaturados tendo 3 a 8 e em particular 3 ou 4 átomos de

10 carbono com alcanóis  $C_1$ - $C_{10}$  ou com cicloalcanóis  $C_5$ - $C_8$ , em particular os ésteres de ácido acrílico, de ácido metacrílico, de ácido crotônico, os diésteres de ácido maleico com alcanóis  $C_2$ - $C_{10}$  (=acrilatos de alquila  $C_2$ - $C_{10}$ ), tais como acrilato de etila, acrilato de n-butila, acrilato de isobutila, acrilato de terc-butila, acrilato de n-hexila, acrilato de 2-etil-hexila e acrilato de 3-propil-

15 heptila, e os ésteres de ácido metacrílico com alcanóis  $C_2$ - $C_{10}$  tais como metacrilato de etila, metacrilato de butila, metacrilato de isobutila, terc-butylmetacrilato, metacrilato de n-hexila e o semelhante; ésteres de vinila e alila de ácidos carboxílicos alifáticos tendo 3 a 10 átomos de carbono, por exemplo, propionato de vinila, e os ésteres de vinila dos ácidos Versatic®

20 (versatatos de vinila), diolefinas conjugadas tais como butadieno e isopreno, e olefinas  $C_2$ - $C_{12}$  tais como etileno, propeno, 1-butenos, n-hexeno e diisobuteno.

Colóides de proteção preferidos são:

- homopolímeros de sais de N-vinil-N-metilimidazólio ou de sais de -alquilvinilpiridínio ou de monômeros da fórmula I, copolímeros

25 desses monômeros, copolímeros de sais de N-vinil-N-metilimidazólio, de sais de N-alquilvinilpiridínio ou de monômeros da fórmula I com os co-monômeros miscíveis em água acima mencionados, onde a quantidade de co-monômeros miscíveis em água tipicamente computam 5 a 80% em peso, em particular 10 a 70% em peso, baseado na quantidade total dos monômeros os

quais constituem o colóide de proteção catiônico, e copolímeros os quais são  
 construídos de 30 a 95% em peso, em particular 50 a 90% em peso, de pelo  
 menos um monômero M-k selecionado de entre sais de N-vinil-N-  
 metilimidazolinio, sais de N-alquilvinilpiridinio e monômeros da fórmula I, e  
 5 de pelo menos um co-monômero o qual não é miscível com água, a  
 quantidade de tais co-monômeros tipicamente computam 5 a 70% em peso,  
 em particular 10 a 50% em peso, baseado na quantidade total dos monômeros  
 os quais constituem os colóides de proteção catiônico;

- terpolímeros os quais são construídos de 20 a 90% em peso,  
 10 em particular 30 a 90% em peso, de pelo menos um monômero M-k  
 selecionado de entre sais de N-vinil-N-metilimidazolinio, de sais de N-  
 alquilvinilpiridinio e monômeros da fórmula I, 5 a 60% em peso, em  
 particular 5 a 40% em peso, de pelo menos um co-monômero o qual não é  
 miscível com água, e 5 a 75% em peso, em particular 5 a 65% em peso, de  
 15 pelo menos um co-monômero o qual é miscível com água.

Tais colóides de proteção são conhecidos e comercialmente  
 disponíveis, por exemplo, sob as marcas registradas Luviquat e Sokalan  
 (BASF Aktiengesellschaft).

Colóides de proteção catiônicos os quais são, além disso,  
 20 adequados são polietilenoíminas e seus produtos da quaternização, e  
 polivinilaminas as quais obteníveis hidrolisando homo- e copolímeros de N-  
 vinilformamida, e seus produtos de quaternização. Tais colóides de proteção  
 são igualmente conhecidos e comercialmente disponíveis, por exemplo, sob  
 as marcas registradas Lupasol, Hydragen e Sokalan (BASF  
 25 Aktiengesellschaft).

Exemplos de substâncias ativas na superfície aniônicas são  
 emulsificantes aniônicos tais como alquilfenilsulfonatos, fenilsulfonatos,  
 sulfatos de alquila, alquilsulfonatos, aquil éter sulfatos, alquilfenol éter  
 sulfatos, alquil poliglicol éter fosfatos, alquil difenil etersulfonatos, poliaril

fenil eter fosfatos, aquil sulfossuccinatos, sulfonatos de olefina, sulfonatos de parafina, sulfonatos de pretolato, taurídeos, sarcosídeos, ácidos graxos, ácidos alquilnaftalenossulfônicos, ácidos naftalenossulfônicos, incluindo seus sais de metal alcalino, metal alcalino terroso, amônio e amina.

5                   Exemplos de colóides de proteção aniônicos são ácidos ligninossulfônicos, condensados de naftalenos sulfonados com formaldeído ou com formaldeído e fenol e, se apropriado, uréia, e condensados e ácido fenilsulfônico, formaldeído e uréia, licor residual de lignina-sulfito e  
10                   ligninossulfonatos, e policarbolatos tais como poliacrilatos, copolímeros de olefina/anidrido maleico (por exemplo, Sokalan<sup>®</sup> CP9, BASF), e sais de metal alcalino, metal alcalino terroso, amônio e amina dos colóides de proteção acima mencionados.

                  Exemplos de emulsificantes não iônicos são alcoxilatos de alquilfenol, alcoxilatos de álcool, alcoxilatos de amina graxa, ésteres de ácido  
15                   graxo de polioxietileno glicerol, alcoxilatos de óleo de rícino, alcoxilatos de ácido graxo, alcoxilatos de amida de ácido graxo, polidietanolamidas de ácido graxo, etoxilatos de lanolina, ésteres de poliglicol de ácido graxo, álcool de isotridecila, amidas de ácido graxo, metilcelulose, ésteres de ácido graxo, óleos de silicone, poliglicosídeos de alquila e ésteres de ácido graxo de  
20                   glicerol.

                  Exemplos de colóides de proteção não iônicos são polietileno glicol, polipropileno glicol, copolímeros em bloco de polietileno glicol/polipropileno glicol, alquil éter de polietileno glicol, alquil éteres de polipropileno glicol, copolímeros em bloco de polietileno glicol/polipropileno  
25                   glicol éter e suas misturas.

                  Em uma modalidade preferida da invenção, a composição de acordo com a invenção compreende pelo menos uma substância ativa na superfície, em particular um emulsificante catiônico.

                  Em outra uma modalidade preferida da invenção, a

composição de acordo com a invenção compreende pelo menos uma substância ativa na superfície catiônica, em particular um emulsificante catiônico, e pelo menos uma substância ativa na superfície não iônica.

5 A quantidade total de substância ativa na superfície está geralmente na faixa de 0,2 a 30% em peso, em particular na faixa de 0,3 a 20% em peso, e especialmente preferivelmente na faixa de 0,5 a 10% em peso, baseado nos monômeros M. Se desejado, as substâncias ativas na superfície catiônicas O-k são tipicamente empregadas em quantidades de 0,2 a 12% em peso, em particular em quantidades de 0,5 a 8% em peso, baseado  
10 na quantidade total dos monômeros M a ser polimerizados. No caso de emulsificantes catiônicos, esses tipicamente são 0,5 a 12% em peso, e colóides de proteção catiônicos são 0,1 a 6% em peso, em cada caso baseado na quantidade total dos monômeros M. Se desejado, a quantidade de substância ativa na superfície não iônica está preferivelmente na faixa de 0,2 a  
15 12% em peso, em particular 0,5 a 10% em peso, baseado na quantidade total de monômeros M os quais constituem o polímero.

