

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 454 647**

51 Int. Cl.:

**A01N 25/34** (2006.01)

**A01N 25/10** (2006.01)

**A01G 13/00** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2008** **E 08784662 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2014** **EP 2170044**

54 Título: **Material compuesto polimérico con función biocida**

30 Prioridad:

**20.07.2007 US 951016 P**

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

**11.04.2014**

73 Titular/es:

**BAYER INNOVATION GMBH (100.0%)**  
**Kaiser-Wilhelm-Allee 20**  
**51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**DUJARDIN, RALF;**  
**BECKER, ROLF CHRISTIAN;**  
**TOAPANTA, MARCO;**  
**SCHMUCK, ARNO y**  
**STREITENBERGER, ALMUTH**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 454 647 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

Material compuesto polimérico con función biocida

5 La presente invención se refiere a películas de cubierta orgánica,, películas para fumigación, macetas de propagación, bandejas de semilla y bandejas de cosecha que comprenden materiales compuestos poliméricos con función biocida, a procedimientos para la producción de esos materiales compuestos poliméricos y a su uso, en particular, en la agricultura.

10 Se conocen una amplia variedad de materiales poliméricos como películas de cubierta orgánica biodegradables y la reducción del crecimiento de malezas o para macetas de horticultura biodegradables especiales que se usan en el campo de la agricultura. Un énfasis en el equipamiento de estos materiales poliméricos consiste en la tarea de estabilizar el material frente a las influencias medioambientales y químicas o mejorar la biodegradabilidad del material. Ejemplos de películas agrícolas estabilizadas contra pesticidas con un aditivo se pueden encontrar en la solicitud japonesa JP 631 75 072. En la solicitud de patente europea EP 0214507 se describen estabilizantes UV que se usan en películas para la agricultura al aire libre.

15 Un ejemplo de un material capaz de la difusión térmica de un principio activo se describe en el documento DE 28 19 515 A1. Un material compuesto multicapa comprende una capa que es capaz de incrementar la temperatura dentro del material mediante una reacción química exotérmica de manera que se puede liberar un material funcional. No obstante, las sustancias químicas inorgánicas descritas que son necesarias para la reacción exotérmica son perjudiciales para el medioambiente e inadecuadas para la producción, recogida o transporte de alimentos y artículos médicos.

20 Otro material polimérico que incorpora sustancias inorgánicas biocidas se conoce por el documento DE 696 29 891 T2. En el mismo, se proporciona dióxido de cloro como sustancia inorgánica biocida para actuar como desinfectante en películas para envases de alimentos. No obstante, la manipulación y el control de la cantidad adecuada de desinfectante durante un periodo de tiempo dado son difíciles, complejos y costosos. Según lo descrito, el material presenta diferentes capas que deben incluir una capa hidrófoba que comprende una sustancia que libera un ácido y una capa hidrófila adyacente que comprende iones clorinato.

Otro enfoque para funcionalizar polímeros agrícolas u hortocurtícolas consiste en la incorporación de sustancias inorgánicas, como el cobre, sales de cobre y plata finamente pulverizada que actúan como desinfectantes. No obstante, la liberación de la sustancia activa es incontrolable y a menudo supone la degradación o disolución del polímero.

30 Todos los materiales poliméricos conocidos hasta la fecha en agricultura u horticultura comparten el problema de que el tiempo de vida del material funcionalizado es corto. Además, a menudo la función sólo consiste en la protección del propio polímero. No obstante, no se proporciona una función para los bienes agrícolas de manera conveniente, como la de un biocida, debido a la limitación a sólo sustancias inorgánicas, que de nuevo supone polímeros degradables o solubles para liberar la sustancia inorgánica. De esa forma, es imposible un tiempo de vida necesario para una temporada de crecimiento de 12 meses, o en caso de reutilización, de varios años y/o a lo largo de varias temporadas de plantación y cosecha del material polimérico funcionalizado. Las propiedades mecánicas decrecen a lo largo del tiempo con el incremento de la biodegradación, provocando una reducción del peso molecular del polímero. La reducción del peso molecular reduce el comportamiento deseado del polímero como la fuerza necesaria para la mitigación de las fluctuaciones climáticas por películas agrícolas o la protección de las raíces de plántulas mediante macetas y bandejas de semilla, por ejemplo.

Por tanto, el objeto de la presente invención es proporcionar un material compuesto polimérico, preferentemente para su uso en agricultura y horticultura, que pueda tener una variedad de funciones biocidas y que tenga un tiempo de vida prolongado.

Es otro objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para la producción de dicho producto.

45 Este objeto se resuelve con una película de alcohado, película de fumigación, maceta de propagación, bandejas de semilla y/o bandejas de cosecha que comprenden un material compuesto polimérico con función biocida de acuerdo con la reivindicación 1,, preferentemente para su uso en agricultura.

50 Por el término compuesto polimérico base se entiende que todos los compuestos poliméricos presentan una estabilidad UV y climática suficientes para resistir una exposición constante al aire libre al menos durante 12 meses y no reaccionan con el principio activo biocida orgánico y cuyas propiedades no son alteradas por el biocida orgánico. Puesto que la flexibilidad del material polimérico depende del grosor del material, por el término material polimérico base se entiende que se engloba películas flexibles así como artículos moldeados inflexibles.

55 Incluido en el término principio activo biocida se encuentran todas las sustancias químicas que se entiende que son capaces de matar diferentes formas de organismos vivos y/o virus usados en campos tales como medicina, agricultura, y silvicultura.

En una forma de realización preferida de la presente invención el principio activo biocida, o la combinación de principios activos biocidas, se incorporan en el material compuesto polimérico en forma de dispersión molecular. De esa forma, se consigue una distribución homogénea y definida en el material compuesto.

En la presente invención, el principio activo biocida se incorpora a una capa de recubrimiento.

- 5 Por este medio se puede facilitar y/o controlar la emisión del principio activo biocida por difusión y/u ósmosis.

Los materiales de recubrimiento preferentemente se aplican en una película delgada (el grosor de la capa de recubrimiento seca preferentemente es inferior a 0,5 mm) a los compuestos poliméricos base. Para conseguir las características deseadas en la película delgada, la formulación del material de recubrimiento y la estructura de la capa de recubrimiento se pueden ajustar a medida en relación con las características de la parte deseada, por ejemplo, películas flexibles o partes moldeadas rígidas para facilitar y/o controlar la emisión del principio activo biocida. Los materiales de recubrimiento se pueden formular en una amplia variedad de productos químicos y materiales o en una combinación de diferentes productos químicos y se pueden aplicar en forma de una sola capa o de multicapas apiladas. Los materiales de recubrimiento de la presente invención preferentemente se formulan a partir de cuatro componentes: aglutinantes, aditivos, principios activos biocidas y el fluido portador.

- 10 Los aglutinantes funcionan principalmente como un adhesivo al polímero base. Los aglutinantes son sistemas adhesivos poliméricos con pesos moleculares variables. Las moléculas en el aglutinante se pueden entrecruzar durante la fase de curación para mejorar la resistencia y crear el material compuesto polimérico.

- En la forma de realización preferida de la presente invención el material de recubrimiento puede estar basado en sistemas adhesivos poliméricos solubles en agua que comprenden aglutinantes entrecruzables y que después del entrecruzamiento son insolubles, pero hinchables en agua, y capaces de formar un gel mediante absorción de agua. El término "entrecruzable" según la presente invención indica que los aglutinantes pueden formar una estructura reticular iniciada preferentemente por calor, presión, radiación y/o productos químicos (en lo sucesivo también denominado endurecedor). El término "que forma un gel" según la presente invención se refiere a una estructura coloide que comprende al menos un 50%, al menos un 75% y normalmente al menos un 95% en peso del líquido, que se inmoviliza mediante tensión superficial entre ella y una red macromolecular de fibras formada a partir de una pequeña cantidad de aglutinantes. En una forma de realización preferida, el líquido del gel es agua y el gel es un hidrogel en el que el agua es el medio de dispersión.

