

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 108**

51 Int. Cl.:

B01J 13/08 (2006.01)

B01J 13/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.01.2007 E 07711373 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2013 EP 1981629**

54 Título: **Coacervatos que contienen IPBC**

30 Prioridad:

01.02.2006 DE 102006004526

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

27.12.2013

73 Titular/es:

**LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Kennedyplatz 1
50569 Köln, DE**

72 Inventor/es:

**UHR, HERMANN;
RUDHARDT, DANIEL;
RIDDER, FRANK;
KIJSTRA, JOHAN y
PLUG, SASCHA**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 436 108 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Coacervatos que contienen IPBC

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para la coacervación de compuestos de yodopropargilo, a dispersiones acuosas estables de compuestos de yodopropargilo coacervados y a su uso para la protección de materiales técnicos, a mezclas con otros principios activos biocidas, a procedimientos para la preparación de estas mezclas y a agentes fungicidas basados en compuestos de yodopropargilo coacervados.
- 10 Los compuestos de yodopropargilo son principios activos conocidos que se utilizan particularmente en la protección de materiales para proteger materiales técnicos, tales como adhesivos, colas, papel y cartón, materiales textiles, cuero, madera, materias derivadas de la madera, pinturas y artículos de plástico, lubricantes refrigeradores y otros materiales que pueden verse atacados o descompuestos por microorganismos, contra el ataque particularmente por hongos. El representante más conocido es el IPBC (butilcarbamato de yodopropargilo). El IPBC está disponible en el
- 15 mercado en forma sólida, sin embargo, también en diversos concentrados líquidos que, no obstante, la mayoría de las veces contienen disolventes orgánicos. La necesidad de formulaciones que no presenten ningún contenido o solo uno reducido de COV (compuesto orgánico volátil), no obstante, ha aumentado mucho en los últimos años. En este caso están indicadas soluciones acuosas. No obstante, las suspensiones de IPBC acuosas disponibles hasta ahora en el mercado presentan una mala estabilidad en almacenamiento ya que se produce, debido a la formación
- 20 de cristales, rápidamente un intenso aumento de la viscosidad con una procesabilidad claramente empeorada. El motivo de esto es una solubilidad reducida en agua del principio activo, lo que, en sistemas acuosos, conduce a que crezcan partículas grandes a costa de partículas pequeñas. Esto, durante el almacenamiento, en particular a mayores temperaturas, lleva a la producción de grandes cristales asociada a sedimentación parcialmente masiva o aumento de la viscosidad. Este proceso se denomina "maduración de Ostwald" y está descrito exhaustivamente en la bibliografía (véase Formulierteknik, H. Mollet y A Grubemann, Wiley-VCH, Weinheim 2000, pág. 320-322).
- 25 Además las formulaciones que contengan, además de IPBC, también otros principios activos solo pueden prepararse con dificultad. En particular durante la preparación de suspoemulsiones con frecuencia se produce una heterofloculación muy marcada que conduce a una formación de grumos y, por tanto, a una intensa reducción de la
- 30 estabilidad de la formulación.
- Ahora se ha hallado que se puede ralentizar claramente la cristalización (maduración de Ostwald) en formulaciones y preparaciones acuosas que contienen yodopropargilo y se puede aumentar claramente la compatibilidad de compuestos de yodopropargilo con otros principios activos al rodear los compuestos de yodopropargilo con una
- 35 envoltura de coacervato que, dado el caso, también puede estar reticulada. Además se ha observado que por ello no se influye en el efecto biológico en las formas de aplicación.
- El término coacervación es conocido en la bibliografía especializada y se refiere, en general, a la precipitación de un material coloide hidrófilo sobre materiales sólidos, soluciones o masas fundidas.
- 40 Ya se han dado a conocer dispersiones acuosas que contienen compuestos de yodopropargilo y, como coadyuvante de formulación, alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado y mediante cuyo empleo se ha de reducir el crecimiento de cristales en formulaciones. (compárese con el documento WO 00/57702).
- 45 El método de la coacervación está descrito exhaustivamente en la bibliografía y se ha aplicado, en particular, para la preparación de "formulaciones de liberación lenta" extensamente también a principios activos. No se ha descrito un impedimento de la maduración de Ostwald, particularmente en compuestos de yodopropargilo. Tampoco se ha descrito un empleo de coacervatos para impedir la heterofloculación en formulaciones.
- 50 Una vía utilizada con frecuencia para la encapsulación de principios activos líquidos o sólidos en suspensión o emulsión es la coacervación sencilla o compleja. Los procesos físicos y químicos fundamentales en estos dos métodos de encapsulación se comprenden bien y están descritos exhaustivamente en la bibliografía. En la bibliografía de patentes están descritos tanto el método de la coacervación compleja (compárese, por ejemplo, con los documentos GB-A 1475229 y US-A 2.800.458) como el de la coacervación sencilla (compárese, por ejemplo, con
- 55 el documento GB-A 1275712).
- El principio fundamental en este método de microencapsulación es la separación de fases de uno o varios polímeros disueltos de una solución acuosa original y la acumulación de los coacervatos producidos de este modo en la interfase de partículas suspendidas o emulsionadas.
- 60 En la coacervación sencilla se induce la separación de fases en una solución acuosa de un polímero. Esto se puede realizar, en principio, con cualquier solución polimérica acuosa seleccionando la condición correcta de pH, disolvente o concentración salina. Son ejemplos típicos soluciones de gelatina/agua/etanol o gelatina/agua/sulfato sódico en las que la producción de coacervatos se controla mediante el cambio de la concentración salina o mediante
- 65 modificación de la cantidad de disolvente orgánico.

Una coacervación compleja se puede realizar con varios polielectrolitos disueltos con diferente carga neta seleccionando de forma adecuada el valor de pH o la concentración salina del sistema. Por ello, entonces se pueden atraer polielectrolitos de diferente carga y precipitar en conjunto como un complejo. Una combinación típica y el sistema más examinado de polielectrolitos es gelatina y goma arábiga.

5 Las envolturas de coacervato se pueden reticular químicamente más adelante, lo que les otorga una alta estabilidad mecánica. Los coacervatos de gelatina/goma arábiga se pueden reticular, por ejemplo, con glutaraldehído, formaldehído o mediante complejado con cationes de metal.

10 El objeto de la presente invención es un procedimiento para la coacervación de compuestos de yodopropargilo que está caracterizado por que

15 a) se mezcla una solución acuosa, que contiene uno o varios coloides hidrófilos, con al menos un compuesto de yodopropargilo y

b) mediante adición de coadyuvantes de coacervación o mediante cambio de las condiciones del entorno se hacen precipitar o depositar los coloides hidrófilos sobre la superficie de partícula de los compuestos de yodopropargilo y

20 c) dado el caso se reticula la envoltura de coacervato de los compuestos de yodopropargilo.

25 En el caso de los coloides hidrófilos se trata, preferentemente, de polímeros que se pueden ionizar y que pueden estar presentes en mezclas entre sí con diferentes cargas eléctricas y que, por tanto, presentan propiedades anfóteras. Como coloides son adecuados tanto aquellos que conducen a una coacervación sencilla como aquellos que conducen a una coacervación compleja. Son coloides hidrófilos adecuados para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención, en particular, gelatinas; agar-agar, albúmina, derivados de celulosa, carragenano, quitosano, proteína de soja, alcohol polivinílico, gliadina, almidón o, en el caso de la coacervación compleja, la combinación de gelatina/goma arábiga, gelatina/acacia, gelatina/pectina, gelatina/carbopol, heparina/gelatina, gelatina/carboximetilcelulosa, lactoglobulina B/goma arábiga o guar/dextrano.

30 De forma muy particularmente preferente, para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención se emplean como coloides hidrófilos gelatina o mezclas de gelatina/goma arábiga.

35 Al llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención, generalmente se procede de tal manera que se prepara en primer lugar una solución acuosa de uno o varios coloides hidrófilos. A este respecto se puede variar la concentración de los coloides hidrófilos empleados en un amplio intervalo. Generalmente se emplea del 0,05 al 30 % en peso de al menos un coloide con respecto a la solución acuosa. Preferentemente se emplea del 0,2 al 20 % en peso y, de forma particularmente preferente, del 0,5 % al 15 % en peso de coloide hidrófilo con respecto a la solución acuosa. En esta solución de coloide se emulsiona o suspende el compuesto de yodopropargilo a coacervar. Esto puede ocurrir mediante agitación y molienda. Sin embargo, también es posible añadir la solución de coloide al compuesto de yodopropargilo a coacervar. A este respecto, el compuesto de yodopropargilo, dependiendo de la temperatura seleccionada, puede estar presente como sólido o como masa fundida.