A preparação das composições aquosas de acordo com a invenção compreende uma polimerização em emulsão aquosa por radical livre de uma composição de monômero de monômeros M etilenicamente  
20 insaturados, segundo os quais os monômeros M etilenicamente insaturados compreendem o pelo menos um ingrediente ativo inseticida na forma dissolvida. Durante a polimerização em emulsão aquosa por radical livre, os monômeros são polimerizados na forma de uma emulsão de óleo em água dos monômeros M, onde as gotas de monômero da emulsão compreendem o pelo  
25 menos um ingrediente ativo inseticida. Aqui, a polimerização é realizada analogamente a uma polimerização em emulsão convencional, com a diferença que a emulsão de monômero a ser polimerizada compreende o ingrediente ativo inseticida dissolvido nas gotas de monômero.

A emulsão de óleo em água do ingrediente ativo/solução de

monômero pode ser gerada in situ pela adição de uma solução do ingrediente ativo nos monômeros M a ser polimerizados no vaso de polimerização, o qual está sob condições de polimerização. Preferivelmente, entretanto, o ingrediente ativo irá ser dissolvido nos monômeros M e a solução de monômero resultante irá ser convertida em uma emulsão de monômero aquosa antes da emulsão de monômero/ingrediente ativo resultante ser submetida a reação de polimerização.

Substâncias ativas na superfície adequadas são os emulsificantes e colóides de proteção os quais são convencionalmente empregados para a polimerização em emulsão e os quais já foram mencionados como componentes das formulações de ingrediente ativo de acordo com a invenção. As quantidades de substâncias ativas na superfície convencionalmente empregadas para uma polimerização em emulsão estão convencionalmente nas faixas estabelecidas acima, de modo que a quantidade total ou parte das substâncias ativas na superfície compreendidas nas composições de acordo com a invenção é fornecida via a polimerização em emulsão. Entretanto, é também possível empregar somente parte, por exemplo, 10 a 90% em peso, em particular 20 a 80% em peso, das substâncias ativas na superfície compreendidas na composição de acordo com a invenção na polimerização em emulsão e adicionar, a polimerização em emulsão, o remanescente da substância ativa na superfície após a polimerização em emulsão, antes ou após qualquer de desodorização a qual tem de ser realizada se apropriado (após saponificação).

Para assegurar uma carga de superfície catiônica, tem provado útil realizar a polimerização em emulsão dos monômeros M na presença de uma substância ativa na superfície. Conseqüentemente, em uma modalidade preferida da invenção, a composição com ingrediente ativo de acordo com a invenção é preparada submetendo a composição de monômero a polimerização em emulsão aquosa por radical livre na presença de uma

substância ativa na superfície catiônica, em particular na presença de um emulsificante catiônico. A substância ativa na superfície catiônica é empregada na polimerização em emulsão em particular quando os monômeros M não compreendem monômero M-k. Entretanto, tem também  
 5 provado útil realizar a polimerização em emulsão na presença de uma substância ativa na superfície catiônica O-k mesmo quando os monômeros M compreendem um monômero M-k.

Se desejadas, as substâncias ativas na superfície catiônicas O-k são tipicamente empregadas em quantidades de 0,2 a 12% em peso, em particular em quantidades de 0,5 a 8% em peso, baseado na quantidade total dos monômeros M a ser polimerizados. No caso de emulsificantes catiônicos, a quantidade é tipicamente 0,5 a 12% em peso, no caso de colóides de proteção catiônicos 0,1 a 6% em peso, em cada caso baseado na quantidade total dos monômeros M.

15 Se apropriado, pode ser vantajoso realizar a polimerização em emulsão na presença de pelo menos uma substância ativa na superfície não iônica, em particular em combinação com uma substância ativa na superfície catiônica. Substâncias ativas na superfície não iônicas as quais são adequadas são compostos ativos de superfície não iônicos mencionados aqui acima.

20 A quantidade de substância ativa na superfície não iônica a qual é empregada na polimerização em emulsão está tipicamente na faixa de 0,1 a 20% em peso, em particular na faixa de 0,2 a 17% em peso, baseado na quantidade total dos monômeros M a ser polimerizados.

A quantidade total de substância ativa na superfície a qual é  
 25 empregada na polimerização em emulsão está tipicamente na faixa de 0,2 a 30% em peso, em particular na faixa de 0,5 a 20% em peso, baseado na quantidade total dos monômeros M a ser polimerizados.

Em regra, a reação de polimerização é realizada pelo o que é conhecido como processo de alimentação de monômero, isto é, a massa,

preferivelmente pelo menos 70% em peso e em particular pelo menos 90% em peso da solução do ingrediente ativo nos monômeros M, ou a massa, preferivelmente pelo menos 70% e em particular pelo menos 90% da emulsão de ingrediente ativo/monômero, é transferida para a o vaso de polimerização no curso da reação de polimerização. Preferivelmente, a emulsão ou solução de ingrediente ativo/monômero é adicionada durante um período de pelo menos 0,5 horas, preferivelmente pelo menos 1 hora, por exemplo, 1 a 10 horas e em particular 2 a 5 horas. A emulsão ou solução de ingrediente ativo/monômero pode ser adicionada em uma taxa de adição constante ou variável, por exemplo, em intervalos com uma taxa de adição constante ou com uma taxa de adição variável ou continuamente com uma taxa de adição variável. Durante a adição, a composição da emulsão ou solução de ingrediente ativo/monômero pode permanecer constante ou ser mudada, sendo possível realizar mudanças ambas com relação a composição de monômero e com relação a natureza do ingrediente ativo ou a concentração do ingrediente ativo.

Em uma modalidade preferida da invenção, a composição de monômero é alterada durante o curso da adição do monômero em tal uma forma que as zonas de polímero com diferentes temperaturas de transição vítrea são obtidas nas partículas de polímero. Isso é obtido pelo o que é conhecido como polimerização por policondensação. Para esse fim, uma primeira emulsão ou solução de ingrediente ativo/monômero cuja composição de monômero corresponde a uma temperatura de transição vítrea  $T_G^1$  é inicialmente polimerizada em uma primeira etapa, e para isso é subsequente adicionado a uma segunda emulsão ou solução de ingrediente ativo/monômero cuja composição de monômero corresponde a uma temperatura de transição vítrea  $T_G^2$  (etapa 2) seguida, se apropriado, pela adição sucessiva de uma ou mais outras emulsões ou soluções de ingrediente ativo/monômero cuja composição de monômero corresponde em cada caso a

uma temperatura de transição vítrea  $T_G^n$ , onde n representa a etapa em questão. Preferivelmente, as temperaturas de transição vítrea respectivas nos polímeros obtidos nas etapas de polimerização sucessivas diferem pelo menos 10 K, em particular pelo menos 20 K e especialmente preferivelmente pelo menos 30 K, por exemplo, 30 K a 200 K, em particular 40 K a 160 K. Em regra, a quantidade de monômero polimerizado em uma quantidade de monômero irá computar pelo menos 5% em peso, preferivelmente pelo menos 10% em peso, por exemplo 5 a 95% em peso, em particular 10 a 90% em peso, no caso de uma polimerização de duas etapas, e 5 a 90%, ou 5 a 85% em peso, em particular 10 a 80% em peso, no caso de uma polimerização de três a várias etapas.

A preparação das composições com ingrediente ativo aquoso de acordo com a invenção nas quais as partículas de polímero têm zonas com altas concentrações de ingrediente ativo e zonas com baixas concentrações de ingrediente ativo pode ser obtida em análoga a preparação de polímeros em emulsão de multifases por um processo de polimerização em emulsão de várias etapas, com a diferença que os monômeros os quais formam as zonas as quais são altas em ingrediente ativo (monômeros  $M_a$ ) têm uma concentração de ingrediente ativo mais alta do que os monômeros os quais formam as zonas com concentrações de ingrediente ativo mais baixas (monômeros  $M_b$ ). Tipicamente, os monômeros  $M_a$  compreendem pelo menos 70% em peso e preferivelmente pelo menos 80% em peso ou a quantidade total do ingrediente ativo inseticida presente a composição na forma dissolvida. Conseqüentemente, os monômeros  $M_b$  compreendem o remanescente de ingrediente ativo inseticida, isto é, não mais que 30% em peso, em particular não mais que 20% em peso, ou nenhum ingrediente ativo inseticida.