- Los aglutinantes preferentemente se seleccionan del grupo que comprende gelatina; alginatos; polímeros basados en celulosa tales como metilcelulosa, hidroximetilcelulosa, carboximetilcelulosa, acetato ftalato de celulosa, y similares; polímeros basados en almidón tales como carboximetil almidón; gomas naturales, tales como goma arábica, goma de algarrobo, goma de carragenano y goma de xantano; pectinas; polímeros formados a partir de monómeros que contienen grupos ácidos, tales como poli(acrilatos) (incluyendo ácido poli(acrílico), ácido poli(metacrílico), y similares), poli(éteres), poli(acrilamidas), alcohol poli(vinílico), copolímeros de anhídrido maleico, poli(vinil sulfonatos), fécula injertada con acrilonitrilo hidrolizado, fécula injertada con ácido acrílico, poli(N-vinil pirrolidona), poli(2-hidroxietilacrilato), poli(2-hidroxietil-metacrilato), poli(acrilato sódico-co-ácido acrílico), ácido poli(vinilsulfónico), poli(óxido de etileno), copolímeros en bloque de óxido de etileno con poliamidas, poliésteres, y poliuretanos, y formas salinas, mezclas y copolímeros de los anteriores.

- Los aglutinantes particularmente preferidos comprenden polímeros adhesivos entrecruzables químicos y/o físicos solubles en agua (pero después del entrecruzamiento, insolubles) tales como polivinilalcohol, polivinilmetiléter; polivinilpirrolidona; óxido de polietileno; derivados de celulosa tales como dextranos y almidones; poliácridatos tales como ácido poliacrílico, poliácridamidas, metilcelulosa, carboximetilcelulosa, polímeros basados en almidón, gelatina, caseína, xantano, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa y/o dispersiones de copolímeros en bloque de óxido de etileno con poliuretano.

- Ejemplos ilustrativos de aglutinantes de recubrimiento entrecruzables, que absorben agua y forman geles, particularmente útiles, que son capaces en las condiciones más favorables de absorber al menos 5 aproximadamente, más preferentemente al menos 10, incluso más preferentemente al menos 15 y lo más preferentemente al menos 25 veces su peso en una disolución acuosa que contiene el 0,9% en peso de cloruro sódico, se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en superabsorbentes tales como poli(acrilatos) incluyendo ácido poli(acrílico), ácido poli(metacrílico), y similares, copolímeros de anhídrido maleico, poli(vinil sulfonatos), poli(acrilato sódico-co-ácido acrílico), ácido poli(vinilsulfónico), (como se describe, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 6.737.491, EE.UU. 6.849.685, EE.UU. 6.887.961, EE.UU. 7.115.321, EE.UU. 6.964.803, EE.UU. 6.808.801, EE.UU. 7.205.259), gelatina y/o dispersiones de copolímeros en bloque de óxido de etileno con poliuretano.

- Un material de recubrimiento particularmente útil según la presente invención comprende la combinación de al menos dos aglutinantes poliméricos entrecruzables que absorben agua, en el que un aglutinante polimérico entrecruzable que absorbe agua es gelatina. En una forma de realización particularmente preferida las capas de recubrimiento comprenden la combinación de un aglutinante de gelatina y un aglutinante superabsorbente tal como un aglutinante de poli(acrilatos).

La gelatina ha mostrado que es sorprendentemente beneficiosa puesto que ayuda a la unión de los polímeros entrecruzables que absorben agua al polímero base sin interferir sustancialmente con las propiedades de los polímeros entrecruzables que absorben agua.

- 5 Se puede usar cualquier gelatina, tal como gelatina fotográfica, gelatina alimenticia, gelatina comestible, gelatina industrial, gelatina de proteína, para esa capa de recubrimiento preferida. Añadiendo como aditivo un endurecedor, la gelatina se entrecruza debido a una reacción de los grupos amino, imino e hidroxilo libres.

10 Los aditivos se definen como pigmentos insolubles o compuestos químicos de bajo peso molecular en formulaciones de recubrimiento que permiten a los recubrimientos desempeñar funciones específicas, pero que no contribuyen a la función biocida. Los aditivos incluyen, pero no están limitados a pigmentos. Los pigmentos normalmente son la fracción colorante de un material de recubrimiento, pero también desempeñan la protección frente a la corrosión o la estabilidad en luz ultravioleta (UV). Los aditivos también incluyen, pero no están limitados a no pigmentos. Los aditivos no pigmentos incluyen estabilizantes para bloquear el ataque de la luz ultravioleta o del calor, endurecedores para acelerar la reacción de entrecruzamiento, codisolventes para incrementar la viscosidad, o plastificantes para mejorar el recubrimiento uniforme.

- 15 En una forma de realización preferida adicional de la invención, se usa un endurecedor, preferentemente formaldehído, como aditivo para entrecruzar el material de la capa de recubrimiento y para mejorar la unión del material de la capa al polímero base.

20 Un material compuesto particularmente útil se refiere a un polímero base en el que los materiales de recubrimiento comprenden una combinación de polímeros entrecruzables que absorben agua, preferentemente superabsorbentes, más preferentemente poliácridatos, gelatina y un endurecedor, preferentemente formaldehído.

25 El fluido portador normalmente es un líquido tal como un disolvente orgánico o agua. El fluido portador permite el flujo de los materiales de recubrimiento y que se puedan aplicar mediante procedimientos, tales como pulverización, inmersión, revestimiento en cascada y/o por cortina. Este componente puede estar en la formulación de recubrimiento antes de su aplicación, pero posteriormente se evapora para permitir que los materiales sólidos se inmovilicen y formen la capa de recubrimiento. Opcionalmente el material compuesto polimérico resultante se puede secar.

30 Por tanto, el fluido portador puede estar completamente ausente, parcialmente presente o presente en el material compuesto polimérico listo para su uso final. En una forma de realización preferida, el fluido portador está ausente o sólo parcialmente presente en el material compuesto polimérico listo para su uso final. No obstante, la persona experta en la materia reconocerá que el agua o cualquier otro líquido será absorbido por el material compuesto polimérico durante su uso y desempeñará un papel importante para la función del material compuesto polimérico.

35 En una forma de realización preferida adicional de la invención el disolvente orgánico es etanol, acetona, 1,4-dioxano, tetrahidrofurano, diclorometano, acetonitrilo, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, ácido acético, n-butanol, isopropanol, n-propanol, metanol, ácido fórmico, otros disolventes conocidos por la persona experta en la materia y/o sus disoluciones acuosas.

Los materiales de recubrimiento de la presente invención comprenden al menos un principio activo biocida (en lo sucesivo en el presente documento denominado biocida).

40 Las formulaciones de recubrimiento varían ampliamente, con diferentes tipos y cantidades de aglutinantes, aditivos, fluidos portadores y principios activos biocidas. Las diferencias en las formulaciones de recubrimiento proporcionan características de película ajustadas específicamente para la parte y su uso final. A menudo, no se puede formular un tipo de material de recubrimiento para proporcionar todas las propiedades deseadas. Se pueden aplicar varias capas de materiales de recubrimiento diferentes a un polímero base para formar la película de recubrimiento.