45 El compuesto de yodopropargilo a coacervar se emplea, generalmente, en una concentración del 0,5 al 50 % en peso con respecto a la solución acuosa. De forma particularmente preferente se usa del 1 al 40 % en peso y, de forma particularmente preferente, del 2 al 30 % en peso del compuesto de yodopropargilo, respectivamente con respecto a la solución acuosa.

50 La temperatura para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención se puede variar en un amplio intervalo. En general, en la etapa a) se prepara la mezcla, particularmente emulsión o suspensión, de coloide hidrófilo y compuesto de yodopropargilo a una temperatura de 0 a 90 °C.

55 Preferentemente se prepara la emulsión o suspensión a una temperatura de 10 °C a 80 °C y, de forma particularmente preferente, a una temperatura de 15 a 70 °C.

60 Con el uso de uno o varios coloides hidrófilos adecuados para la coacervación sencilla en general se ajusta un valor de pH ácido, de forma particularmente preferente, un valor de pH de 3 a 5. Esto se puede realizar mediante todos los ácidos orgánicos o inorgánicos habituales, preferentemente mediante ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido acético, ácido fórmico. Los ácidos se usan en una cantidad que se requiere para ajustar el valor deseado de pH.

65 En algunos casos, tales como, por ejemplo, la coacervación compleja con goma arábiga como coloide empleado, por motivos de solubilidad puede ser necesario ajustar en primer lugar un valor de pH alcalino, sin embargo, ajustar de nuevo de forma ácida el valor de pH antes de la propia coacervación.

- La etapa de coacervación b) del procedimiento de acuerdo con la invención entonces tiene lugar mediante adición de coadyuvantes de coacervación y/o mediante cambio de la condición del entorno. Por ello, entonces, los coloides hidrófilos se precipitan o depositan sobre las superficies de partícula de los compuestos de yodopropargilo. Por el cambio de la condición del entorno se ha de entender, por ejemplo, disminución de la temperatura o cambio del valor de pH.
- En el sentido de la presente invención se ha de entender por coadyuvantes de coacervación sales, polielectrolitos, alcoholes, acetona y polietilenglicol o sus combinaciones.
- De forma particularmente preferente, al llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención, la coacervación se lleva a cabo mediante la adición de sales, aumento del valor de pH o disminución de la temperatura o combinaciones de los mismos.
- Como sales, en principio, son adecuadas todas las sales inorgánicas. No obstante, preferentemente se usan sales de los cationes sodio, potasio, rubidio, cesio, amonio o litio y los aniones sulfato, citrato, tartrato, formiato, acetato, bromuro, fosfato, carbonato o cloruro. Se mencionan de forma particularmente preferente sulfato, citrato, tartrato, acetato, cloruro de sodio, sulfato, citrato, tartrato, acetato, cloruro de potasio. La adición de las sales se realiza, preferentemente, en forma de soluciones acuosas a una temperatura en el intervalo de 0 a 50 °C. La concentración de la solución salina se puede variar en un amplio intervalo. Esta concentración se puede establecer, por ejemplo, añadiendo la solución salina a la solución del material de coloide hidrófilo que todavía no contiene ningún compuesto de yodopropargilo. La concentración a la que aparece el enturbiamiento es la concentración salina correcta para la coacervación. Generalmente, la concentración es del 0,005 al 10 % en peso con respecto a la solución a coacervar.
- Una coacervación mediante aumento del valor de pH se puede realizar mediante adición de una solución alcalina. Preferentemente, mediante la adición de una solución acuosa de hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de litio, carbonato sódico o carbonato potásico se ajusta a un valor de pH de ≥ 10 . La adición de la solución alcalina se realiza generalmente a una temperatura en el intervalo de 0 a 50 °C.
- Una coacervación mediante disminución de la temperatura se puede realizar enfriándose la emulsión o la suspensión. Bien mediante refrigeración externa o mezcla con un medio más frío, tal como, por ejemplo, agua helada. La temperatura se disminuye, a este respecto, de 0 °C a 90 °C hasta -5 a 10 °C.
- Los coacervatos obtenidos se pueden utilizar directamente en el medio en el que se han coacervado, sin embargo, también es posible aislar y purificar las partículas. Un aislamiento de los coacervatos es posible mediante filtración, centrifugación o digestión. Por tanto, otro objeto de la presente invención son los compuestos de yodopropargilo coacervados preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención.
- Los coacervatos generalmente se utilizan de forma dispersada en sistemas acuosos, sin embargo, también es posible aislar los coacervatos en forma sólida.
- De forma muy particularmente preferente se pueden coacervar compuestos de yodopropargilo comenzando con una emulsión a una temperatura por encima de la temperatura de fusión de los respectivos compuestos de yodopropargilo en un intervalo de 65 °C-90 °C con un valor de pH en el intervalo de 3-5. Como polímero se usa preferentemente gelatina (coacervación sencilla) o la combinación gelatina/goma arábica (coacervación compleja). La coacervación se realiza mediante disminución de la temperatura a 0 °C - 10 °C únicamente y/o cambio posterior del valor de pH a > 10 en la coacervación compleja.
- De forma muy particularmente preferente se trabaja con una emulsión acuosa al 4 % de compuesto de yodopropargilo que se mezcla con una solución al 25 % de gelatina (0,45 g de gelatina por g de compuesto de yodopropargilo) y se ajusta a 40 °C el valor de pH con HCl 0,1 mol/l a 4,5. A una temperatura de 70 °C se dispersa la emulsión con una sonda de ultrasonidos (punta 5 mm, 2*15 s, 35 %). La coacervación se realiza mediante disminución de la temperatura al dispersarse la emulsión en agua helada con un Ultraturax (9000 min⁻¹) y disminuyendo, a este respecto, la temperatura a 0 °C.
- Para la coacervación compleja se realiza antes de la adición de goma arábica un aumento del pH a 10 con NaOH 0,5 mol/l y un aumento de temperatura a 45 °C. Después de la adición de una solución caliente al 25 % de gelatina se reduce el valor de pH con HCl 0,5 mol/l a 4 y con agitación se realiza el enfriamiento a temperatura ambiente. El endurecimiento de las cápsulas se realiza en el intervalo de 2 horas en un baño helado.
- Las envolturas de coacervato de los compuestos de yodopropargilo coacervados preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención dado el caso se pueden reticular, por lo que en algunos casos se puede aumentar la estabilidad de los coacervatos. La reticulación de las envolturas de coacervato se lleva a cabo generalmente mediante reacción con aldehídos o mediante complejado con cationes de metal añadiendo estas sustancias posteriormente a los coacervatos. Después de un tiempo de reacción de 16-96 horas, los compuestos de yodopropargilo coacervados reticulados se lavan con agua y se aíslan, dado el caso, mediante filtración, centrifugación o digestión.

Preferentemente se lleva a cabo la reticulación con aldehídos, en particular con 1,5-pentanodial (glutaraldehído), metanal (formaldehído). La concentración de los aldehídos generalmente es del 10 % en peso al 100 % en peso con respecto a los compuestos de yodopropargilo a coacervar, preferentemente del 30 % en peso al 70 % en peso.

5 La temperatura de la reacción de reticulación generalmente es de 10 °C a 50 °C, preferentemente de 20 °C - 30 °C.

La reacción de reticulación se lleva a cabo durante un periodo de tiempo de 24 a 72 horas con agitación constante.

10 De forma muy particularmente preferente, la reticulación se lleva a cabo con una solución al 50 % de glutaraldehído (0,5 g de glutaraldehído por g de sólido en suspensión) a una temperatura de 25 °C y una duración de reacción de 48 horas con agitación constante. El exceso de glutaraldehído se retira en varias etapas de lavado y centrifugación con agua.

15 En principio, el procedimiento de acuerdo con la invención se ha de aplicar para la coacervación a todos los compuestos de yodopropargilo. Preferentemente, el procedimiento sirve para la coacervación de 3-yodo-2-propinil-propinil-carbamato, 3-yodo-2-propinil-butiril-carbamato (IPBC), 3-yodo-2-propinil-*m*-clorofenilcarbamato, 3-yodo-2-propinil-fenilcarbamato, 3-yodo-2-propinil-2,4,5-triclorofenil-éter, 3-yodo-2-propinil-4-clorofenilformal (IPCF), di-(3-yodo-2-propinil)hexildicarbamato, 3-yodo-2-propiniloxietanol etil carbamato, 3-yodo-2-propinil-oxietanol-fenil-carbamato, 3-yodo-2-propinil-tioxo-tio-etil carbamato, éster de ácido 3-yodo-2-propinil-carbamínico (IPC), *N*-yodopropargiloxicarbonil alanina, éster etílico de *N*-yodopropargiloxicarbonil-alanina, 3-(3-yodopropargil)-benzoxazol-2-ona, 3-(3-yodopropargil)-6-cloro-benzoxazol-2-ona, 4-clorofenil-3-yodopropargil-formal, 3-yodo-2-propinil-*n*-hexilcarbamato, 3-yodo-2-propinil-ciclohexilcarbamato.