Polímeros em emulsão de multifases e processos para sua preparação são conhecidos em princípio da técnica anterior, por exemplo, de

"Emulsions Polymerization and Emulsion Polymers" (M.S. El-Asser et al., Editor), Wiley, Chichester 1997, Capítulo 9, p. 293-326 e referências citadas no mesmo; Y.C. Chen et al, J. Appl. Polym. Sci. 41 (1991), p. 1049; I. Cho et al. J. Appl. Polym. Sci. 30 (1985), p. 1903; D.R. Stuterman et al, Ind, Eng. Prod. Res. Dev. 23 (1985), p. 404; S. Lee et al., Polym. Chem 30 (1992), p. 2211; Y.C. Chen et al., Macromolecules 24 (1991) 3779, C.L. Winzor et al., Polymer 18 (1992) p. 3797. Em regra, eles são preparados pela polimerização em emulsão seqüencial de pelo menos uma primeira emulsão de monômero a qual forma uma primeira fase de monômero, e pelo menos uma segunda emulsão de monômero a qual forma pelo menos uma outra fase de polímero, sendo possível controlar a morfologia das partículas de polímero, e então também o arranjo relativo das fases de polímero nas partículas de polímero, via a seqüência nas quais as emulsões de monômero são polimerizadas, mas também via a composição de monômero e as condições de polimerização.

A seqüência da polimerização dos monômeros  $M_a$  e  $M_b$  é de menor importância já que separação de fase em uma fase externa e uma interna freqüentemente depende de uma maneira conhecida por is da composição de monômero relativa e não de uma seqüência de polimerização. Entretanto, um procedimento irá freqüentemente ser seguida na qual os monômeros  $M_b$  são primeiro polimerizados e os monômeros  $M_a$  em seguida, de modo a obter partículas de polímero com zonas externas com altas concentrações de ingrediente ativo e zonas internas com baixas concentrações de ingrediente ativo.

Em regra, a polimerização dos monômeros  $M_a$  e  $M_b$  é realizada pelo o que é conhecido como um processo de alimentação de monômero, isto é, a maioria, preferivelmente pelo menos 70% e em particular pelo menos 90% da solução do ingrediente ativo nos monômeros  $M_a$ , ou a maioria, preferivelmente pelo menos 70% e em particular pelo menos 90% da emulsão de ingrediente ativo/monômero é alimentada no vaso de polimerização no

curso da reação de polimerização. A adição da emulsão ou solução de ingrediente ativo/monômero é preferivelmente realizada durante um período de 0,5 h, preferivelmente pelo menos 1 h, por exemplo, 1 a 10 horas e em particular 2 a 5 horas. A adição da emulsão ou solução de ingrediente ativo/monômero pode ser realizada em uma taxa de alimentação constante ou variável, por exemplo, em intervalos com uma taxa de alimentação constante ou com uma taxa de alimentação variável ou continuamente com uma taxa de alimentação variável. A composição da emulsão ou solução de ingrediente ativo/monômero pode permanecer constante durante a adição ou pode ser modificada, sendo possível realizar modificações ambas com relação a composição de monômero e com relação a natureza do ingrediente ativo ou a concentração do ingrediente ativo.

Tem provado vantajoso para a preparação da composição com ingrediente ativo de acordo com a invenção e para as características da composição com ingrediente ativo realizar a polimerização em emulsão na presença de um polímero semente (látex de semente). Essa toma a forma de um látex de polímero finamente dividido cujo tamanho de partícula médio média é geralmente não maior que 100 nm, em particular não maior que 80 nm e especialmente preferivelmente não maior que 50 nm. Os monômeros os quais constituem o látex de semente são preferivelmente selecionados pelo menos 90% em peso, em particular pelo menos 95% em peso e freqüentemente mais que 99% em peso entre os monômeros M1, também sendo possível para o látex de semente compreender pequenas quantidades, por exemplo, de 0,1 a 10% em peso, em particular de 0,1 a 5% em peso e especificamente de 0,1 a 1% em peso de diferentes monômeros M2, por exemplo, monômeros M2a, para propósitos de estabilização. Frequentemente, o látex de semente tem uma temperatura de transição vítrea de pelo menos 10, em particular pelo menos 50 e freqüentemente pelo menos 80°C. A quantidade de látex de semente é geralmente de 0,01 a 5% em peso, em

particular de 0,1 a 4% em peso, baseado na quantidade de monômeros M1 a ser polimerizados. Preferivelmente, toda a massa, e em particular da totalidade, do látex de semente está no vaso de reação no início da reação de polimerização. O látex de semente pode também ser gerado in situ no vaso de polimerização pela polimerização em emulsão via radical dos monômeros os  
 5 quais formam o látex de semente, os monômeros os quais formam o látex de semente sendo selecionados entre os monômeros M1 e M2 mencionados acima e em particular pelo menos 90% em peso entre os monômeros M1. O tamanho de partícula médio desejada do látex de semente pode ser controlada  
 10 na maneira conhecida por si via a relação de monômero/emulsificante.

Os materiais de partida os quais são adequados para a polimerização em emulsão de acordo com a invenção são os iniciadores de polimerização convencionalmente usados os quais são adequados para uma polimerização em emulsão e os quais provocam uma polimerização via  
 15 radical dos monômeros M. Esses incluem compostos azo tais como 2'-azobis-isobutironitrila, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrila), 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxi-*etil*)propionamida, 1,1'-azobis(1-ciclo-hexanecarbonitrila), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrila), 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenoisobutiro-*amidina*) di-hidrocloreto, e 2,2'-azobis(2-amidinopropano) di-hidrocloreto,  
 20 peróxidos orgânicos e inorgânicos tais como peróxido de diacetila, peróxido de di-*terc*-butila, peróxido de diamila, peróxido de dioctanoíla, peróxido de didecanoíla, peróxido de dilauroíla, peróxido de dibenzoíla, peróxido de bis(*o*-tolíla), peróxido de succiníla, peracetato de *terc*-butila, permaleato de *terc*-butila, perisobutirato de *terc*-butila, perpivalato de *terc*-butila, peroctoato  
 25 de *terc*-butila, perneodecanoato de *terc*-butila, perbenzoato de *terc*-butila, peróxido de *terc*-butila, hidroperóxido de *terc*-butila, hidroperóxido de cumeno, peróxi-2-*etil*-hexanoato de *terc*-butila e peroxidicarbamato de diisopropíla; sais de ácido peroxodissulfúrico e sistemas iniciadores redox.

É preferido empregar iniciadores solúveis em água, por

exemplo, compostos azo catiônicos tais como azobis(dimetilamidinopropano), sais de ácido peroxodissulfúrico, em particular sais de sódio, potássio ou amônio, ou um sistema iniciador redox o qual compreende, como oxidante, um sal de ácido peroxodissulfúrico, peróxido de hidrogênio ou um peróxido orgânico tal como hidroperóxido de terc-butila. Como agente redutor, eles preferivelmente compreende um composto de enxofre o qual é selecionado em particular entre sulfito de hidrogênio de sódio, hidroximetanossulfinato de sódio e o aduto de sulfito de hidrogênio com acetona. Outros agentes redutores adequados são compostos compreendendo fósforo tais como ácido fosforoso, hipofosfitos e fosfinatos, e também hidrazina ou hidrazina hidratada, e ácido ascórbico. Além disso, sistemas iniciadores redox podem compreender uma adição de pequenas quantidades de sais de metal redox 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 redox com ácido ascórbico/sulfato de ferro (II)/peroxodissulfato de sódio.