45 El material compuesto polimérico según otra forma de realización preferida de la presente invención puede ser una estructura de recubrimiento multicapa y el principio activo biocida se incorpora en una o repetidas capas de recubrimiento.

50 Mediante la incorporación del principio activo biocida en capas de recubrimiento repetidas se puede conseguir un control incluso mejor de las velocidades de difusión y/u ósmosis. Además, los diferentes principios activos biocidas se pueden incorporar en diferentes capas. No obstante, la presente invención también se refiere a una forma de realización en la que una mezcla de al menos dos principios activos biocidas se incorporan en una capa de recubrimiento. Dependiendo del crecimiento de la planta y de los posibles requerimientos de cambios estacionales en términos de plagas, hongos, y similares, se puede proporcionar una aproximación hecha a medida para el tratamiento biocida.

El al menos un principio activo biocida se puede incorporar en la misma capa de recubrimiento que los aglutinantes. Se prefiere una forma de realización en la que la capa con al menos un biocida comprenda gelatina.

55 El biocida orgánico se selecciona preferentemente del grupo que consiste en pesticidas, herbicidas, insecticidas,

alguicidas, fungicidas, moluscicidas, acaricidas, y rodenticidas. Además, el biocida orgánico se puede seleccionar incluso más preferentemente del grupo que consiste en germicidas, antibióticos, antibacterianos, antivirales, antifúngicos, antisépticos, antiprotozoos, y antiparásitos.

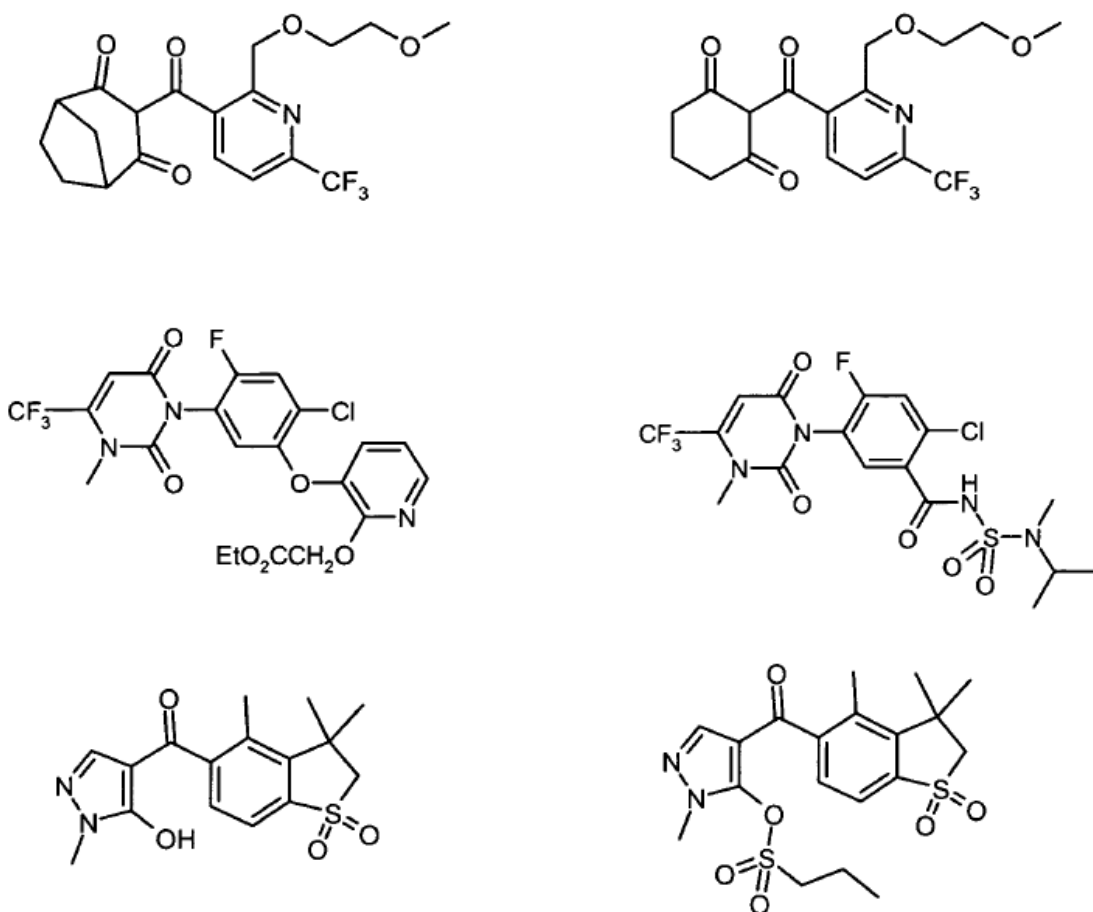
5 En otra forma de realización preferida de la invención, el biocida orgánico se selecciona del grupo de antisépticos y/o desinfectantes para uso médico y alimenticio.

10 Puesto que las disposiciones administrativas para sustancias químicas que se consideran seguras para su uso en el campo de la agricultura, alimentación y medicina están cambiando constantemente, es más preferido para la presente invención que esos principios activos biocidas orgánicos cumplan con las disposiciones oficiales actuales para sustancias químicas y especialmente para antisépticos y desinfectantes en esos campos. Preferentemente se usan como principios activos biocidas según la presente invención, especialmente aquellas sustancias que se listan en la Directiva de productos biocidas europea (98/8/EC) por la Comisión Europea.

15 En otra forma de realización preferida de la presente invención el biocida orgánico se selecciona del grupo que consiste en herbicidas acetamidas y anilidas, herbicidas de tiocarbamato, herbicidas clorofenoxi, herbicidas dipiridilo, herbicidas dinitrocresólicos, herbicidas ciclohexiloxima, herbicidas fosfonato, herbicidas triazolón, derivados de herbicidas urea y/o sus mezclas.