25 De forma muy particularmente preferente, el método se puede aplicar a 3-yodo-2-propinil-butiril-carbamato (IPBC).

Los compuestos de yodopropargilo coacervados de acuerdo con la invención son adecuados de forma excelente como biocidas para la protección de materiales técnicos contra el ataque y/o la destrucción por microorganismos.

30 Otro objeto de la presente invención es el uso de compuestos de yodopropargilo coacervados para la protección de materiales técnicos contra el ataque y/o la destrucción por microorganismos.

35 Los compuestos de yodopropargilo coacervados de acuerdo con la invención son adecuados para la protección de materiales técnicos. Por materiales técnicos, en el presente contexto, se ha de entender materiales inanimados que se han preparado para el uso en la técnica. Por ejemplo, en el caso de los materiales técnicos se trata de adhesivos, colas, papel y cartón, materiales textiles, cuero, madera, materias derivadas de la madera, pinturas y artículos de plástico, lubricantes refrigeradores y otros materiales que se pueden ver atacados o descompuestos por microorganismos.

40 Como microorganismos que pueden causar una degradación o un cambio de los materiales técnicos se han de mencionar, por ejemplo, bacterias, hongos, levaduras, algas y organismos mucilaginosos. Preferentemente, los principios activos de acuerdo con la invención actúan contra hongos, particularmente mohos, hongos que decoloran la madera y que destruyen la madera (basidiomicetos) así como contra organismos mucilaginosos y bacterias.

A modo de ejemplo se mencionan microorganismos de los siguientes géneros:

45

Alternaria, tal como *Alternaria tenuis*,

Aspergillus, tal como *Aspergillus niger*,

50

Chaetomium, tal como *Chaetomium globosum*,

Coniophora, tal como *Coniophora puetana*,

55

Lentinus, tal como *Lentinus tigrinus*,

Penicillium, tal como *Penicillium glaucum*,

Polyporus, tal como *Polyporus versicolor*,

60

Aureobasidium, tal como *Aureobasidium pullulans*

Sclerophoma, tal como *Sclerophoma pityophila*,

Trichoderma, tal como *Trichoderma viride*,

65

Escherichia, tal como *Escherichia coli*,

Pseudomonas, tal como *Pseudomonas aeruginosa*,

Staphylococcus, tal como *Staphylococcus aureus*

5 Además, los compuestos de yodopropargilo coacervados de acuerdo con la invención, dependiendo de sus respectivas propiedades físicas y/o químicas, se pueden convertir en las formulaciones habituales tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, espumas, pastas, granulados, aerosoles y encapsulaciones finas en sustancias poliméricas.

10 Estas formulaciones se pueden preparar de forma conocida, por ejemplo, mediante mezcla de los principios activos individuales con extensores, es decir, disolventes líquidos, gases licuados que se encuentran a presión y/o vehículos sólidos, dado el caso con el uso de agentes tensioactivos, es decir, emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes espumantes. En el caso de la utilización de agua como extensor se pueden usar, por ejemplo, también disolventes orgánicos como coadyuvante de disolución. Como disolventes líquidos se consideran esencialmente: compuestos
 15 aromáticos tales como xileno, tolueno o alquilnaftalenos, compuestos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano o parafinas, por ejemplo, fracciones de petróleo, alcoholes, tales como butanol o glicol así como sus éteres y ésteres, cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, disolventes fuertemente polares tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido así como agua. Con extensores gaseosos
 20 licuados o vehículos se quiere decir los líquidos que a temperatura normal y a presión normal son gaseosos, por ejemplo, gases propulsores de aerosol tales como hidrocarburos halogenados así como butano, propano, nitrógeno y dióxido de carbono. Como vehículos sólidos se consideran, por ejemplo, polvos de roca naturales tales como caolinas, tierras arcillosas, talco, creta, cuarzo, attapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas y polvos de rocas sintéticos tales como ácido silícico de alta dispersión, óxido de aluminio y silicatos. Como vehículos sólidos para
 25 granulados se consideran: por ejemplo, rocas naturales trituradas y fraccionadas tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita así como granulados sintéticos de polvos inorgánicos y orgánicos así como granulados de material orgánico tal como serrín, cáscaras de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco. Como emulsionante y/o agentes espumantes se consideran, por ejemplo, emulsionantes no ionógenos y aniónicos tales como éster de ácido
 30 graso de polioxietileno, éter de alcohol graso de polioxietileno, por ejemplo, alquilarilpoliglicoléter, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, arilsulfonatos así como hidrolizados de albúmina. Como dispersantes se consideran, por ejemplo, lejías residuales de lignina-sulfito y metilcelulosa.

En las formulaciones se pueden usar adherentes tales como carboximetilcelulosa, polímeros pulverulentos, granulados o con forma de látex naturales y sintéticos tales como goma arábiga, alcohol polivinílico, polivinilacetato
 35 así como fosfolípidos naturales, tales como cefalinas y lecitinas y fosfolípidos sintéticos. Otros aditivos pueden ser aceites minerales y vegetales.

Se pueden usar colorantes tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo, óxido de hierro, óxido de titanio, azul de Prusia y colorantes orgánicos tales como colorantes de alizarina, azo y metaloftalocianina y oligoelementos tales
 40 como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y cinc.

Las formulaciones contienen, generalmente, entre el 0,1 y el 95 por ciento en peso de mezcla de principio activo, preferentemente entre 2 y el 75 por ciento en peso.

45 Además son objeto de la presente invención agentes microbicidas basados en los compuestos de yodopropargilo coacervados de acuerdo con la invención que contienen al menos un disolvente o diluyente así como, dado el caso, coadyuvantes de procesamiento y, dado el caso, otras sustancias con actividad antimicrobiana. En este caso, los principios activos aquí pueden estar presentes en forma disuelta o como suspensiones o emulsiones. Los disolventes o diluyentes son agua o todos los disolventes orgánicos habituales.

50 La eficacia y el espectro de acción de los compuestos de yodopropargilo coacervados o los agentes y precursores (por ejemplo, mezclas madre) que se pueden preparar a partir de los mismos o, de forma muy general, formulaciones, se pueden aumentar cuando, dado el caso, se añaden otros compuestos con acción antimicrobiana, fungicidas, bactericidas, herbicidas, insecticidas, alguicidas u otros principios activos para ampliar el espectro de
 55 acción o para conseguir efectos particulares, tales como, por ejemplo, la protección adicional contra insectos. Estos principios activos pueden estar presentes en la mezcla dado el caso también en una forma coacervada.

Estas mezclas pueden poseer un espectro de acción más amplio que los compuestos de acuerdo con la invención.

60 A este respecto, en muchos casos se obtienen efectos sinérgicos, es decir, la eficacia de la mezcla de compuestos de yodopropargilo coacervados y uno o varios principios activos adicionales es mayor que la eficacia de los componentes individuales. Son compañeros de mezcla particularmente adecuados, por ejemplo, los siguientes compuestos:

65 triazoles tales como:

5 azaconazol, azociclotina, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, difenoconazol, diniconazol, epoxiconazol, etaconazol, fenbuconazol, fencloroazol, fenetanilo, fluquinconazol, flusilazol, flutnafol, furconazol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, isozofos, miclobutanilo, metconazol, paclobutrazol, penconazol, propioconazol, protioconazol, simeoconazol, (\pm)-*cis*-1-(4-clorofenil)-2-(1*H*-1,2,4-triazol-1-il)-cicloheptanol, 2-(1-*terc*-butil)-1-(2-clorofenil)-3-(1,2,4-triazol-1-il)-propan-2-ol, tebuconazol, tetraconazol, tnadimefon, tnadimenol, triapenteno, triflumizol, triticonazol, uniconazol así como sus sales de metal y aductos de ácido,

imidazoles tales como

10 clotrimazol, bifonazol, climbazol, econazol, fenapamilo, imazalilo, isoconazol, ketoconazol, lombazol, miconazol, pefurazoat, procloraz, triflumizol, tiazolcar, 1-imidazolil-1-(4'-clorofenoxi)-3,3-dimetilbutan-2-ona así como sus sales de metal y aductos de ácido,

piridinas y pirimidinas tales como:

15 ancimidol, butiobat, fenarimol, mepanipirina, nuarimol, piroxifur, triamirol;

inhibidores de succinato deshidrogenasa tales como:

20 benodanilo, carboxima, sulfóxido de carboxima, ciclafluramida, fenfuram, flutanilo, furcarbanilo, furmeciclox, mebenilo, mepronilo, metfuroxam, metsulfovax, nicobifeno, pirocarbolida, oxicarboxina, Shirlan, Seedvax;

derivados de naftaleno tales como:

25 terbinafina, naftifina, butenafina, 3-cloro-7-(2-aza-2,7,7-trimetil-oct-3-en-5-ina);

sulfenamidas tales como:

30 diclorofluanida, toliifluanida, folpet, fluorfolpet, captan, captofol;

bencimidazoles tales como:

carbendazima, benomilo, fubendazol, tiabendazol o sus sales;

35 derivados de morfolina tales como:

aldimorf, dimetomorf, dodemorf, falimorph, fenpropidina, fenpropimorf, tridemorf, trimorfamida y sus sales de ácido arilsulfónico tales como, por ejemplo, ácido *p*-toluenosulfónico y ácido *p*-dodecilfenilsulfónico,

40 benzotiazoles tales como:

2-mercaptobenzotiazol;

benzotiofendióxidos tales como:

45 ciclohexilamida de ácido benzo [b] tiofen-*S,S*-dioxido-carboxílico;

benzamidas tales como:

50 2,6-dicloro-*N*-(4-trifluorometilbencil)-benzamida, tecloftalam;

compuestos de boro tales como:

ácido bórico, éster de ácido bórico, borax;

55 formaldehído y compuestos que escinden formaldehído tales como:

60 mono-(poli)-hemiformal de alcohol bencílico, 1,3-bis(hidroximetil)-5,5-dimetilimidazolidina-2,4-diona (DMDMH), bisoxazolidina, *n*-butanol-hemiformal, cloruro de *cis* 1-(3-cloroalil)-3,5,7-triaza-1-azoniaadamantano, 1-[1,3-bis(hidroximetil)-2,5-dioxo-imidazolidin-4-il]-1,3-bis(hidroximetil)urea, dazomet, dimetilolurea, 4,4-dimetil-oxazoldina, hemiformal de etilenglicol, 7-etilbicclooxazolidina, hexa-hidro-*S*-triazina, hexametilentetramina, *N*-hidroximetil-*N*-metiltiourea, metilbismorfolina, *N*-(hidroximetil)-glicinato sódico, *N*-metilolcloroacetamida, oxazolidina, paraformaldehído, taurolina, tetrahidro-1,3-oxazina, *N*-(2-hidroxiopropil)-amin-metanol, tetrametilol-acetilen-diurea (TMAD),

65 isotiazolinonas tales como

N-metilisotiazolin-3-ona, 5-cloro-*N*-metilisotiazolin-3-ona, 4,5-dicloro-*N*-octilisotiazolin-3-ona, 5-cloro-*N*-octilisotiazolinona, *N*-octil-isotiazolin-3-ona, 4,5-trimetilen-isotiazolinona, 4,5-bencisotiazolinona;

aldehídos tales como

5 aldehído cinámico, formaldehído, glutardialdehído, β-bromoaldehído cinámico, o-ftalaldialdehído,

tiocianatos tales como:

10 tiocianatometiltiobenzotiazol, metilenbistiocianato;

compuestos de amonio cuaternario y guanidinas tales como:

15 cloruro de benzalconio, cloruro de bencildimetiltetradecilamonio, cloruro de bencildimetildodecilamonio, cloruro de diclorobencildimetilalquilamonio, cloruro de didecildimetilamonio, cloruro de dioctildimetilamonio, cloruro de *N*-hexadeciltrimetilamonio, cloruro de 1-hexadecilpiridinio, iminoctadina-tris(albesilato);

derivados de yodo tales como

20 diyodometil-*p*-tolilsulfona, alcohol 3-yodo-2-propinílico, 4-clorofenil-3-yodopropargilformal, 3-bromo-2,3-diyodo-2-propenileticarbamato, alcohol 2,3,3-triyodoalílico, alcohol 3-bromo-2,3-diyodo-2-propenílico, 3-yodo-2-propinil-*n*-hexilcarbamato, 3-yodo-2-propinil-ciclohexilcarbamato, 3-yodo-2-propinil-fenilcarbamato;

fenoles tales como:

25 tribromofenol, tetraclorofenol, 3-metil-4-clorofenol, 3,5-dimetil-4-clorofenol, diclorofeno, 2-bencil-4-clorofenol, triclosan, diclosan, hexaclorofeno, éster metílico de ácido *p*-hidroxibenzoico, éster etílico de ácido *p*-hidroxibenzoico, éster propílico de ácido *p*-hidroxibenzoico, éster butílico de ácido *p*-hidroxibenzoico, éster octílico de ácido *p*-hidroxibenzoico, *o*-fenilfenol, *m*-fenilfenol, *p*-fenilfenol, 4-(2-*terc*-butil-4-metil-fenoxi)-fenol, 4-(2-isopropil-4-metilfenoxi)-fenol, 4-(2,4-dimetil-fenoxi)-fenol y sus sales de metal alcalino y alcalinotérreo;

30

microbicidas con grupo halógeno activado tales como:

35 bronopol, bronidox, 2-bromo-2-nitro-1,3-propanodiol, 2-bromo-4'-hidroxi-acetofenona, 1-bromo-3-cloro-4,4,5,5-tetrametil-2-imidazolidinona, β-bromo-β-nitroestireno, cloroacetamida, cloramina T, 1,3-dibromo-4,4,5,5-tetrametil-2-imidazolidinona, dicloramina T, 3,4-dicloro-(3*H*)-1,2-ditio-3-ona, 2,2-dibromo-3-nitril-propionamida, 1,2-dibromo-2,4-dicianobutano, halano, halazona, ácido mucoclórico, fenil-(2-cloro-cian-vinil)sulfona, fenil-(1,2-dicloro-2-cianvinil)sulfona, ácido tricloroisocianúrico;

40 piridinas tales como:

1-hidroxi-2-piridintiona (y sus sales de Cu, Na, Fe, Mn, Zn), tetracloro-4-metilsulfonilpiridina, pirimetanol, mepanipirima, dipiritiona, 1-hidroxi-4-metil-6-(2,4,4-trimetilpentil)-2 (1*H*)-piridina;

45 metoxiacrilatos o similares tales como:

50 azoxistrobina, dimoxistrobina, fluoxastrobina, kresoxim-metilo, metominostrobin, orisastrobina, picoxistrobina, piraclostrobin, trifloxistrobin, 2,4-dihidro-5-metoxi-2-metil-4-[2-[[[1-[3-(trifluorometil)fenil]etilideno]amino]oxi]metil]fenil]-3*H*-1,2,4-triazol-3-ona (N° CAS 185336-79-2),

jabones de metal tales como:

55 sales de los metales estaño, cobre y cinc con ácidos grasos, resínicos y de nafteno superiores y ácido fosfórico tal como, por ejemplo, naftenato, octoato, 2-etilhexanoato, oleato, fosfato, benzoato de estaño, cobre, cinc,

sales de metal tales como:

60 sales de los metales, estaño, cobre, cinc así como también cromatos y dicromatos tales como, por ejemplo, hidroxicarbonato de cobre, dicromato sódico, dicromato potásico, cromato potásico, sulfato de cobre, cloruro de cobre, borato de cobre, fluorosilicato de cinc, fluorosilicato de cobre;

óxidos tales como:

65 óxidos de los metales estaño, cobre y cinc, tales como, por ejemplo, óxido de tributilestaño, Cu₂O, CuO, ZnO;

oxidantes tales como:

peróxido de hidrógeno, ácido peracético, persulfato potásico,

ditiocarbamatos tales como:

5 cufraneb, ferban, *N*-hidroximetil-*N'*-metil-ditiobarbamato de potasio, dimetil-ditiocarbamato de Na o K, macozeb, maneb, metam, metiram, tiram, zineb, ziram,

nitrilos tales como:

10 2,4,5,6-tetracloroisoflaldinitrilo, ciano-ditioimidocarbamato disódico

quinolinas tales como:

15 8-hidroxiquinolina y sus sales de Cu,

otros fungicidas y bactericidas tales como:

20 betoxazina, 5-hidroxi-2(5*H*)-furanona, 4,5-benzoditiazolinona, 4,5-trimetilenditiazolinona, cloruro de *N*-(2-*p*-cloro-benzoiletil)-hexaminio, cloruro de ácido 2-oxo-2-(4-hidroxi-fenil)acetihidroxímico, tris-*N*-(ciclohexildiazeniódioxi)-aluminio, *N*-(ciclo-hexildiazeniódioxi)-tributilestaño o sales de K, bis-*N*-(ciclohexildiazeniódioxi)-cobre, iprovalicarb, fenhexamida, espiroxamina, carpropamida, diflumeritorina, quinoxifeno, famoxadona, polioxorima, acibenzolar-*S*-metilo, furametpir, tifulzamida, metalaxil-*M*, bentiavalicarb, metrafenona, ciflufenamida, tiadinilo, aceite de árbol de té, fenoxietanol, zeolitas que contienen Ag, Zn o Cu en solitario o incluidas en materiales poliméricos