Geralmente, o iniciador é empregado em uma quantidade 0,02 a 2% em peso e em particular de 0,05 a 1,5% em peso, baseado na quantidade dos monômeros M. A quantidade ótima do iniciador irá naturalmente depender do sistema iniciador empregado e pode ser determinada pela pessoa versada nos experimentos de rotina. O vaso de reação pode inicialmente ser carregado com parte ou todo o iniciador. Preferivelmente, a massa do iniciador, em particular pelo menos 80%, por exemplo, 80 a 99,5% do iniciador, é adicionado para a reação de polimerização no curso da reação de polimerização.

Pressão e temperatura são de menor importância para a preparação das composições com ingrediente ativo de acordo com a invenção. A temperatura irá naturalmente depender do sistema iniciador empregado, e uma temperatura de polimerização ótima pode ser determinada pela pessoa versada pela experimentação de rotina. A temperatura de polimerização está

geralmente na faixa de 20 a 110°C, freqüentemente na faixa de 50 a 95°C. A reação de polimerização é freqüentemente realizada sob pressão atmosférica ou pressão meio. Entretanto, ela pode ser realizada sob pressão elevada, por exemplo, até 3 bar ou em pressão levemente reduzida, por exemplo, > 800 mbar.

Naturalmente, o peso molecular dos polímeros pode ser ajustado pela adição de uma pequena quantidade de reguladores, por exemplo, 0,01 a 2% em peso, baseado nos monômeros M a ser polimerizados. Reguladores adequados são, em particular, compostos de tiol orgânico, ainda álcoois de alila e aldeídos.

Após a reação de polimerização atual, se apropriado, é necessário produzir as dispersões de polímero aquosas de acordo com a invenção amplamente livres de substâncias odoríferas tais como monômeros residuais e outros componentes voláteis orgânicos. Isso pode ser obtido pela maneira conhecida por si por meios físicos pela remoção via destilação (em particular via destilação a vapor) ou extraindo com um gás inerte. Além disso, a depleção dos monômeros residuais pode ser realizada quimicamente pela pós-polimerização via radical, em particular empregando sistemas iniciadores redox já que eles são listados, por exemplo, DE-A 44 35 423, DE-A 44 19 518 e em DE-A 44 35 422. A pós-polimerização é preferivelmente realizada com um sistema iniciador redox que consiste de pelo menos um peróxido orgânico e um sulfito orgânico.

Após a polimerização ter terminado, as dispersões de polímero obtidas podem ser levadas para o pH desejado pela adição de ácidos ou bases antes que elas sejam usadas de acordo com a invenção.

Isso fornece dispersões de polímero aquosas estáveis as quais compreendem pelo menos um ingrediente ativo inseticida nas partículas de polímero da dispersão. Além disso, as dispersões resultantes compreendem as substâncias ativas na superfície mencionadas acima. As preparações de

ingrediente ativo resultantes são distinguidas pela alta estabilidade e um baixo teor nos compostos orgânicos voláteis, os quais geralmente computam não mais que 1% em peso, freqüentemente não mais que 0,1% em peso e em particular não mais que 500 ppm, baseado no peso total da composição. Aqui e daqui em diante, componentes voláteis são todos compostos orgânicos os quais têm um ponto de ebulição abaixo de 200°C sob pressão atmosférica.

Em uma primeira aproximação, o teor de sólidos das composições de acordo com a invenção é determinada pelo ingrediente ativo e o polímero, ele está, em regra, na faixa de 10 a 60% em peso e em particular na faixa de 20 a 50% em peso.

As composições de ingrediente ativo as quais podem desse modo ser obtidas podem ser empregadas como tais ou diretamente após diluição. Além disso, as composições de acordo com a invenção podem adicionalmente também compreender aditivos, por exemplo, aditivos de modificação de viscosidade (espessantes), agentes antiespumantes, agentes bactericidas e anticongelamento.

Espessantes adequados são compostos os quais conferem um comportamento de fluxo pseudobásico na formulação, isto é, alta viscosidade em descanso e baixa viscosidade no estado agitado. Menção pode ser feita, nessa conexão, por exemplo, de polissacarídeos tais como goma Xantana<sup>®</sup> (Kelzan<sup>®</sup> de Kelco), Rhodopol<sup>®</sup> 23 (Rhône-Poulenc) ou Veegum<sup>®</sup> (R.T. Vanderbilt), e também minerais em camadas, organicamente modificados se apropriado, tais como Attaclay<sup>®</sup> (Engelhardt), com polissacarídeos tal como goma xantana<sup>®</sup> preferivelmente sendo usada.

Agentes anti-espumantes os quais são adequados para as dispersões de acordo com a invenção são, por exemplo, emulsões de silicone (tal como, por exemplo, Silikon<sup>®</sup> SRE, de Wacker, ou Rhodorsil<sup>®</sup> de Rhodia), álcoois de cadeia longa, ácidos graxos, compostos de organoflúor e misturas desses.

Bactericidas podem ser adicionados para estabilizar as composições de acordo com a invenção da infecção por microorganismos. Bactericidas adequados são, por exemplo, Proxel<sup>®</sup> de Avecia (ou Arch) ou Acticide<sup>®</sup> RS de Thor Chemie de Kathon<sup>®</sup> MK de Röhm & Haas.

5                   Agentes de anticongelamento adequados são polióis orgânicos, por exemplo, etileno glicol, propileno glicol ou glicerol. Esses são geralmente usados em quantidades de não mais que 10% em peso, baseado no peso total da composição de substância ativa.

10                   Se apropriadas, as composições de substância ativa de acordo com a invenção podem, para regular o pH, compreender 1 a 5% em peso de tampão, baseado nas quantidades totais da formulação preparada, as quantidades e o tipo do tampão usado dependendo das propriedades químicas das substâncias ou substância ativa. Exemplos de tampões para regular o pH são sais de metal alcalino de ácidos orgânicos ou inorgânicos fracos, tais  
15 como, por exemplo, ácido fosfórico, ácido bórico, ácido acético, ácido propiônico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido oxálico e ácido succínico.

                  Além disso, as composições aquosas de acordo com a invenção podem ser formuladas com aglutinantes convencionais, por  
20 exemplo, dispersões de polímero aquoso ou resinas solúveis em água, por exemplo, resinas de alquid solúveis em água, ou com ceras.

                  Para uso na proteção de materiais lignocelulósicos, em particular na conservação da madeira, as composições de substância ativa aquosas de acordo com a invenção podem também ser formuladas com  
25 preservativos de madeira solúveis em água convencionais, em particular com suas soluções ou suspensões aquosas, de modo a melhorar a efetividade total contra organismos que destroem madeira. Nessas conexão, essas são, por exemplo, preparações aquosas de sais que protegem madeira convencionais, por exemplo, de sais baseados em ácido bórico e boratos de metal alcalino,

sais baseados em compostos de amônio quaternário, por exemplo, sais de trimetil- e trietil(C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-alquil)amônio, tais como cloreto de cocotrimetilamônio ou sais de trimetilcetilamônio, sais de dimetil- e dietildi(C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-alquil)amônio, tais como cloreto de didecildimetilamônio, brometo de didecildimetilamônio ou cloreto de dicocodimetilamônio, sais de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alquil)di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquil)benzilamônio, tal como cloreto de cocobenzildimetilamônio, ou sais de metil- e etildi(C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-alquil)poli(oxietil)amônio, por exemplo, cloreto e propionato de didecilmetilpoli(oxietil)amônio, e também os boratos, carbonatos, formatos, acetatos, hidrogeno carbonatos, sulfatos e sulfatos de metila, ou preparações aquosas de complexos de cobre-amina, em particular preparações aquosas de sais que compreendem etanolamina de cobre, por exemplo, Cu-HDO. Obviamente, as preparações de substância ativa aquosas de acordo com a invenção podem também ser formuladas com outras composições de substância ativa inseticidas e fungicidas aquosas, por exemplo, com concentrados de emulsão, concentrados de suspensão ou concentrados de suspoemulsão convencionais de fungicidas e inseticidas.