Los herbicidas particulares según la presente invención se seleccionan del grupo que consiste en acetoclor, acibenzolar, acibenzolar-s-metilo, acifluorfen, acifluorfen-sódico, aclonifen, alaclor, alidoclor, aloxidim, aloxidim-sódico, ametrin, amicarbazona, amidoclor, amidosulfuron, aminopiridil, amitrol, sulfamat de amonio, ancimidol, anilofos, asulam, atrazina, azafenidin, azimsulfuron, aziprotrín, BAH-043, BAS-140H, BAS-693H, BAS-714H, BAS-762H, BAS-776H, BAS-800H, beflubutamid, benazolin, benazolin-etilo, bencarbazona, benfluralin, benfuresato, bensulida, bensulfuron-metilo, bentazona, benzfendizona, benzobiciclon, benzofenap, benzoilflúor, benzoilprop, bifenox, bilanafos, bilanafos-sódico, bispiribac, bispiribac-sódico, bromacil, bromobutida, bromofenoxim, bromoxinil, bromuron, buminafos, busoxinona, butaclor, butafenacil, butamifos, butenaclor, butralin, butroxidim, butilato, cafenstrol, carbetamida, carfentrazona, carfentrazona-etilo, clometoxifen, cloramben, clorazifop, clorazifop-butilo, 25 clorbromuron, clorbufam, clorfenac, clorfenac-sódico, clorfenprop, clorflurenol, clorflurenol-metilo, cloridazon, clorimuron, clorimuron-etilo, cloromequat-clorid, clornitrofen, cloroftalim, clortal-dimetilo, clorotoluron, clorsulfuron, cinidon, cinidon-etilo, cinmetilin, cinosulfuron, cletodim, clodinafop, clodinafop-propargilo, clofencet, clomazona, clomeprop, cloprop, clopiralid, cloransulam, cloransulam-metilo, cumiluron, cianamida, cianazina, ciclanilida, cicloato, ciclosulfamuron, cicloxidim, cicluron, cihalofop, cihalofop-butilo, ciperquat, ciprazina, ciprazol, 2,4-D, 2,4-DB, 30 daimuron/dimron, dalapon, daminozida, dazomet, n-decanol, desmedifam, desmetrin, detosil-pirazolato (DTP), dialato, dicamba, diclobenil, diclorprop, diclorprop-p, diclofop, diclofop-metilo, diclofop-p-metilo, diclosulam, dietatil, dietatil-etilo, difenoxuron, difenzoquat, diflufenican, diflufenzopir, diflufenzopir-sódico, dimefuron, dikegulac-sódico, dimefuron, dimepiperato, dimetaclor, dimetametrin, dimetenamid, dimetenamid-p, dimetipin, dimetrasulfuron, dinitramina, dinoseb, dinoterb, difenamid, dipropetrin, diquat, diquat-dibromuro, ditiopir, diuron, DNOC, eglinazina-etilo, endotal, eptc, esprocarb, etalfluralin, etametsulfuron-metilo, etefon, etidimuron, etiozin, etofumesato, etoxifen, etoxifen-etilo, etoxisulfuron, etobenzanid, F-5331, es decir, N-[2-clor-4-fluor-5-[4-(3-fluopropil)-4,5-dihidro-5-oxo-1H-tetrazol-1-il]-fenil]-etansulfonamid, fenoprop, fenoxaprop, fenoxaprop-p, fenoxaprop-etilo, fenoxaprop-p-etilo, fentrazamida, fenuron, flamprop, flamprop-m-isopropilo, flamprop-m-metilo, flazasulfuron, florasulam, fluazifop, fluazifop-p, fluazifop-butilo, fluazifop-p-butilo, fluazolato, flucarbazona, flucarbazona-sódica, flucetosulfuron, 40 flucloralin, flufenacet (tiafluamida), flufenpir, flufenpir-etilo, flumetralin, flumetsulam, flumiclorac, flumiclorac-pentil, flumioxazin, flumipropin, fluometuron, fluorodifen, fluoroglicofen, fluoroglicofen-etilo, flupoxam, flupropacil, flupropionato, flupirsulfuron, flupirsulfuron-metil-sódico, flurenol, flurenol-butilo, fluridona, flurocloridona, fluroxipir, fluroxipir-meptilo, flurprimidol, flurtamona, flutiacet, flutiacet-metilo, flutiamida, fomesafen, foramsulfuron, forclorfenuron, fosamina, furiloxifen, ácido gibberelínico, glufosinato, 1-glufosinato, 1-glufosinato de amonio, 45 glufosinato de amonio, glifosato, glifosato-isopropilamonio, H-9201, halosafen, halosulfuron, halosulfuron-metilo, haloxifop, haloxifop-p, haloxifop-etoxietilo, haloxifop-p-etoxietilo, haloxifop-metilo, haloxifop-p-metilo, hexazinona, hnpc-9908, HOK-201, HW-02, imazametabenz, imazametabenz-metilo, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin, imazetapir, imazosulfuron, inabenfida, indanofan, ácido indolacético (IAA), ácido 4-indol-3-il-butanoico (IBA), yodosulfuron, yodosulfuron-metil-sódico, ioxinil, isocarbamid, isopropalin, isoproturon, isouron, isoxaben, isoxaclortol, isoxaflutol, isoxapirifop, IDH-100, KUH-043, KUH-071, karbutilato, cetospiradox, lactofen, lenacil, linuron, hidrazida del ácido maleínico, MCPA, MCPB, MCPB-metilo, -etilo y -sódico, mecoprop, mecoprop-sódico, mecoprop-butotilo, mecoprop-p-butotilo, mecoprop-p-dimetilamonio, mecoprop-p-2-etilhexilo, mecoprop-p-calio, mefenacet, mefluidida, mepiquat-clorid, mesosulfuron, mesosulfuron-metilo, mesotriona, metabenztiázuron, metam, metamifop, metamitron, metazaclor, metazol, metoxifenona, metildimron, 1-metilciclopropen, metilisotiocianat, metobenzuron, metobenzuron, 55 metobromuron, metolaclor, s-metolaclor, metosulam, metoxuron, metribuzin, metsulfuron, metsulfuron-metilo, molinola, monalida, monocarbamida, monocarbamida-dihidrogenosulfat, monolinuron, monosulfuron, monuron, MT 128, MT-5950, es decir, N-[3-clor-4-(1-metiletil)-fenil]-2-metilpentanamida, NGGC-011, naproanilida, napropamida, naptalam, NC-310, es decir, 4-(2,4-diclorobenzoil)-1-metil-5-benciloxipirazol, neburon, nicosulfuron, nipiraclofen, nitratin, nitrofen, nitrofenolat-sódico (mezcla de isómeros), nitrofluorfen, ácido nonanoico, norflurazon, orbencarb, ortosulfamuron, oryzalin, oxadiargilo, oxadiazon, oxasulfuron, oxaziclomefona, oxifluorfen, paclobutrazol, paraquat, paraquat-diclorid, ácido pelargónico (ácido nonanoico), pendimetalin, pendralin, penoxsulam, pentanoclor, pentoxazona, perfluidona, petoxamid, fenisofam, fenmedifam, fenmedifam-etilo, picloram, picolinafen, pinoxaden, piperofos, pirifenop, pirifenop-butilo, pretilaclor, primisulfuron, primisulfuron-metilo, probenazol, profluzol, prociazina,

prodiamina, prifluralina, profoxidim, prohexadiona, prohexadiona-cálcica, prohidrojasmona, prometón, prometrin, propaclor, propanil, propaquizafop, propazina, profam, propisoclor, propoxicarbazona, propoxicarbazona-sódica, propizamida, prosulfalin, prosulfocarb, prosulfuron, prinaclor, piracilonil, piraflufen, piraflufen-etilo, pirasulfotol, pirazolinato (pirazolato), pirazosulfuron-etilo, pirazoxifen, piribambenz, piribambenz-isopropilo, piribenzoxim, 5 piributicarb, piridafol, piridato, piriftalid, piriminobac, piriminobac-metilo, pirimisulfan, piritiobac, piritiobac-sódico, piroxasulfona, piroxsulam, quinclorac, quinmerac, quincloamina, quizalofop, quizalofop-etilo, quizalofop-p, quizalofop-p-etilo, quizalofop-p-tefuril, rimsulfuron, sebumeton, setoxidim, siduron, simazina, simetrin, SN-106279, sulcotriona, sulfalato (cdec), sulfentrazona, sulfomeruron, sulfometuron-metilo, sulfosato (glifosato-trimesio), 10 sulfosulfuron, SYN-523, SYP-249, SYP-298, SYP-300, tebutam, tebutiuron, tecnazeno, tefuriltriona, tembotriona, tepraloxidim, terbacil, terbucarb, terbuclor, terbumeton, terbutilazina, terbutrin, th-547, tenilclor, tiafluamida, tiazafluron, tiazopir, tidiazimin, tidiazuron, tiencarbazona, tiencarbazona-metilo, tifensulfuron, tifensulfuron-metilo, tiobencarb, tiocarbazil, topramezona, tralkoxidim, trialato, triasulfuron, triaziflam, triazofenamida, tribenuron, tribenuron-metilo, ácido tricloroacético (tea), triclopir, tridifano, trietazina, trifloxisulfuron, trifloxisulfuron-sódico, trifluralin, triflusulfuron, triflusulfuron-metilo, trimeturon, trinexapac, trinexapac-etilo, tritosulfuron, tsitodef, uniconazol, 15 uniconazol-p, vernolato, ZJ-0166, ZJ-0270, ZJ-0543, ZJ-0862, así como los siguientes compuestos:



En otra forma de realización preferida de la presente invención, el biocida orgánico se selecciona del grupo que consiste en insecticidas antibióticos, insecticidas de ciclodieno, reguladores del crecimiento de insectos, insecticidas de carbamato, insecticidas nicotinoides, herbicidas piretroides, insecticidas de oxadiacina, insecticidas de organofósforo y/o sus mezclas. 20

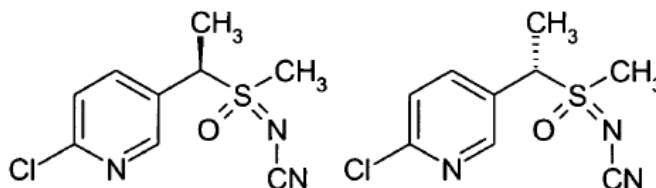
Los siguientes insectos se pueden mencionar como ejemplos y como formas preferidas - pero sin ninguna limitación:

escarabajos, tales como *Hilotrupes bajulus*, *Cloroforus pilosis*, *Anobium punctatum*, *Xestobium rufovillosum*, *Ptilinus pecticornis*, *Dendrobium pertinex*, *Ernobius mollis*, *Priobium carpini*, *Lyctus brunneus*, *Lyctus africanus*, *Lyctus planicollis*, *Lyctus linearis*, *Lyctus pubescens*, *Trogoxilon aequale*, *Mintes rugicollis*, *Xileborus spec.* *Tryptodendron spec.* *Apate monachus*, *Bostrychus capucins*, *Heterobostrychus brunneus*, *Sinoxilon spec.* *Dinoderus minutus*; 25 himenópteros, tales como *Sirex juvencus*, *Urocetus gigas*, *Urocetus gigas tagnus*, *Urocetus augur*; termitas, tales como *Kaloterms flavicollis*, *Cryptotermes brevis*, *Heterotermes indicola*, *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes santonensis*, *Reticulitermes lucifugus*, *Mastotermes darwiniensis*, *Zootermopsis nevadensis*, *Coptotermes*

formosanus; tisanuros, tales como *Lepisma saccharina*.

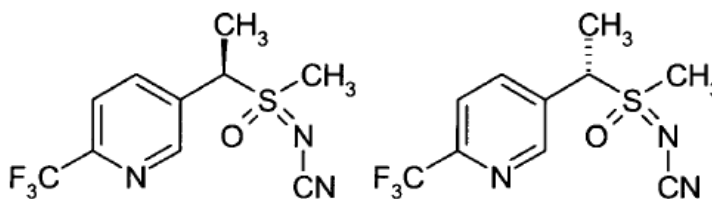
Los insecticidas particulares según la presente invención se seleccionan del grupo que consiste en inhibidores de la acetilcolinesterasa (AChE) tales como, por ejemplo, carbamatos, por ejemplo, alanycarb, aldicarb, aldoxicarb, alixicarb, aminocarb, bendiocarb, benfuracarb, bufencarb, butacarb, butocarboxim, butoxicarboxim, carbarilo, carbofuran, carbosulfan, cloetocarb, dimetilan, etiofencarb, fenobucarb, fenotiocarb, formetanato, furatiocarb, isoprocarb, metam-sódico, metiocarb, metomilo, metolcarb, oxamil, pirimicarb, promecarb, propoxur, tiodicarb, tiofanox, trimetacarb, XMC, y xililcarb; u organofosfatos, por ejemplo, acefato, azametifos, azinfos (-metilo, -etilo), bromofos-etilo, bromfenvinfos (-metilo), butatíofos, cadusafos, carbofenotion, cloretoxifos, clorfenvinfos, clormefos, clorpirifos (-metilo/-etilo), coumafos, cianofenfos, cianofos, clorfenvinfos, demeton-S-metilo, demeton-S-metilsulfon, dialifos, diazinon, diclofention, diclorvos/DDVP, dicrotofos, dimetoato, dimetilvinfos, dioxabenzofos, disulfoton, EPN, etion, etoprofos, etrimfos, famfur, fenamifos, fenitrotrion, fensulfotion, fention, flupirazofos, fonofos, formotion, fosmetilan, fostiazato, heptenofos, yodofenfos, iprobenfos, isazofos, isofenfos, isopropilo, O-salicilato, isoxation, malation, mecarbam, metacrifos, metamidofos, metidation, mevinfos, monocrotofos, naled, ometoato, oxidemeton-metilo, paration (-metilo/-etilo), fentoato, forato, fosadona, fosmet, fosfamidon, fosfocarb, foxim, pirimifos (-metilo/-etilo), profenofos, propafos, propetamfos, protiofos, protoato, piraclofos, piridafention, piridation, quinalfos, sebufos, sulfotep, sulprofos, tebupirimfos, temefos, terbufos, tetraclovinfos, tiometon, triazofos, triclorfon, vamidotion, e imicafos. Antagonistas de los canales de cloruro controlados por GABA tales como, por ejemplo, organocloro, por ejemplo, camfeclor, clordano, endosulfan, gamma-HCH, HCH, heptaclor, lindano, y metoxiclor; o fiproles (fenilpirazoles), por ejemplo, acetoprol, etiprol, fipronil, pirafluprol, piriprol, y vaniliprol. Moduladores de los canales de sodio/bloqueantes de los canales de sodio dependientes de voltaje, tales como, por ejemplo, piretroides, por ejemplo, acrinatrin, aletrin (d-cis-trans, d-trans), beta-ciflutrin, bifentrin, bioaletrin, isómero S-ciclopentilo de bioaletrin, bioetanometrin, biopermetrin, bioresmetrin, clovaportrin, cis-cipermetrin, cis-resmetrin, cis-permetrin, clocitrin, cicloprotrin, ciflutrin, cihalotrin, cipermetrin (alfa-, beta-, teta-, zeta-), cifenotrin, deltametrin, empertrin (isómero 1R), esfenvalerato, etofenprox, fenflutrin, fenpropatrin, fenpiritrin, fenvalerato, flubrocitrinato, flucitrinato, flufenprox, flumetrin, fluvalinato, fubfenprox, gamma-cihalotrin, imiprotrin, kadetrin, lambda-cihalotrin, metoflutrin, permetrin (cis-, trans-), fenotrin (isómero trans 1R), praletrin, proflutrin, protrifenbute, piresmetrin, resmetrin, RU 15525, silafluofen, tau-fluvalinato, teflutrin, teraletrin, tetrametrin (isómero 1R), tralometrin, transflutrin, ZXI 8901, piretrin (piretrum), eflusilanat; DDT; o metoxiclor. Agonistas/antagonistas del receptor nicotinérgico de acetilcolina tales como, por ejemplo, cloronicotinilas, por ejemplo, acetamiprid, clotianidin, dinotefuran, imidacloprid, imidacloz, nitenpiram, nitiazina, tiacloprid, tiametoxam, AKD-1022, nicotina, bensultap, cartap, tiosultap-sódico, y tiocilam. Moduladores (agonistas) del receptor alostérico de acetilcolina tales como, por ejemplo, espinosinas, por ejemplo, espinosad y espinetoram. Activadores de los canales de cloruro, tales como, por ejemplo, mectinas/macrólidos, por ejemplo, abamectina, emamectina, benzoato de emamectina, ivermectina, lepimectina, y milbemectina; o análogos de hormonas juveniles, por ejemplo, hidropreno, kinopreno, metopreno, epofenonano, tripreno, fenoxicarb, piriproxifen, y diofenolan. Principios activos con mecanismos de acción desconocidos o no específicos tales como, por ejemplo, agentes basificantes, por ejemplo, bromuro de metilo, cloropirina y fluoruro de sulfurilo; ancidas selectivos, por ejemplo, criorlita, pimetozina, pirfluquinazon y flonicamid; o inhibidores del crecimiento de ácaros, por ejemplo, clofentezina, hexitiazox, etoxazol. Inhibidores de la fosforilación oxidativa, disruptores del ATP tales como, por ejemplo, diafenthiuron; compuestos de organoestaño, por ejemplo, azocicloestaño, cihexaestaño y óxido de fenbutaestaño; o propargita, tetradifon. Desacopladores de la fosforilación oxidativa que actúan interrumpiendo el gradiente de protones H tales como, por ejemplo, clorfenapir, binapacril, dinobuton, dinocap y DNOC. Disruptores microbianos de la membrana intestinal de los insectos tales como, por ejemplo, cepas de *Bacillus turingiensis*. Inhibidores de la biosíntesis de quitina tales como, por ejemplo, benzoilureas, por ejemplo, bistrifluron, clorfluazuron, diflubenzuron, fluazuron, flucicloxuron, flufenoxuron, hexaflumuron, lufenuron, novaluron, noviflumuron, penfluron, teflubenzuron o triflumuron. Buprofezin. Disruptores de la muda tales como, por ejemplo, ciromazina. Agonistas/disruptores de ecdisona tales como, por ejemplo, diacilhidrazinas, por ejemplo, cromafenozida, halofenozida, metoxifenozida, tebufenozida, y JS-118; o azadirachtin. Agonistas octopaminérgicos tales como, por ejemplo, amitraz. Inhibidores del transporte de electrones en el sitio III/inhibidores del transporte de electrones en el sitio II tales como, por ejemplo, hidrametilnon; acequinocilo; fluacipirim; o ciflumetofen y cienopirafen. Inhibidores del transporte de electrones tales como, por ejemplo, inhibidores del transporte de electrones en el sitio I, del grupo de acaricidas METI, por ejemplo, fenazaquin, fenpiroximato, pirimidifen, piridaben, tebufenpirad, tolfenpirad, y rotenona; o bloqueantes de los canales de sodio dependientes de voltaje, por ejemplo, indoxacarb y metaflumizona. Inhibidores de la biosíntesis de ácidos grasos tales como, por ejemplo, derivados del ácido tetrónico, por ejemplo, espiroclifofen y espiromesifen; o derivados del ácido tetrámico, por ejemplo, espirotetramat. Inhibidores neuronales con mecanismos de acción desconocidos, por ejemplo, bifenazato. Efectores del receptor rianodina tales como, por ejemplo, diamidas, por ejemplo, flubendiamida, (R),(S)-3-cloro-N<sup>1</sup>-[2-metil-4-[1,2,2,2-tetrafluoro-1-(trifluorometil)etil]fenil]-N<sup>2</sup>-(1-metil-2-metilsulfoniletil)ftalamida, clorantraniliprol (Rynaxypyr), o Cyazypyr. Principios activos adicionales con mecanismos de acción desconocidos tales como, por ejemplo, amido-flumet, benclotiaz, benzoximato, bromopropilato, buprofezin, chinometionat, clordimeform, clorobencilato, clotiazoben, ciclopreno, dicofol, diciclanil, fenoxacrim, fentripanil, flubencimina, flufenerim, flutenzin, gossypure, japonilure, metoxadiazona, petróleo, oleato de potasio, piridalilo, sulfuramid, tetrasul, triaratenol o verbutina; o uno de los siguientes compuestos activos conocidos 4-[[[(6-bromopirid-3-il)metil](2-fluoretil)amino]furan-2(5H)-on (conocido por el documento WO 2007/115644), 4-[[[(6-fluoropirid-3-il)metil](2,2-difluoretil)amino]furan-2(5H)-on (conocido por el documento WO 2007/115644), 4-[[[(2-clor-1,3-tiazol-5-il)metil](2-fluoretil)amino]furan-2(5H)-on (conocido por el documento WO 2007/115644), 4-[[[(6-cloropirid-3-il)metil](2-fluoretil)amino]furan-2(5H)-on (conocido por el documento WO