25 Son particularmente preferentes mezclas con
 azaconazol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, diniconazol, diurona, hexaconazol, metaconazol, penconazol, propiconazol, tebuconazol, triadimefon, diclofluanida, tolifluanida, fluorfolpet, metfuroxam, carboxina, ciclohexilamida de ácido benzo[b]tiofen-*S*,*S*-dioxido-carboxílico, fenciclonilo, 4-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-4-il)-1*H*-pirrol-3-carbonitrilo, butenafina, imazalilo, *N*-metil-isotiazolin-3-ona, 5-cloro-*N*-metilisotiazolin-3-ona, *N*-octilisotiazolin-3-ona, dicloro-*N*-octilisociazolínona, mercaptobenzotiazol, tiocianatometiltiobenzotiazol, tiabendazol, bencisotiazolinona, *N*-(2-hidroxiopropil)-amino-metanol, (hemi)-formal de alcohol bencílico, *N*-metilolcloroacetamida, *N*-(2-hidroxiopropil)-amina-metanol, glutaraldehído, omadina, Zn-omadina, dimetildicarbonato, 2-bromo-2-nitro-1,3-propanodiol, betoxazina, *o*-ftaldialdehído, 2,2-dibromo-3-nitril-propionamida, 1,2-dibromo-2,4-dicianobutano, 1,3-bis(hidroximetil)-5,5-dimetilimidazolidina-2,4-diona (DMDMH), tetrametilacetilen-diurea (TMAD), hemiformal de etilenglicol, ácido *p*-hidroxibenzoico, carbendazima, clorofeno, 3-metil-4-clorofenol, *o*-fenilfenol.

40 Además de los fungicidas y bactericidas que se han mencionado anteriormente se preparan también mezclas bastante eficaces con otros principios activos:

insecticidas/acaricidas/nematicidas

45 abamectina, acefat, acetamiprida, acetoprol, acrinatrina, alanicarb, aldicarb, aldoxicarb, aldrina, aletrina, alfa-cipermetrina, amidoflumet, amitraz, avermectina, azadiractina, azinfos A, azinfos M, azociclotina,

50 *Bacillus thuringiensis*, bartrina, 4-bromo-2 (4-clorofenil)-1-(etoximetil)-5-(trifluorometil)-1*H*-pirrol-3-carbonitrilo, bendiocarb, benfuracarb, bensultap, betaciflutrina, bifentrina, bioresmetrina, bioaletrina, bistrifluron, bromofos A, bromofos M, bufencarb, buprofezina, butatífos, butocarboxina, butoxicarboxima,

55 cadusafos, carbarilo, carbofuran, carbofenotona, carbosulfan, cartap, quinometionat, cloetocarb, 4-cloro-2-(2-cloro-2-metilpropil)-5-[(6-yodo-3-piridinil)metoxi]-3(2*H*)-piridazinona (N^o CAS 120955-77-3), clordano, cloroetoxifos, clorofenapir, clorofenvinfos, clorofluazurona, cloromefos, *N*-[(6-cloro-3-piridinil)-metil]-*N*-ciano-*N*-metil-etanimidamida, cloropicrina, cloropirifos A, cloropirifos M, *cis*-resmetrina, clocitrina, clotiazobeno, cipofenotrina, clofentezina, cumafos, cianofos, cicloprotrina, ciflutrina, cihalotrina, cihexatina, cipermetrina, ciromazina,

60 decametrina, deltametrina, demeton M, demeton S, demeton-*S*-metilo, diafentiuron, dialfos, diazinon, 1,2-dibenzoil-1 (1,1-dimetil)-hidrazina, DNOC, diclofention, diclorvos, diclifos, dicrotofos, difetialon, diflubenzuron, dimetoat, 3,5-dimetilfenilmetilcarbamato, dimetil-(fenil)-silil-metil-3-fenoxibenciléter, dimetil-(4-etoxifenil)-sililmetil-3-fenoxibencil-éter, dimetilvinfos, dioxationa, disulfoton,

65 eflusilanato, emamectina, empentrina, endosulfan, EPN, esfenvalerato, etiofencarb, etiona, etofenprox, etrimfos, etoxazol, etobenzanida,

fenamifos, fenazaquina, óxido de fenbutatina, fenflutrina, fenitrotiona, fenobucarb, fenotiocarb, fenoxicarb,

ES 2 436 108 T3

- fenpropratrina, fenpirad, fenpiroximat, fensulfotiona, fentiona, fenvalerato, fipronilo, flonicamida, fluacripirima, fluazurona, fluciclozurona, flucitrinato, flufenerima, flufenoxurona, flupirazofos, flufenzina, flumetrina, flufenprox, flualinato, fonofos, formetanato, formotiona, fosmetilano, fostiazat, fubfenprox, furatiocarb,
- 5 halofenocid, HCH (Nº CAS 58-89-9), heptenofos, hexaflumurona, hexitiazox, hidrametilnona, hidropreno, imidacloprida, imiprotrina, indoxicarb, yodofenfos, iprinomectina, iprobenfos, isazofos, isoamidofos, isofenfos, isoprocab, isoprotiolano, isoxationa, ivermectina,
- 10 kadedrina
lambda-cihalotrina, lufenurona,
- 15 malation, mecarbam, mervinfos, mesulfenfos, metaldehído, metacrifos, metamidofos, metidationa, metiocarb, metomilo, metalcarb, milbemectina, monocrotofos, moxietina, naled, NI 125, nicotina, nitenpiram, noviflumurona,
- 20 ometoat, oxamilo, oxidemetona M, oxideprofos, paration A, paration M, penflurona, permetrina, 2-(4-fenoxifenoxi)-etil-etilcarbamato, fentoat, forat, fosalon, fosmet, fosfamidona, foxima, pirimicarb, pirimifos M, pirimifos A, praletrina, profenofos, promecarb, propafos, propoxur, protiofos, protoat, pimetozina, piraclofos, piridafenotiona, piresmetrina, piretro, piridabeno, piridalilo, pirimidifeno, piriproxifeno, piritiobac-sodio,
- 25 quinalfos,
resmetrina, rotenona,
- 30 salitiona, sebufos, silafluofeno, espinosad, espirodiclofeno, espiromesifeno, sulfotep, sulprofos, tau-fluvalinat, aceites de alquitrán, tebufenozida, tebufenpirad, tebupirinfos, teflubenzurona, teflutrina, temefos, terbam, terbufos, tetraclorovinfos, tetrametrina, tetrametacarb, tiacloprida, tiafenox, tiametoxam, tiapronilo, tiodicarb, tiofanox, tiazofos, tiociclam, tiometon, tionazina, turingiensina, tralometrina, translutrina, tnateno, triazofos, triazamato, triazurona, triclorofon, triflumurona, trimetacarb,
- 35 vamidotona, xililcarb, zetametrina;
- Molusquicidas:
- 40 feninacetato, metaldehído, metiocarb, niclosamida;
- Herbicidas y alguicidas:
- 45 acetoclor, acifluorofeno, aclonifeno, acroleína, alaclor, aloxidima, ametrina, amidosulfurona, amitrol, sulfato de amonio, anilofos, asulam, atrazina, azafenidina, aziprotrina, azimsulfurona, benazolina, benfluralina, benfuresat, bensulfurona, bensulfuro, bentazon, benzofencap, benztiaturona, bifenox, bispiribac, bispinbac-sodio, borax, bromacilo, bromobutida, bromofenoxima, bromoxinilo, butaclor, butamifos, butralina, butilat, bialafos, benzoil-prop, bromobutida, butroxidima,
- 50 carbetamida, carfentrazona-etilo, carfenstrol, clometoxifeno, clorambeno, clorobromurona, cloroflurenol, cloroidazona, cloroimurona, cloronitrofenol, ácido cloroacético, cloroansulam-metilo, cinidona-etilo, clorotolurona, cloroxurona, cloroprofam, clorosulfurona, clorotal, clorotiamida, cinmetilina, cmofulsurona, clefoxidima, cletodima, clomazona, clomeprop, clopiralida, cianamida, cianazina, cicloat, cicloxidima, cloroxinilo, clodinafop-propargilo, cumilurona, clometoxifeno, cihalofop, cihalofop-butilo, clopirasuluron, ciclosulfamuron,
- 55 diclosulam, dicloroprop, dicloroprop-P, diclofop, dietatilo, difenoxurona, difenzoquat, diflufenican, diflufenzopir, dimefuron, dimepiperato, dimetaclor, dimetipina, dinitramina, dinoseb, acetato de dinoseb, dinoterb, difenamida, dipropetrina, diquat, ditiopir, didurona, DNOC, DSMA, 2,4-D, daimurona, dalapon, dazomet, 2,4-DB, desmedifam, desmetrina, dicamba, diclobenilo, dimetamida, ditiopir, dimetametrina,
- 60 eglinacina, endotal, EPTC, esprocarb, etalfuralina, etidimuron, etofumesat, etobenzanida, etoxifeno, etametsulfurona, etoxisulfurona,
- 65 fenoxaprop, fenoxaprop-P, fenurona, flamprop, flamprop-M, flazasulfurona, fluazifop, fluazifop-P, fuenaclor,