Exemplos de ingredientes ativos os quais podem ser co-formulados juntos com as composições com ingrediente ativo de acordo com a invenção compreendem os compostos listados no Compêndio de nomes comuns de pesticidas: <http://www.hclrss.demon.co.uk/class-fungicides.htm> (índice de nomes comuns). Esses incluem, por exemplo:

- acilalaninas, tais como, benalaxil, metalaxil, ofurace ou oxadixil;
- compostos de morfolina, tais como, aldimorf, dodina, dodemorf, fenpropimorf, fenpropidin, guazatina, iminoctadina, spiroxamina ou tridemorf;
- anilinopirimidinas, tais como, pirimetanil, mepanipirim ou ciprodinil;

- antibióticos tais como, ciclo-heximida, griseofulvina, kasugamicina, natamicina, polioxina ou estreptomicina;
- azóis tais como, azaconazol, bitertanol, bromoconazol, ciproconazol, diclobutrazol, difenoconazol, dinitroconazol, epoxiconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, cetoconazol, hexaconazol, imazalil, metconazol, miclobutanil, penconazol, propiconazol, procloraz, protioconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefon, triadimenol, triflumizol ou triticonazol;
- dicarboximidas, tais como iprodiona, miclozolin, procimidona ou vinclozolina;
- ditiocarbamatos, tais como, ferbam, nabam, maneb, mancozeb, metam, metiram, propineb, polycarbamato, tiram, ziram ou zineb;
- compostos heterocíclicos, tais como anilazina, benomil, boscalid, carbendazim, carboxin, oxicarboxin, ciazofamid, dazomet, ditianon, famoxadona, fenamidona, fenarimol, fuberidazola, flutolanil, furametpir, isoprotiolana, mepronil, nuarimol, probenazol, proquinazid, pirifenox, piroquilon, quinoxifen, siltiofam, tiabendazol, tifluzamida, tiofanate-metila, tiadinila, triciclazol ou triforina;
- derivados de nitrofenila, tais como, binapacril, dinocap, dinobuton ou nitrotal-isopropila;
- fenilpirrois, tais como, fenciclonila ou fludioxonila;
- strobilurinas, tais como, dimoxistrobin, fluoxastrobin, cresoxim-metila, metominostrobin, orisastrobin, picoxistrobin, piraclostrobin e trifloxistrobin;
- outros fungicidas, tais como, acibenzolar-S-metil, benzoato de benzoíla, hidrocloreto de dodecilguanidina, bentiavalicarb, carpropamid, clorotalonil, ciflufenamid, cimoxanil, diclomezina, diclocimet, dictofencarb, edifenfos, etaboxam, fenhexamid, acetato de fentina, fenoxanil, ferimzona, fluazinam, fosetil, fosetil-aluminio, iprovalicarb,

hexaclorobenzeno, metrafenona, pencicuron, propamocarb, ftalido, tolclofosmetila, quintozeno ou zoxamida;

- derivados de ácido sulfênico, em particular sulfenamidas, tais como, captafol, captan, diclofluanid, folpet ou tolilfluanid;

5                      • cinamamidas e compostos análogos, tais como, dimetomorf, flumetover ou flumorf.

Eles, além disso, incluem:

- compostos de iodo, tais como, diiodometil p-tolil sulfona, álcool de 3-iodo-2-propinila, 4-clorofenil-3-iodopropargil formal, carbonato de 3-bromo-2,3-diiodo-álcool de 2-propeniletila, 2,3,3-triiodoalila, álcool de 10        3-bromo-2,3-diiodo-2-propenila, carbamato de 3-iodo-2-propinil-n-butila, carbamato de 3-iodo-2-propinil-n-hexila, carbamato de 3-iodo-2-propinilfenila, carbamato de O-1-(6-iodo-3-oxohex-5-inil)butila, carbamato de O-1-(6-iodo-3-oxohex-5-inil)fenila, napcocida;

15                      • derivados de fenol, tais como, tribromofenol, tetraclorofenol, 3-metil-4-clorofenol, diclorofeno, o-fenilfenol, m-fenilfenol, 2-benzil-4-clorofenol;

- isotiazolinonas, tais como, N-metilisotiazolin-3-ona, 5-cloro-N-metilisotiazolin-3-ona, 4,5-dicloro-N-octilisotiazolin-3-ona, N-octilisotiazolin-3-ona;

20        octilisotiazolin-3-ona;

- (benz)isotiazolinonas, tais como, 1,2-benzisotiazol-3(2H)-ona, 4,5-trimetilisotiazol-3-ona, 2-octil-2H-isotiazol-3-ona;

- Piridinas, tais como, 1-hidroxi-2-piridinetiona (e seis sais de Na, Fe, Mn, Zn), tetracloro-4-metilsulfonilpiridina;

25                      • Sabões de metal, tais como, naftenato de estanho, naftenato de cobre, naftenato de zinco, octoato de estanho, octoato de cobre, octoato de zinco, 2-etil-hexanoato de estanho, 2-etil-hexanoato de cobre, 2-etil-hexanoato de zinco, oleato de estanho, oleato de cobre, oleato de zinco, fosfato de estanho, fosfato de cobre, fosfato de zinco, benzoato de estanho,

benzoato de cobre ou benzoato de zinco;

- Compostos de organo-estanho, tais como, por exemplo, compostos de tributil(TBT)estanho, tais como, derivados de tributilestanho e tributil(mononaftenoiloxi)estanho;

5                   • ditiocarbamato de dialquila e seus sais de Na e Zn de ditiocarbamato de dialquila, dissulfito de tetrametiltiuram;

- nitrilas tais como 2,4,5,6-tertracloroisofaltonitrila;

- benzotiazóis tal como 2-mercaptobenzotiazol;

- quinolinas, tais como, 8-hidroxiquinolina, e seus sais de

10   Cu;

- tris-(N-ciclo-hexildiazeniumdioxi)alumínio, (N-ciclo-hexildiazeniumdioxi)tributilestanho, bis(N-ciclo-hexildiazeniumdioxi)cobre;

- 3-benzo[b]tien-2-il-5,6-dihidro-1,4,2-oxatiazina 4-óxido (betoxazina).

15                   Com vistas ao uso das composições de acordo com a invenção para a proteção de materiais lignocelulósicos, fungicidas preferidos são em particular aqueles os quais são eficazes, por exemplo, contra bolores, fungos que destroem madeira e descolorem madeira ou outros microorganismos que destroem madeira: exemplos de microorganismos que danificam madeira são

20                   Fungos que descolorem madeira:

- Ascomicetos tais como *Ophiostoma* sp. (por exemplo, *Ophiostoma piceae*, *Ophiostoma piliferum*), *Ceratocystis* sp. (por exemplo, *Ceratocystis coerulescens*), *Aureobasidium pullulans*, *Sclerophoma* sp. (por exemplo, *Sclerophoma pityophila*);

25                   • Deuteromicetos 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*), *Paecilomyces* sp. (por exemplo, *Paecilomyces*

variotii);

- Zigomicetos tal como *Mucor* sp. (por exemplo, *Mucor hiemalis*) e

Fungos que destroem madeira:

5           • Ascomicetos 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*);

10           • Basidiomicetos tais como *Coniophora* sp. (por exemplo, *Coniophora puteana*), *Coriolus* sp. (por exemplo, *Coriolus versicolor*), *Gloeophyllum* sp. (por exemplo, *Gloeophyllum 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 *Tyromyces* sp. (f por  
15 exemplo, *Tyromyces palustris*).