2007/115644), 4-[[[(6-clorpirid-3-il)metil](2,2-difluoretil)amino]furan-2(5H)-on conocido por el documento WO 2007/115644), 4-[[[(6-clor-5-fluorpirid-3-il)metil](metil)amino]furan-2(5H)-on (conocido por el documento WO 2007/115643), 4-[[[(5,6-diclorpirid-3-il)metil](2-fluoretil)amino]furan-2(5H)-on (conocido por el documento WO 2007/115646), 4-[[[(6-clor-5-fluorpirid-3-il)metil](ciclopropil)amino]furan-2(5H)-on (conocido por el documento WO 2007/115643), 4-[[[(6-clorpirid-3-il)metil](ciclopropil)amino]furan-2(5H)-on (conocido por el documento EP-A-0 539 588), 4-[[[(6-clorpirid-3-il)metil](metil)amino]furan-2(5H)-on (conocido por el documento EP-A-0 539 588), [(6-clorpiridin-3-il)metil](metil)oxido- $\lambda$ 4-sulfanilidencianamid (conocido por el documento WO 2007/149134), [1-(6-clorpiridin-3-il)etil](metil)oxido- $\lambda$ 4-sulfanilidencianamid (conocido por el documento WO 2007/149134) y sus diastereómeros (A) y (B)



(A) (B)

(también conocido por el documento WO 2007/149134), [(6-trifluormetilpiridin-3-il)metil](metil)oxido- $\lambda$ 4-sulfanilidencianamid (conocido por el documento WO 2007/095229), o [1-(6-trifluormetilpiridin-3-il)etil](metil)oxido- $\lambda$ 4-sulfanilidencianamid (conocido por el documento 10 WO 2007/149134) y sus diastereómeros (C) y (D)



(C) (D).

(también conocido por el documento WO 2007/149134).

En otra forma de realización preferida de la presente invención el biocida orgánico se selecciona del grupo que consiste en fungicidas de acetamida y anilida, fungicidas de nitrógeno alifático, fungicidas aromáticos, fungicidas de tiocarbamato, fungicidas de oxazol, fungicidas de organofósforo, fungicidas de ftalimida, fungicidas de estrobilurin, fungicidas derivados de urea, compuestos antisépticos de amonio cuaternario, compuestos antisépticos relacionados de amonio cuaternario como gluconato de clorhexidina, clorhidrato de polihexametilénbiguanida, diclorhidrato de octenidina y/o sus mezclas.