ES 2 436 108 T3

- flucloalm, flufenacet flumeturona, fluorocglicofeno, fluoronitrofenno, flupropanato, flurenol, fluridona, fluorocloroidona, fluoxipir, fomesafeno, fosamina, fosametme, flamprop-isopropilo, flamprop-isopropilo-L, flufenpir, flumiclorac-pentilo, flumipropina, flumioxzima, flurtamona, flumioxzima, flupirsulfurona-metilo, flutiacet-metilo,
- 5 glifosato, glufosinato-amonio
- haloxifop, hexazinona,
- 10 imazametabenz, isoproturona, isoxabeno, isoxapirifop, imazapir, imazaquina, imazetapir, ioxinilo, isopropalina, imazosulfurona, imazomox, isoxaflutol, imazapic,
- ketospiradox,
- 15 lactofeno, lenacilo, linurona,
- MCPA, MCPA-hidrazida, MCPA-tioetilo, MCPB, mecoprop, mecoprop-P, mefenacet, mefluidida, mesosulfuron, metam, metamifop, metamitrona, metazaclor, metabenztiiazurona, metazol, metoroptrina, metildimrona, metilisotiocianato, metabromurona, metoxurona, metribuzina, metsulfurona, molinat, monalida, monolinurona, MS-MA, metolaclor, metosulam, metobenzurona,
- 20 naproanilida, naproparmida, naptalam, neburona, nicosulfurona, norflurazona, clorato sódico,
- oxadiazona, oxifluorofeno, oxisulfurona, orbencarb, orizalm, oxadiargilo,
- 25 propizamida, prosulfocarb, pirazolato, pirazolsulfurona, pirazoxifeno, piribenzoxima, piributicarb, piridat, paraquat, pebulat, pendimetalina, pentaclorofenol, pentoxazona, pentanoclor, aceite de petróleo, fenmedifam, picloram, piperofos, pretilaclor, primisulfurona, prodiamina, profoxidima, prometrina, propaclor, propanilo, propaquizafob, propazina, profam, propisoclor, piriminobac-metilo, ácido pelargónico, piritiobac, piraflufen-etilo,
- 30 quinmerac, quinocloamina, quizalofop, quizalofop-P, quinclorac,
- rimsulfurona
- 35 setoxidima, sifurona, simazina, simetrina, sulfosulfurona, sulfometurona, sulfentrazona, sulcotriona, sulfosato,
- aceites de alquitrán, TCA, TCA-sodio, tebutam, tebutiurona, terbacilo, terbumetona, terbutilazina, terbutrina, tiazaflurona, tifensulfurona, tiobencarb, tiocarbacilo, tralcoxidima, trialato, triasulfurona, tribenurona, triclopir, tridifano, trietazina, trifluralina, ticor, tiadiazimina, tiazopir, triflusulfurona,
- 40 vernolat.

Las proporciones en peso de los principios activos en estas combinaciones de principios activos se pueden variar en intervalos relativamente grandes.

- 45 Preferentemente, la proporción de compuesto de yodopropargilo coacervado a los compañeros de mezcla, en general, está entre 50:1 y 1:50, preferentemente en una proporción de 20:1 a 1:20 y de forma particularmente preferente en una proporción de 10:1 a 1:10.

- 50 Las mezclas se pueden obtener mezclando las mismas unas con otras incluso antes de la coacervación y coacervando después de forma conjunta, lo que significa que todos los principios activos de la mezcla están coacervados. Sin embargo, también es posible añadir los principios activos sólidos o líquidos a los compuestos de yodopropargilo ya coacervados o viceversa. Sin embargo, los compañeros de mezcla también pueden estar formulados para sí mismos, por ejemplo, como emulsiones, suspensiones o soluciones, y mezclarse después con los coacervatos. Para no destruir de nuevo los coacervatos se tienen que evitar grandes fuerzas de cizalla, tales como las que aparecen, por ejemplo, durante la molienda.
- 55

- Los agentes microbicidas, formulaciones o concentrados usados para la protección de los materiales técnicos contienen los compuestos de yodopropargilo coacervados o las mezclas de compuestos de yodopropargilo coacervados con otros principios activos en una concentración del 0,01 al 95 % en peso, particularmente del 0,1 al 60 % en peso.
- 60

- Las concentraciones de aplicación de los compuestos de yodopropargilo coacervados a usar o de la combinación dependen del tipo y la aparición de los microorganismos a combatir así como de la composición del material a proteger. La cantidad de uso óptima se puede establecer mediante series de ensayo. En general, las concentraciones de aplicación se encuentran en el intervalo de 0,001 al 5 % en peso, preferentemente del 0,05 al 2,0 % en peso con respecto al material a proteger.
- 65

Los siguientes ejemplos sirven para explicar la presente invención, sin embargo, sin limitar la misma a esto. En el caso de las indicaciones de porcentaje siempre se trata de porcentaje en peso, a no ser que se indique expresamente otra unidad.

5 Ejemplos:

Ejemplo 1

(Ejemplo comparativo no de acuerdo con la invención para una dispersión de IPBC en agua sin coacervación)

10 En un vaso de precipitados se dispusieron 20 g de suspensión compuesta de 19,8 g de agua y 0,2 g de IPBC micronizado (1 % con respecto a la suspensión). La dispersión se realizó mediante un Ultraturax a aproximadamente 9000 min⁻¹ y un tiempo de dispersión de 2 minutos. La dispersión se almacenó a 40 °C. Para poder comprobar cambios microscópicos de la muestra durante el almacenamiento se examinó con microscopio óptico a intervalos regulares. Después de 5 días a 40 °C se observó ya un claro crecimiento de cristales.

Ejemplo 2

20 (Ejemplo comparativo no de acuerdo con la invención, dispersión de IPBC con Mowiol 18-88, polivinilacetato parcialmente hidrolizado, de forma análoga al documento WO 00/57702)

25 En un vaso de precipitados se dispusieron 20,52 g de suspensión, compuesta de 17,4 g de agua, 2,6 g de IPBC micronizado (12,7 % con respecto a la suspensión) y 0,52 g de Mowiol 18-88 (1 % con respecto a principio activo). La dispersión se realizó mediante un Ultraturax a aproximadamente 9000 min⁻¹ y un tiempo de dispersión de 2 minutos. La muestra se almacenó a 40 °C. Para poder comprobar cambios microscópicos de la muestra durante el almacenamiento, se examinó con microscopio óptico a intervalos regulares. Después de 7 días a 40 °C se observó un ligero crecimiento de cristales.

Ejemplo 3

30 (Coacervación sencilla de IPBC, inclusión de agua helada en la formulación, agregados redondos)

35 A 24 g de agua destilada se añadieron 1,8 g de una solución caliente al 25 % de gelatina (Gelita Bloom 300 Pharma, gelatina de tipo A de la empresa Stoess). A esto se añadieron 1,2 g de una solución de cloruro sódico (1 molar) y 1 g de IPBC. La muestra se calentó con ayuda de un agitador magnético con calefactor hasta una temperatura de aproximadamente 40 °C. Después de alcanzar la temperatura deseada se realizó un ajuste de pH a aproximadamente 4,5 (con una solución de HCl 0,1 molar). La suspensión ahora se calentó en un baño de agua caliente a 85 °C (agitador magnético) hasta aproximadamente 65 °C. Cuando el IPBC estaba dispuesto en forma líquida, se realizó además una breve etapa de dispersión con un Ultraturax con barra de emulsión (1 minuto a 9000 rpm). Durante la dispersión se añadieron muy rápidamente 120 g de agua helada. Después de la adición del agua helada se continuó agitando durante aproximadamente 30 segundos (Ultraturax a 9000 rpm). Al final se enfrió la muestra durante aproximadamente 2 horas en un baño helado con ligera agitación.