Ingredientes ativos fungicidas do grupo das conazóis, o grupo da morfolinas, o grupo das estrobilurinas, o grupo dos tiazóis, o grupo das sulfenamidas e o grupo dos compostos de iodo são particularmente adequados contra esses. Preferidos são em particular aqueles fungicidas os quais são  
20 mencionados no Biocidal Products Directive of the European Union (COMMISSION REGULATION (EC) No. 2032/2003 de 4 de Novembro de 2003) na Classe 08 (agentes de proteção de madeira).

As composições de ingrediente ativo aquosas de acordo com a invenção podem compreender o ingrediente ativo fungicida em uma  
25 quantidade de 0,1 a 30% em peso, preferivelmente em uma quantidade de 0,2 a 25% em peso e em particular em uma quantidade de 0,5 a 20% em peso, baseado no peso total da composição.

Misturando a composição com ingrediente ativo aquosa de acordo com a invenção com preparações aquosas convencionais das

substâncias ativas mencionadas acima, uma ampliação do espectro de atividade é primeiro obtida, se a preparação convencional compreende um ingrediente ativo diferente da composição com ingrediente ativo aquosa de acordo com a invenção. Em segundo lugar, as vantagens das composições com ingrediente ativo de acordo com a invenção não são perdidas formulando adesão a materiais lignocelulósicos e especialmente à madeira. Conseqüentemente, as propriedades de aplicação de uma preparação de ingrediente ativo aquoso podem ser melhoradas formulando com uma composição com ingrediente ativo aquosa de acordo com a invenção do mesmo ingrediente ativo.

Existem um número de vantagens para as composições com ingrediente ativo de acordo com a invenção. Primeira, essas são formulações aquosas estáveis de ingrediente ativo inseticida as quais são insolúveis em água ou são solúveis em água somente a uma pequena extensão. Em particular, os problemas de separação de fase observados em formulações convencionais de suspensão e em micro- ou nanodispersões do ingrediente ativo não são observadas e deposição do ingrediente ativo não é observada, mesmo quando condições drásticas são empregados tais como ocorrem nos processos empregados para impregnar madeira com os ingredientes ativos inseticidas. O teor de compostos orgânicos voláteis é menor com aditivação convencional do que com formulações convencionais comparáveis e, em comparação a micro- ou nanodispersões de ingredientes ativos, a proporção de emulsificante é simultaneamente menor, baseado no ingrediente ativo usado. O ingrediente ativo é lixiviado do material tratado, sob o efeito de água, para uma extensão marcadamente menor em comparação com outras formulações. Além disso, interações dos ingredientes ativos com outros constituintes da formulação ou ingredientes ativos adicionais, tais como freqüentemente ocorrem com uma formulação convencional, não são observadas. Além disso, a decomposição dos ingredientes ativos pelos efeitos

do substrato ou meio, tal como valor de pH do meio ou radiação por UV, é diminuída ou mesmo completamente hesitada. Surpreendentemente, uma efetividade reduzida do ingrediente ativo através da incorporação em uma matriz de polímero não é observada.

5                   A presente invenção também se refere a um processo de proteger materiais lignocelulósicos, em particular madeira bruta, contra infestação ou destruição por insetos nocivos, em particular pelos insetos que destroem madeira mencionados acima. O processo compreende tratar o material lignocelulósico com uma composição inseticida aquosa de acordo  
10 com a invenção e/ou com uma composição inseticida pulverulenta preparada do mesmo.

                  Materiais lignocelulósicos são, em adição a madeira e produtos a-jusantes, por exemplo, blocos de madeira, madeira compensada, papelão, painéis de MDF ou painéis de OSB, também polpas e intermediários na  
15 fabricação de papel, tecidos baseados em lignocelulósicos, tal como algodão, materiais baseados em anuais de madeira, por exemplo, artigos moldados formados de raspagem de colza, painéis de bagaço, painéis empalhados, e o semelhante. Os materiais lignocelulósicos, além disso, incluem artigos formados de materiais de fibra lignocelulósica, tais como tecidos, tecidos  
20 formados, papel, papelão, materiais isolantes térmicos, mangueiras, cabos, e o semelhante. Materiais de fibra adequados para o processo de acordo com a invenção compreendem fibras têxteis, tais como linho, cânhamo, juta, algodão e rami, fibras de papel, tais como linho ou cânhamo, fibras de bambu, papel de amoeira e fibras lignocelulósicas, e também fibra de urtiga, cânhamo  
25 manila, sisal, kenaf e fibra de coco.

                  O tratamento pode ser realizado em uma forma conhecida por si, dependendo do tipo de substrato, pulverizando, pintando, imergindo ou impregnado o substrato com uma composição com ingrediente ativo não diluída de acordo com a invenção ou uma composição com ingrediente ativo

de acordo com a invenção diluída com água ou inundando o substrato em uma composição com ingrediente ativo aquosa não diluída de acordo com a invenção ou uma composição com ingrediente ativo aquosa de acordo com a invenção diluída com água. As composições de acordo com a invenção  
5 podem também estar presentes na fabricação do material lignocelulósico, por exemplo, como aglutinante ou como agente de ajuste.

Se o substrato de acordo com a invenção é madeira, uso pode ser feito dos processos convencionais na conservação da madeira, tais como são conhecidos, por exemplo, de Ullmann's Encyclopedia of Industrial  
10 Chemistry, Wood preservation, 5ª edição em CD-ROM, Wiley VCH, Weinheim, 1997, capítulo 7. Isso inclui em particular processos para impregnar a madeira com a ajuda de diferenças de pressão, por exemplo, o processo de pressão a vácuo e dupla impregnação a vácuo.

O tratamento de tais materiais com as composições com  
15 ingrediente ativo de acordo com a invenção pode ser realizado de acordo com os processos convencionais para isso e será adaptado em uma forma conhecida por si para as realidades da técnica em cada caso. A concentração da aplicação e a incorporação dependem nessa conexão do grau de perigo do material e do processo de tratamento respectivo e geralmente varia de 0,05  
20 mg a 10 g de ingrediente ativo por kg de material.

A composição não diluída compreendendo o ingrediente ativo é freqüentemente usada nos produtos a-jusantes de madeira e materiais lignocelulósicos, por exemplo, junto com o aglutinante usado, como co-aglutinante. Obviamente, tratamento separado durante ou após a fabricação,  
25 por exemplo, ajuste, é também possível.

Em adição a materiais baseados em lignocelulose mencionados, a composição com ingrediente ativo de acordo com a invenção pode também ser usada em outras áreas de proteção do material de infecção por pestes de animais. Por exemplo, pele, pêlo ou couro podem ser

eficazmente protegidos, com as composições aquosas de acordo com a invenção ou os pós produzidos da mesma, da infecção pelas pestes de animais.

Os exemplos os quais se seguem são intencionados para  
5 ilustrar, mas não limitar, a invenção:

Exemplo 1: Dispersões D1 e D2

Protocolo de preparação geral:

465g de água deionizada, 5% em peso de alimentação 1 e 10%  
em peso de alimentação 2 foram aquecidas a 80°C. Após 10 minutos,  
10 adicionando o remanescente das alimentações 1 e 2 foi iniciado. O tempo de  
alimentação foi de 3,5 horas. Após alimentação ter terminado, a mistura foi  
mantida por uns outros 30 minutos a 80°C e então resfriada para temperatura  
meio.