Fungicidas particulares según la presente invención se seleccionan del grupo que consiste en inhibidores de la síntesis de ácidos nucleicos tales como, por ejemplo, benalaxilo, benalaxil-M, bupirimato, clozilacon, dimetirimol, etirimol, furalaxilo, himexazol, mafenoxam, metalaxilo, metalaxil-M, ofurace, oxadixilo y ácido oxolínico. Inhibidores de la mitosis y de la división celular tales como, por ejemplo, benomilo, carbendazim, clorfenazol, dietofencarb, etaboxam, fuberidazol, profenofos, pencicuron, tiabendazol, tiofanato, tiofanato-metilo y zoxamida. Inhibidores de la respiración tales como, por ejemplo, difumetorim como inhibidor de la respiración CI; bixafen, boscalid, carboxin, fenfuram, flutolanil, fluopiram, furametpir, furmeciclox, mepronil, oxicarboxin, pentiopirad, tifulzamida como inhibidor de la respiración CII; amisulbrom, azoxistrobin, ciazofamid, dimoxistrobin, enestrobina, famoxadona, fenamidona, fluoxastrobin, kresoxim-metilo, metominostrobin, orysastrobin, picoxistrobin, piraclostrobin, piribencarb, trifloxistrobin como inhibidor de la respiración CIII. Compuestos capaces de actuar como desacopladores tal como, por ejemplo, dinocap, fluazinam y meptildinocap. Inhibidores de la producción de ATP tales como, por ejemplo, acetato de fentin, cloruro de fentin, hidróxido de fentin, y siltiofam. Inhibidores de la biosíntesis de aminoácidos y/o proteínas tales como, por ejemplo, andoprim, blasticidin-S, ciprodinil, kasugamicina, clorhidrato hidratado de kasugamicina, mepanipirim y pirimetanil. Inhibidores de la transducción de señales tales como, por ejemplo, fenpiclonil, fludioxonil y quinoxifen. Inhibidores de la síntesis de lípidos y membranas tales como, por ejemplo, bifenilo, clozolinato, edifenfos, etridiazol, yodocarb, iprobenfos, iprodiona, isoprothiolano, procimidona, propamocarb, clorhidrato de propamocarb, pirazofos, tolclorfos-metilo y vinclozolin. Inhibidores de la biosíntesis de ergosterol tales como, por ejemplo, aldimorph, azaconazol, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, difenoconazol, diniconazol, diniconazol-M, dodemorph, acetato de dodemorph, epoxiconazol, etaconazol, fenarimol, fenbuconazol, fenhexamid, fenpropidin, fenpropimorph, fluquinconazol, flurprimidol, flusilazol, flutriafol, furconazol, furconazol-cis, hexaconazol, imazalilo, imazalilsulfato, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanil, naftifina, nuarimol, oxpoconazol,



paclobutrazol, pefurazoato, penconazol, piperalin, procloraz, propiconazol, protioconazol, piributicarb, pirifenox, quinconazol, simeconazol, espiroxamina, tebuconazol, terbinafina, tetraconazol, triadimefon, triadimenol, tridemorph, triflumizol, triforina, triticonazol, uniconazol, viniconazol y voriconazol. Inhibidores de la síntesis de la pared celular tales como, por ejemplo, bentiavalicarb, dimetomorph, flumorph, iprovalicarb, mandipropamid, polioxinas, polioxorim, validamicina A, y valifenal. Inhibidores de la biosíntesis de melanina tales como, por ejemplo, carpropamid, diclocimet, fenoxanil, ftalida, piroquilon y triciclazol. Compuestos capaces de inducir la defensa de un hospedador tales como, por ejemplo, acibenzolar-S-metil probenazol, y tiadinil. Compuestos capaces de tener una acción multisitio tales como, por ejemplo, la mezcla de Bordeaux, captafol, captan, clorotalonil, naftenato de cobre, óxido de cobre, oxiclورو de cobre, preparaciones de cobre tales como hidróxido de cobre, sulfato de cobre, diclofluanid, ditianon, dodina, base libre de dodina, ferbam, fluorofolpet, folpet, guazatina, acetato de guazatina, iminoctadina, albesilato de iminoctadina, triacetato de iminoctadina, mancozeb, mancozeb, maneb, metiram, metiram cinc, oxina-cobre, propineb, azufre y preparaciones de azufre incluyendo polisulfuro de calcio, tiram, tolilfluanid, zineb y ziram. Compuestos adicionales como por ejemplo 3-(difluorometil)-1-metil-N-[(9R)-9-(1-metiletil)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-5-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, 3-(difluorometil)-1-metil-N-[(9S)-9-(1-metiletil)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-5-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, 3-(difluorometil)-N-[4'-(3,3-dimetilbut-1-in-1-il)bifenil-2-il]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, 2-cloro-N-(4'-prop-1-in-1-ilbifenil-2-il)piridin-3-carboxamida, 2-cloro-N-[4'-(3,3-dimetilbut-1-in-1-il)bifenil-2-il]piridin-3-carboxamida, 5-fluoro-1,3-dimetil-N-(4'-prop-1-in-1-ilbifenil-2-il)-1H-pirazol-4-carboxamida, N-[4'-(3,3-dimetilbut-1-in-1-il)bifenil-2-il]-5-fluoro-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxamida, 3-(difluorometil)-1-metil-N-(4'-prop-1-in-1-ilbifenil-2-il)-1H-pirazol-4-carboxamida, 3-(difluorometil)-N-[4'-(3-metoxi-3-metilbut-1-in-1-il)bifenil-2-il]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(3-terc-butil-2-etenilfenil)-1-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-4-carboxamida, 1-metil-N-[9-(1-metiletil)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-5-il]-3-(trifluorometil)-4,5-dihidro-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(4'-clorobifenil-2-il)-1-metil-3-(trifluorometil)-4,5-dihidro-1H-pirazol-4-carboxamida, N-[9-(diclorometiliden)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-5-il]-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-[4'-(3-ciano-3-metilbut-1-in-1-il)bifenil-2-il]-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, rel-3-(difluorometil)-1-metil-N-[(1R,4S)-4-(1-metiletil)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-5-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, N-[9-(dibromometiliden)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-5-il]-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, rel-3-(difluorometil)-1-metil-N-[(1R,4S)-9-metiliden-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-5-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, rel-3-(difluorometil)-1-metil-N-[(1R,4S)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-5-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, 3-(difluorometil)-N-[9-(difluorometiliden)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-5-il]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-[2-(1,3-dimetilbutil)fenil]-5-fluoro-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-{2-[1,1'-bi(ciclopropil)-2-il]fenil}-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2E)-2-(2-[[6-(3-cloro-2-metilfenoxi)-5-fluoropirimidin-4-il]oxi]fenil)-2-(metoxiimino)-N-metiletanamida, 2-cloro-N-(1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il)piridin-3-carboxamida, N-(3-etil-3,5,5-trimetilciclohexil)-3-(formilamino)-2-hidroxibenzamida, 5-metoxi-2-metil-4-(2-[[[(1E)-1-[3-(trifluorometil)fenil]etiliden}amino]oxi]metil]fenil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-ona, (2E)-2-(metoxiimino)-N-metil-2-(2-[[[(1E)-1-[3-(trifluorometil)fenil]etiliden}amino]oxi]metil]fenil)etanamida, (2E)-2-(metoxiimino)-N-metil-2-[2-[(E)-{(1-[3-(trifluorometil)fenil]etoxi]imino)metil]fenil]etanamida, (2E)-2-[2-[[[(1E)-1-(3-{(E)-1-fluoro-2-feniletetil]oxi}fenil]etiliden}amino]oxi]metil]fenil)-2-(metoxiimino)-N-metiletanamida, 1-(4-clorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)cicloheptanol, 1-(2,2-dimetil-2,3-dihidro-1H-inden-1-il)-1H-imidazol-5-carboxilato de metilo, N-etil-N-metil-N'-[2-metil-5-(trifluorometil)-4-[3-(trimetilsilil)propoxi]fenil]imidoformamida, N-etil-N-metil-N'-[2-metil-5-(trifluorometil)-4-[3-(trimetilsilil)propoxi]fenil]imidoformamida, N'-[5-(difluorometil)-2-metil-4-[3-(trimetilsilil)propoxi]fenil]-N-etil-N-metilimidoformamida, O-{1-[(4-metoxifenoxi)metil]-2,2-dimetilpropil}1H-imidazol-1-carbotioato, N-[2-(4-{[3-(4-clorofenil)prop-2-in-1-il]oxi}-3-metoxifenil)etil]-N2-(metilsulfonil)valinamida, 5-cloro-6-(2,4,6-trifluorofenil)-N-[(1R)-1,2,2-trimetilpropil][1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-amina, 5-cloro-N-[(1R)-1,2-dimetilpropil]-6-(2,4,6-trifluorofenil)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-amina, 5-cloro-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)[1,2,4]triazolo[1,5-a]piridina, propamocarb-fosetil, (2E)-2-[2-[[[(1E)-1-(3-{(E)-1-fluoro-2-feniletetil]oxi}fenil]etiliden}amino]oxi]metil]fenil)-2-(metoxiimino)-N-metiletanamida, 1-[(4-metoxifenoxi)metil]-2,2-dimetilpropil-1H-imidazol-1-carboxilato, 1-metil-N-[2-(1,1,2,2-tetrafluoroetoxi)fenil]-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-4-carboxamida, 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)piridina, 2-butoxi-6-yodo-3-propil-4H-cromen-4-ona, 2-fenilfenol y sus sales, 3-(difluorometil)-1-metil-N-[2-(1,1,2,2-tetrafluoroetoxi)fenil]-1H-pirazol-4-carboxamida, 3,4,5-tricloropiridin-2,6-dicarbonitrilo, 3-[5-(4-clorofenil)-2,3-dimetilisoxazolidin-3-il]piridina, 3-cloro-5-(4-clorofenil)-4-(2,6-difluorofenil)-6-metilpiridazina, 4-(4-clorofenil)-5-(2,6-difluorofenil)-3,6-dimetilpiridazina, quinolin-8-ol, bentiazol, betoxazin, capsimicina, carvona, chinometionat, cufraneb, ciflufenamid, cimoxanil, dazomet, debacarb, diclorofen, diclomezina, dicloran, difenzoquat, difenzoquat metilsulfato, difenilamina, ecomato, ferimzona, flumetover, fluopicolida, fluoroimida, flusulfamida, fosetil-aluminio, fosetil-calcio, fosetil-sodio, hexaclorobenceno, irumamicina, isotianil, metasulfocarb, (2E)-2-[2-[[[(ciclopropil[(4-metoxifenil)imino]metil]tio)metil]fenil]-3-metoxiacrilato de metilo, isotiocianato de metilo, metrafenona, mildiomicina, N-(4-cloro-2-nitrofenil)-N-etil-4-metilbencenosulfonamida, N-(4-clorobencil)-3-[3-metoxi-4-(prop-2-in-1-iloxi)fenil]propanamida, N-[(4-clorofenil)(ciano)metil]-3-[3-metoxi-4-(prop-2-in-1-iloxi)fenil]propanamida, N-[(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)metil]-2,4-dicloropiridin-3-carboxamida, N-[1-(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)etil]-2,4-dicloropiridin-3-carboxamida, N-[1-(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)etil]-2-fluoro-4-yodopiridin-3-carboxamida, N-{(Z)-[(ciclopropilmetoxi)imino] [6-(difluorometoxi)-2,3-difluorofenil]metil}-2-fenilacetamida, N-{(E)-[(ciclopropilmetoxi)imino] [6-(difluorometoxi)-2,3-difluorofenil]metil}-2-fenilacetamida, natamicina, dimetilditiocarbamato de níquel, nitrotal-isopropilo, octilnona, oxamocarb, oxifentiin, pentaclorofenol y sus sales, ácido fosforoso y sus sales, fosetilato de propamocarb, propanosina-sódica, proquinazid, pirrolnitrina, quintozeno, 5-amino-2-(1-metiletil)-4-(2-metilfenil)-3-oxo-2,3-dihidro-1H-pirazol-1-carbotioato de S-prop-2-en-1-ilo, tecloftalam, tecnazeno, triazóxido, triclámida, 5-cloro-N-fenil-N'-prop-2-in-1-iltiofen-2-sulfonohidrazida y zarilamid, 8-hidroxiquinolina-sulfato, 2,3-dibutil-6-cloro-tieno[2,3-d]pirimidin-4(3H)ona, cloroneb, protiocarb, binapacril y