45 Para poder comprobar cambios microscópicos de la muestra durante el almacenamiento, se examinó con microscopio óptico a intervalos regulares. Después de 2 semanas a 40 °C no se observó ningún crecimiento significativo de cristales.

50 La muestra se ensayó con respecto a la biodisponibilidad del principio activo IPBC (véase el Ejemplo 9). La eficacia biológica en el revestimiento no mostró ninguna diferencia significativa con respecto al IPBC incluido directamente.

Ejemplo 4

(Coacervación sencilla de IPBC, inclusión de la formulación en agua helada, partículas pequeñas)

55 A 24 g de agua destilada se añadieron 1,8 g de una solución caliente al 25 % de gelatina (Gelita Bloom 300 Pharma, gelatina de tipo A de la empresa Stoess). A esto se añadió 1 g de IPBC. La muestra se calentó con ayuda de un agitador magnético con calefactor hasta una temperatura de aproximadamente 40 °C. Después de alcanzar la temperatura deseada se realizó un ajuste de pH a aproximadamente 4,5 (con una solución de HCl 0,1 molar). Ahora, la suspensión se calentó en un baño de agua (agitador magnético) caliente a 85 °C hasta aproximadamente 65 °C. Cuando el principio activo estaba dispuesto en forma líquida se realizó además una dispersión con una sonda de ultrasonidos (Branson 250D, sonda de ultrasonidos 5 mm 2*15 s al 35 %). Se dispusieron 85 g de agua helada en un vaso de precipitados. La adición de la emulsión caliente se realizó mediante adición gota a gota lenta. A este respecto se homogeneizó la capa inicial mediante Ultraturax con una barra de emulsión (a 9000 rpm). Después de la adición del agua helada se continuó agitando durante aproximadamente 30 segundos (Ultraturax a 9000 rpm). Al final, la muestra se enfrió durante aproximadamente 2 horas en un baño helado con ligera agitación.

Para poder comprobar cambios microscópicos de la muestra durante el almacenamiento, se examinó con microscopio óptico a intervalos regulares. Después de 2 semanas a 40 °C no se halló ningún crecimiento significativo de cristales.

- 5 La muestra se ensayó con respecto a la biodisponibilidad del principio activo IPBC (véase el Ejemplo 9). La eficacia biológica en el revestimiento no mostró ninguna diferencia significativa con respecto al IPBC incluido directamente.

Ejemplo 5

- 10 (Coacervación compleja de IPBC)

A 24 g de agua destilada se añadieron 1,8 g de una solución caliente al 25 % de gelatina (Gelita Bloom 300 Pharma, gelatina de tipo A de la empresa Stoess). A esto se añadió 1 g de IPBC. La muestra se calentó con ayuda de un agitador magnético con calefactor hasta una temperatura de aproximadamente 40 °C. Después de alcanzar la temperatura deseada se realizó un ajuste de pH a aproximadamente 4,5 (con una solución de HCl 0,1 molar). Ahora, la suspensión se calentó en un baño de agua caliente a 85 °C (agitador magnético) hasta aproximadamente 65 °C. Cuando el principio activo estaba dispuesto en forma líquida, se realizó además una dispersión con una sonda de ultrasonidos (Branson 250D, sonda de ultrasonidos 5 mm 2*15 s al 35 %). Se dispusieron 170 g de agua helada en un vaso de precipitados. La adición de la emulsión caliente se realizó mediante adición gota a gota lenta. A este respecto, la capa inicial se homogeneizó mediante Ultraturrax con una barra de emulsión (a 9000 rpm). Después de la adición del agua helada se continuó agitando durante aproximadamente 30 segundos (Ultraturrax a 9000 rpm) y a continuación se enfrió durante aproximadamente 30 minutos en un baño helado (agitación ligera). Antes de la adición de 8,3 g de goma arábiga (al 3 % en agua) se realizó un cambio de pH a aproximadamente 10 mediante NaOH 0,5 molar. La muestra se calentó a una temperatura de 45 °C. Después se añadió 1 g de una solución caliente al 25 % de gelatina (Gelita Bloom 300 Pharma, gelatina de tipo A de la empresa Stoess). Con intensa agitación con un agitador magnético se ajustó el valor de pH lentamente a 4 mediante HCl 0,5 molar. La muestra se refrigeró a TA con agitación lentamente hasta temperatura ambiente. Al alcanzar la temperatura ambiente se realizó el endurecimiento de las cápsulas en un baño helado a lo largo de un periodo de tiempo de aproximadamente dos horas.

30 Para poder comprobar cambios microscópicos de la muestra durante el almacenamiento, se examinó con microscopio óptico a intervalos regulares. Después de una semana a 40 °C no se observó ningún crecimiento significativo de cristales.

- 35 La muestra se ensayó con respecto a la biodisponibilidad del principio activo IPBC. La eficacia biológica no mostró ninguna diferencia significativa con respecto al IPBC incluido directamente (véase el Ejemplo 9)

Ejemplo 6

- 40 (Mezcla de IPBC, *n*-octilisotiazolinona y ciburtrina, coacervación sencilla con reticulación)

Se preparó una suspensión tal como está descrito en el Ejemplo 3. A continuación, la muestra se centrifugó en una centrífuga Beckman J30 I (2 min a 2000 g). Después de la separación del sobrenadante se determinó en la muestra el contenido de principio activo y se diluyó hasta el 13 % con agua. Entonces se añadieron a 10 g de la suspensión 1,2 g de una solución al 50 % de glutaraldehído. Después se agitó la muestra durante aproximadamente 48 h a TA. Para retirar el exceso de glutaraldehído siguieron varias etapas de lavado y centrifugación (2 min a 2000 g). Después de la última etapa de lavado se retiraron 2,75 g de agua y se añadieron 1,75 g de emulsión de NOIT (al 20 %, 6 % de emulsionante WN y 6 % de Soprophor FL) y 1 g de suspensión de ciburtrina (al 50 %, 6 % de emulsionante WN y 6 % de Soprophor FL).

50 A continuación se almacenó la muestra a 40 °C en un baño de agua con agitación.

Para poder comprobar cambios microscópicos de la muestra durante el almacenamiento, se examinó con microscopio óptico a intervalos regulares. Después de 28 días de almacenamiento a 40 °C no se observó ninguna heterofloculación.

Ejemplo 7

- 60 (Mezcla de IPBC, *n*-octilisotiazolinona y ciburtrina, coacervación sencilla con reticulación, partículas pequeñas)

Se preparó una suspensión tal como se describe en el Ejemplo 4. La muestra se centrifugó en una centrífuga Beckman J30 I (2 min a 2000 g). Después de la separación del sobrenadante se determinó en la muestra el contenido de IPBC y se diluyó con agua al 13 %. Entonces se añadieron a 10 g de la suspensión 1,2 g de una solución al 50 % de glutaraldehído. Entonces se agitó la muestra durante aproximadamente 48 h a TA. Para retirar el exceso de glutaraldehído siguieron varias etapas de lavado y centrifugación (2 min a 2000 g). Después de la última etapa de lavado se retiraron 2,75 g de agua y se añadieron 1,75 g de emulsión de NOIT (al 20 %, 6 % de

emulsionante WN y 6 % de Soprophor FL) y 1 g de suspensión de ciburtrina (al 50 %, 6 % de emulsionante WN y 6 % de Soprophor FL). A continuación se almacenó la muestra a 40 °C en un baño de agua con agitación.

- 5 Para poder comprobar cambios microscópicos de la muestra durante el almacenamiento, se examinó con microscopio óptico a intervalos regulares. Después de 28 días de almacenamiento a 40 °C no se observó ninguna heterofloculación significativa.

Ejemplo 8

- 10 (Mezcla de IPBC, *n*-octilisotiazolinona y ciburtrina, coacervación compleja con reticulación, partículas pequeñas)

Se preparó una suspensión tal como se describe en el Ejemplo 5. La muestra se centrifugó en una centrífuga Beckman J30 I (2 min a 2000 g). Después de la separación del sobrenadante se determinó el contenido de IPBC en la muestra y se diluyó con agua al 13 %. Entonces se añadieron a 10 g de la suspensión 1,2 g de una solución al 50 % de glutaraldehído. La muestra se agitó durante aproximadamente 48 h a TA. Para retirar el exceso de glutaraldehído siguieron varias etapas de lavado y centrifugación (2 min a 2000 g). Después de la última etapa de lavado se retiraron 2,75 g de agua y se añadieron 1,75 g de emulsión de NOIT (al 20 %, 6 % de emulsionante WN y 6 % de Soprophor FL) y 1 g de suspensión de ciburtrina (al 50 %, 6 % de emulsionante WN y 6 % de Soprophor FL). A continuación se almacenó la muestra a 40 °C en un baño de agua con agitación.