Alimentação 1:

15 461 g de água deionizada  
7,6 g de ácido sulfúrico (50% em peso)  
361 g de metacrilato de metila  
19,0 g de metacrilato de dimetilaminoetila  
57,0 g de solução emulsificante E1  
20 x g de ingrediente ativo (ver tabela 1)

Alimentação 2:

Solução de 1,5 g de 2,2'-azobis(N,N'-dimethylisobutiramidina)  
em 63,3 g de água deionizada.

Solução emulsificante E1: 40% em peso de solução aquosa de  
25 um emulsificante catiônico obtido pela etoxilação sucessiva de estearilamina  
com 4 a 5 moles de óxido de etileno, seguida pela quaternização com sulfato  
de dimetila.

**Tabela 1**

| Dispersão | Ingrediente ativo      | x [g] |
|-----------|------------------------|-------|
| D1        | Clorfenapir            | 5     |
| D2        | $\alpha$ -Cipermetrina | 65    |

As dispersões resultantes tem um teor de sólidos de aproximadamente 29,5% em peso e uma viscosidade de 100 mPa.s. O polímero tinham uma temperatura de transição vítrea a 87°C, determinada por meios de DSC. O tamanho de partícula médio média, determinada por meios de espalhamento de luz, era 157 a 175 nm.

#### Exemplos 2: Dispersões D3 e D4

##### Protocolo de preparação geral:

465 g de água deionizada, alimentação 1 e 10% em peso de alimentação 2 foram aquecidas a 80°C. Após 10 minutos, adicionando o remanescente das alimentações 2 e 3 foi iniciado. O tempo de alimentação da alimentação 2 a alimentação foi de 3,5 horas. Após alimentação ter terminado, a mistura foi mantida por uns outros 30 minutos a 80°C e então resfriada para temperatura meio.

Alimentação 1:

46,1 g de água deionizada

38,0 g de estireno

7,6 g de 3-(N,N)-dimetilaminopropilmetacrilamida

14,2 g de solução emulsificante E1 (ver acima)

Alimentação 2:

Solução de 1,5 g de 2,2'-azobis(N,N'-dimethylisobutiramidina) em 63,3 g de água deionizada.

Alimentação 3:

450,1 g de água deionizada

7,6 g de ácido acrílico

270,0 g de metacrilato de metila

57,0 g de metacrilato de dimetilaminoetila

42,8 g de solução emulsificante E1 (ver acima)

x g de ingrediente ativo (ver tabela 2)

**Tabela 2**

| Dispersão | Ingrediente ativo      | x [g] |
|-----------|------------------------|-------|
| D3        | Chorfenapir            | 61.8  |
| D4        | $\alpha$ -Cipermetrina | 42.9  |

As dispersões resultantes tinham um teor de sólidos de aproximadamente 29,8% em peso e uma viscosidade de 105 mPa.s. O polímero tinha uma temperatura de transição vítrea a 110°C, determinada por meios de DSC. O tamanho de partícula médio média, determinada por meios de espalhamento de luz, era 157 a 175 nm.

Exemplo 3: Dispersão D5

226 g de água deionizada, 5% em peso de alimentação 1 e 10% em peso de alimentação 2 foram aquecidas a 80°C. Após 10 minutos, adicionando o remanescente das alimentações 1 e 2 foi iniciado. O tempo de alimentação foi de 3,5 horas. Após alimentação ter terminado, a mistura foi mantida por uns outros 30 minutos a 80°C e então resfriada para temperatura meio.

Alimentação 1:

140 g de água deionizada

3,0 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

22,5 g de solução emulsificante E1

30,0 g de estireno

112,5 g de metacrilato de metila

7,5 g de metacrilato de dimetilaminoetila

21,71 g de alfa-cipermetrina

Alimentação 2:

0,6 g de,2-'azobis(N,N'-dimethylisobutiramidina) em 25 g de água

As dispersões resultantes tinham um teor de sólidos de

aproximadamente 28,7% em peso e uma viscosidade de 100 mPa.s. O polímero tinha uma temperatura de transição vítrea a 78,3°C, determinada por meios de DSC. O tamanho de partícula médio média, determinada por meios de espalhamento de luz, era 107 nm.

5 Exemplo de referência: dispersão aniônica D6 (não está de acordo com a invenção)

577 g de água deionizada, 5% em peso de alimentação 1 e 10% em peso de alimentação 2 foram aquecidas a 80°C. Após 10 minutos, adicionando o remanescente das alimentações 1 e 2 foi iniciado. O tempo de  
10 alimentação foi de 3,5 horas. Após alimentação ter terminado, a mistura foi mantida por uns outros 30 minutos a 80°C e então resfriada para temperatura meio.

Alimentação 1:

420 g de água  
15 31,3 g de emulsificante E2  
23,5 g de ácido metacrílico  
446,5 g de metacrilato de metila  
14,1 g de alfa-cipermetrina

Alimentação 2:

20 75,2 g de uma solução de 2,5% em peso de peroxodissulfato de sódio em água.

Emulsificante E2: sal de sódio do monoéster sulfúrico de um alanol etoxilado C<sub>12-14</sub>. (grau de etoxilação: 30)

A dispersão resultante tinha um teor de sólidos de  
25 aproximadamente 29,8% em peso e uma viscosidade de 100 mPa.s. O polímero tinha uma temperatura de transição vítrea a 122,7°C, determinada por meios de DSC. O tamanho de partícula médio média, determinada por meios de espalhamento de luz, era 178 nm.

Exemplo 4: Dispersões D7 a D16

Dispersões de polímero aquoso D7 a D16 foram preparadas analogamente ao exemplo 2, as composições de monômero da alimentação 1 e alimentação 3 sendo indicadas na tabela 3. A relação em peso dos monômeros na alimentação 1 para os monômeros na alimentação 3 era 4:6 em todos os casos. Em todos os casos, alimentação 3 compreendia 9 pphm de  $\alpha$ -cipermetrina, baseado em monômeros presentes na alimentação 3. Na dispersão D9, alimentação 1 compreendia 5 pphm de  $\alpha$ -cipermetrina baseado nos monômeros presentes na alimentação 1.

**Tabela 3**

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

1) pphm: percentual em peso baseado nos monômeros presentes na alimentação

MMA: metacrilato de metila

BDGA: diacrilato de butil glicol

AMA: metacrilato de alila

DMAEMA: metacrilato de dimetilaminoetila

Todas dispersões tinham um tamanho de partícula médio média abaixo de 100 nm. Dispersões D12, D13 e D14 apresentam uma morfologia de núcleo/casca, a casca contendo estireno (determinada em uma matriz de metacrilato de butila por meio de microscopia eletrônica de transmissão e contraste com RuO<sub>4</sub>). Todas as dispersões apresentaram uma morfologia de amora preta assim chamada.

Avaliação da aplicação:

Atividade inseticida

A ação inseticida das composições foi demonstrada pelo o

experimento a seguir:

A composição com ingrediente ativo aquoso de acordo com a invenção do exemplo 3 foi diluída com água para três diferentes concentrações de ingrediente ativo. Para propósitos de comparação, a dispersão aniônica D6, a qual não está de acordo com a invenção, foi estudada, e a  $\alpha$ -cipermetrina foi dissolvida em acetona, e a solução foi diluída com acetona também para fornecer as concentrações de ingrediente ativo em questão.

Para determinar os limites da eficácia da composição de acordo com a invenção com relação a cupins que habitam o solo que destroem a madeira (*Reticulitermes santonensis*), espécie de madeira de *Pinus* spp. com as dimensões de 25 x 25 x 6 mm<sup>3</sup> (pinheiro amarelo do sul) foram testados de acordo com o padrão de teste americano AWWA E1-97 (ver, nesse contexto, “Standard method for laboratory evaluation to determine resistance to subterranean termites”, American Wood-Preservers’ Association, 2001) sob as condições experimentais restritas após lixiviação de acordo com DIN EN 84:1997-01 (ver, nesse contexto, “accelerated aging of treated timber before biological tests”, European standardization committee).