- 20 Para poder comprobar cambios microscópicos de la muestra durante el almacenamiento, se examinó con microscopio óptico a intervalos regulares. Después de 28 días de almacenamiento a 40 °C no se observó ninguna heterofloculación.

25 **Ejemplo 9**

(Comprobaciones de revestimiento)

- 30 La sustancia a examinar se incluyó con un dispersor en la pintura a comprobar a la concentración indicada. Para la comprobación de las pinturas de dispersión con respecto a la resistencia al moho se procedió del siguiente modo.

35 La pintura a comprobar se extendió a ambos lados sobre una base adecuada. Para obtener resultados cercanos a la práctica, una parte de las probetas antes del ensayo con respecto a resistencia al moho se lixivió con agua corriente (24 h, 20 °C), otra parte se trató con una corriente caliente de aire fresco (7 días, 40 °C).

40 Las muestras preparadas de este modo después se pusieron sobre un medio nutriente de agar y tanto las muestras como el medio nutriente se contaminaron con esporas de hongos. Después de un almacenamiento de 2 -3 semanas (29 ± 1 °C, humedad relativa del aire 80-90 %) se examinó.

La pintura se clasificó como resistente a moho de forma permanente cuando la muestra permanece sin hongos o, como mucho, deja ver un ataque marginal reducido.

45 Para la contaminación se usaron esporas de hongos de los siguientes mohos que se conocen como destructores de pinturas o que se encuentran frecuentemente en pinturas:

Alternaria tennis

50 *Aspergillus flavus*

Aspergillus niger

Aspergillus ustus

55 *Cindosporum herbarum*

Paecilomyces variotii

Penicillium citrium

60 *Aureobasidium pullulans*

Stachybotrys chartarum

65

Resistentes a mohos sin lixiviado y exposición a canal de viento eran las pinturas de acuerdo con la formulación A, que contenían el 0,08 % (con respecto a la parte de sólidos de la pintura de dispersión) de IPBC puro o IPBC coacervado de los Ejemplos 3, 4 y 5. Después de lixiviado y exposición a canal de viento, eran eficaces las pinturas de acuerdo con la formulación A que contenían el 0,16 % (con respecto a la parte de sólidos de la pintura de dispersión) de IPBC puro o IPBC coacervado de los Ejemplos 3, 4 y 5

Formulación A: pintura de dispersión externa basada en Acroal 290 D (acrilato de estireno)

Nombre comercial	Partes en peso	Denominación química
Bayer Titan RKB2	40	Dióxido de titanio
Talkum V58 neu	10	Silicato de magnesio que contiene agua
Durcal 5	45	Calcita CaCO ₃
Walsroder MC 3000 S al 2 %	30	Metilcelulosa
H ₂ O	6,5	Agua destilada
Calgon N al 10 %	3	Polifosfato
Distribuidor de pigmento A al 10 %	1	Sal de ácido poliacrílico
Agitan 281, 1:1 en Texanol	1	
Gasolina de comprobación	5	Mezcla de hidrocarburos alifáticos
Acetato de butilglicol	1,5	Acetato de butilglicol
Acronal 290 D (aglutinante)	71	Éster de ácido poliacrílico
Total	219	

10 Contenido de sólidos 135,5 = 61,6 %.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la coacervación de compuestos de yodopropargilo, **caracterizado por que**
- 5 a) se mezcla una solución acuosa de uno o varios coloides hidrófilos con al menos un compuesto de yodopropargilo y
 b) mediante adición de coadyuvantes de coacervación y/o mediante cambio de las condiciones del entorno de la mezcla de reacción se hacen precipitar o depositar los coloides hidrófilos sobre la superficie de partícula de los compuestos de yodopropargilo y
- 10 c) dado el caso se reticula la envoltura de coacervato de los compuestos de yodopropargilo coacervados preparados de este modo.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** como coloides hidrófilos se usan gelatina, agar-agar, albúmina, derivados de celulosa, carragenano, quitosano, proteína de soja, alcohol polivinílico, gliadina, almidón o las combinaciones de gelatina/goma arábiga, gelatina/acacia, gelatina/pectina, gelatina/carbopol, heparina/gelatina, gelatina/carboximetilcelulosa, lactoglobulina B/goma arábiga o guar/dextrano.
3. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado por que** la etapa a) se lleva a cabo con un valor de pH en el intervalo de 3 a 5.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** en la etapa a) se usa el compuesto de yodopropargilo en una cantidad del 0,5 al 50 % en peso con respecto a la solución acuosa de uno o varios coloides hidrófilos.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** en la etapa a) la concentración del coloide hidrófilo en la solución acuosa es del 0,05 al 30 % en peso.
6. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** la etapa a) se realiza a una temperatura de 0 a 90 °C.
- 30 7. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** en la etapa b) se usan como coadyuvantes de coacervación sales, polielectrolitos, alcoholes, acetona y polietilenglicol o sus combinaciones.
- 35 8. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** en la etapa b) el cambio de las condiciones del entorno de la mezcla de reacción se realiza mediante aumento del valor de pH a ≥ 10 y/o mediante disminución de la temperatura a de - 5 a 10 °C.
- 40 9. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** como compuesto de yodopropargilo se usa 3-yodo-2-propinil-propil-carbamato, 3-yodo-2-propinil-butil-carbamato (IPBC), 3-yodo-2-propinil-*m*-clorofenilcarbamato, 3-yodo-2-propinil-fenilcarbamato, 3-yodo-2-propinil-2,4,5-triclorofeniléter, 3-yodo-2-propinil-4-cloro-fenilformal (IPCF), di-(3-yodo-2-propinil)hexildicarbamato, 3-yodo-2-propiniloxietanol-etil-carbamato, 3-yodo-2-propinil-oxietanol-fenil-carbamato, 3-yodo-2-propinil-tioxo-tio-etil carbamato, éster de ácido 3-yodo-2-propinil-carbamínico (IPC), *N*-yodopropargiloxicarbonil alanina, éster etílico de *N*-yodopropargiloxicarbonil alanina, 3-(3-yodopropargil)-benzoxazol-2-ona, 3-(3-yodopropargil)-6-clorobenzoxazol-2-ona, 4-clorofenil-3-yodopropargilformal, 3-yodo-2-propinil-*n*-hexilcarbamato, 3-yodo-2-propinil-ciclohexilcarbamato o sus mezclas.
- 45 10. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** en la etapa c) la reticulación se realiza mediante reacción con al menos un aldehído.
- 50 11. Compuestos de yodopropargilo coacervados que se pueden obtener según el procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Agente microbicida que contiene al menos un compuesto de yodopropargilo coacervado de acuerdo con la reivindicación 11, al menos un disolvente o diluyente así como, dado el caso, coadyuvantes de procesamiento y, dado el caso, otras sustancias con actividad antimicrobiana.
- 55 13. Uso de compuestos de yodopropargilo coacervados de acuerdo con la reivindicación 11 o agentes de acuerdo con la reivindicación 12 para la protección de materiales técnicos contra ataque y/o destrucción por microorganismos.
- 60 14. Dispersiones acuosas estables que contienen al menos un compuesto de yodopropargilo coacervado de acuerdo con la reivindicación 11.
- 65 15. Mezclas que contienen al menos un compuesto de yodopropargilo coacervado de acuerdo con la reivindicación 11 y al menos otro principio activo biocida de la serie de los fungicidas, bactericidas, herbicidas, insecticidas,

alguicidas.

16. Procedimiento para la preparación de una mezcla de acuerdo con la reivindicación 15, **caracterizado por que**

- 5 a) se mezcla una solución acuosa de uno o varios coloides hidrófilos con al menos un compuesto de yodopropargilo y al menos otro principio activo biocida de la serie de los fungicidas, bactericidas, herbicidas, insecticidas, alguicidas y
- 10 b) mediante adición de coadyuvantes de coacervación y/o mediante cambio de las condiciones del entorno de la mezcla de reacción se hacen precipitar o depositar los coloides hidrófilos sobre la superficie de partícula de los compuestos de yodopropargilo y principios activos biocidas y
- c) dado el caso se reticulan las envolturas de coacervato de la mezcla preparada de este modo de compuestos de yodopropargilo coacervados y principios activos biocidas.

17. Procedimiento para la preparación de una mezcla de acuerdo con la reivindicación 15, **caracterizado por que**

15 se mezcla en un orden discrecional al menos un principio activo biocida de la serie de los fungicidas, bactericidas, herbicidas, insecticidas, alguicidas en forma sólida o líquida o, dado el caso, como suspensión o emulsión, con los compuestos de yodopropargilo ya coacervados.

18. Materiales técnicos que contienen al menos un compuesto de yodopropargilo coacervado de acuerdo con la

20 reivindicación 11.