A destruição da madeira bruta provocada pela infestação pelos cupins foi registrada após 4 semanas de teste visualmente classificando as espécies de cupim conforme especificado em AWWA E1-97. Além disso, a taxa de mortalidade entre os cupins foi avaliada.

Se as espécies de cupins estivessem ainda intacta (tendo uma classificação de 10 a 9 “ataque com um leve som” em uma escala de 10 a 0), a proteção da madeira bruta obtida pelo preservativo em uma concentração de ingrediente ativo específica é considerada como suficiente.

Um limite para  $\alpha$ -cipermetrina após lixiviação de  $\geq 20\text{g/m}^3$  foi determinado para o modelo catiônico aquoso da composição com ingrediente ativo de acordo com a invenção. A madeira bruta é suficientemente protegida

nessa concentração mínima (no presente caso uma classificação de 10 “mordida sonoras na superfície permitidas”). O limite após lixiviação para o ingrediente ativo o qual foi dissolvido em acetona pura para propósitos de comparação era 29 a 40 g/m<sup>3</sup> (ver tabela 3).

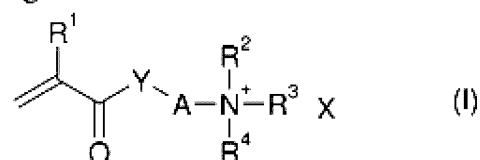
5 **Tabela 3**

| Cupim de teste: Dispersão de <i>R. santonensis</i> | Limites de eficácia [g/m <sup>3</sup> ]<br>Após lixiviação (EN 84) |
|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| D5                                                 | ≥ 20                                                               |
| D6                                                 | 21 – 33                                                            |
| Solução de α-cipermetrina                          | 29 – 40                                                            |

A avaliação de um agente de proteção de madeira sob condições práticas reside em particular no valor superior após lixiviação. Os resultados mostrados na tabela 3 confirmam que o modelo catiônico da composição com ingrediente ativo D5 de acordo com a invenção tem uma  
10 melhor atividade contra cupins que habitam o solo que destroem madeira do que o modelo aniônico correspondente da formulação D6 ou o ingrediente ativo puro em um solvente orgânico.

## REIVINDICAÇÕES

1. Composição inseticida na forma de uma dispersão aquosa de partículas de polímero finamente divididas, caracterizada pelo fato de que compreende pelo menos um ingrediente ativo orgânico inseticida com uma solubilidade em água de não mais que 5g/l a 25°C a 1013 mbar e a qual tem um tamanho de partícula médio, determinado pelo espalhamento dinâmico de luz, de não mais que 500 nm, onde as partículas de polímero que compreendem pelo menos um ingrediente ativo inseticida tem uma carga de superfície positiva e onde a dispersão aquosa das partículas de polímero compreendendo ingrediente ativo é obtível submetendo uma composição de monômero de monômeros etilenicamente insaturados M, nos quais os monômeros etilenicamente insaturados M compreendem pelo menos um ingrediente ativo inseticida na forma dissolvida, para polimerização em emulsão aquosa por radical livre na presença de uma substância catiônica ativa na superfície, em que os monômeros compreendem de 0,1 a 20% em peso baseado na quantidade total dos monômeros M de pelo menos um monômero etilenicamente insaturado M-k o qual é selecionado entre os monômeros da fórmula geral I



na qual

- 20  $\text{R}^1$  é hidrogênio ou alquila  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ;  
 $\text{R}^2, \text{R}^3$  independentemente um do outro são alquila  $\text{C}_1\text{-C}_4$  e  
 $\text{R}^4$  é hidrogênio ou alquila  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ;  
Y representa oxigênio, NH ou  $\text{NR}^5$  onde  $\text{R}^5$  = alquila  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ;  
A representa alquilenos  $\text{C}_2\text{-C}_8$  o qual é opcionalmente  
25 interrompido por 1, 2 ou 3 átomos de oxigênio não adjacentes, e  
X representa um ânion equivalente;  
e, se  $\text{R}^4 = \text{H}$  as bases livres dos monômeros da fórmula I,

em que os monômeros M adicionalmente compreendem de 60 a 99% em peso, baseado na quantidade total dos monômeros M, de um monômero etilenicamente insaturado neutro M1 que são selecionados de monômeros vinil-aromáticos, acrilato de alquila C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> e metacrilatos de alquila C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>.

2. Composição inseticida de acordo coma reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o polímero tem uma temperatura de transição vítrea Tg de pelo menos 10°C.

3. Composição inseticida de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que compreende pelo menos um ingrediente ativo inseticida em uma quantidade de 0,1 a 50% em peso, baseado no peso dos monômeros M empregado para a preparação do polímero.

4. Composição inseticida de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que o ingrediente ativo inseticida é selecionado entre piretróides, carbamatos, organo(tio)fosfatos, reguladores de crescimento de artrópodes, clorfenapir e neonicotinóides.

5. Composição inseticida de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que as partículas de polímero compreendem pelo menos um ingrediente ativo inseticida como o único ingrediente ativo.

6. Composição inseticida de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que os componentes orgânico voláteis têm um teor de menos que 1% em peso, baseado no peso total da composição.

7. Composição inseticida de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que o teor de sólidos é de 10 a 60% em peso.

8. Processo para preparação de uma composição inseticida

como definida em qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que compreende uma polimerização em emulsão aquosa por radical livre de uma composição de monômero de monômeros etilenicamente insaturados M, em que os monômeros etilenicamente insaturados M compreendem pelo menos um ingrediente ativo inseticida na forma dissolvida.

9. Composição inseticida pulverulenta, caracterizada pelo fato de que é obtível secando uma composição inseticida aquosa como definida em qualquer das reivindicações 1 a 7.

10. Uso de uma composição inseticida aquosa como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 7 ou de uma composição pulverulenta como definida na reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que é para combater insetos nocivos.

11. Uso de uma composição inseticida aquosa como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 7 ou de uma composição pulverulenta como definida na reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que é para proteger materiais lignocelulósicos contra infestação de insetos nocivos.

12. Processo para proteger materiais lignocelulósicos contra infestação ou destruição por insetos nocivos, caracterizado pelo fato de que compreende o tratamento do material lignocelulósico com uma composição inseticida aquosa como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 7 e/ou com uma composição inseticida pulverulenta como definida na reivindicação 9.

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o material lignocelulósico é madeira bruta.

## RESUMO

“COMPOSIÇÃO INSETICIDA, PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DA MESMA, USO DE UMA COMPOSIÇÃO INSETICIDA, E, PROCESSO PARA PROTEGER MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS CONTRA INFESTAÇÃO OU DESTRUIÇÃO POR INSETOS NOCIVOS”

A invenção se refere a composições inseticidas aquosas incorporadas na forma de uma dispersão de partículas finas de polímero aquoso contendo pelo menos um tipo de substância inseticida orgânica cuja solubilidade em água é igual a ou menos do que 5g/l a 25°C a 1013 mbar e um tamanho de partícula médio média, determinado pelo espalhamento dinâmico de luz, é igual a ou menos que 300 nm, segundo as quais as partículas de polímero contendo pelo menos uma substância ativa inseticida exibem uma carga de superfície catiônica e a dispersão aquosa de partículas de polímero contendo substância ativa é obtida pela polimerização em emulsão aquosa por radical livre de uma composição de monômero etilenicamente insaturado M, no qual dito monômero etilenicamente insaturado M contém pelo menos um tipo de substância ativa inseticida em uma forma dissolvida. O uso de composições inseticidas da invenção para proteger materiais contendo lignocelulose, em particular madeira, contra infestação de insetos nocivos é também revelado.