ciprosulfamida.

Los nombres comunes se usan de acuerdo con la Organización Internacional de Normalización (ISO) o los nombres químicos, si fuera apropiado junto con el código numérico acostumbrado de los compuestos, y siempre comprenden todas las formas aplicables tales como ácidos, sales, éster, o modificaciones tales como isómeros, al igual que esteroisómeros e isómeros ópticos.

Los principios activos biocidas de la presente invención además pueden poseer carbonos asimétricos, y así engloban isómeros ópticos. Adicionalmente, los principios activos biocidas que se pueden usar según la invención pueden estar presentes en diferentes formas polimórficas o como una mezcla de diferentes formas polimórficas. Tanto los polimorfos puros como las mezclas polimórficas son adecuados según la invención.

El principio activo biocida que es adecuado según la invención se puede formular y/o aplicar con uno o más principios activos biocidas, compuestos o sinergistas adicionales. Estas combinaciones pueden proporcionar ciertas ventajas, tales como, sin limitación, presentar efectos sinérgicos para un mayor control de plagas de insectos, reducir las velocidades de aplicación del insecticida minimizando así cualquier impacto al medio ambiente y para seguridad del trabajador, controlar un espectro más amplio de plagas de insectos, proteger a las plantas de siembra de la fitotoxicidad, y mejorar la tolerancia para especies que no son plagas, tales como mamíferos y peces. Los compuestos adicionales incluyen, sin limitación, otros pesticidas, reguladores del crecimiento de plantas, fertilizantes, acondicionadores del suelo, u otros productos químicos agrícolas. Los sinergistas son compuestos que incrementan la acción del principio activo biocida, sin que sea necesario que el agente sinergista añadido sea activo por sí mismo.

Algunos de los principios activos biocidas que son adecuados según la invención actúan no sólo contra plagas de productos para higiene y almacenados, y plantas, sino también en el sector de medicina veterinaria contra parásitos animales (ecto y endoparásitos), tales como garrapatas duras, garrapatas, ácaros de la sarna, ácaros de las hojas, moscas (que muerden y que chupan), larvas parásitas de la mosca, piojos, piojos del cabello, piojos y pulgas de las plumas.

Algunos de los principios activos biocidas que son adecuados según la invención también tienen una fuerte acción insecticida contra insectos que destruyen materiales industriales. Los materiales industriales de la presente invención se entiende que significa materiales no vivos, tales como, preferentemente, plásticos, adhesivos, colas, papeles y cartones, cuero, madera y productos de madera procesados y composiciones de recubrimiento.

En otra forma de realización preferida el material compuesto de la presente invención comprende al menos un principio activo biocida que tiene una acción insecticida eficiente contra insectos que destruyen el polímero base.

Los principios activos biocidas que son adecuados según la invención asimismo se pueden emplear para proteger a los materiales compuestos que puedan entrar en contacto con el agua del mar o agua salobre, tales como cascos, pantallas, redes, edificios, sistemas de amarre y señalización, contra incrustaciones.

Además, algunos de los principios activos biocidas que son adecuados según la invención, solos o en combinación con otros compuestos activos, se pueden emplear como agentes antisuciedad.

El principio activo biocida de la presente invención es una sustancia no oleosa no líquida a temperatura ambiente con una baja volatilidad por lo que la sustancia puede ser sólida o se puede formular como una sustancia en forma sólida. La elección de esas sustancias mejora la capacidad de control de la liberación y la estabilidad de almacenamiento del material compuesto polimérico. Especialmente, se deben evitar como principios activos biocidas aceites esenciales debido a la dificultad para proporcionar una dispersión estable en el compuesto base polimérico o en la capa de recubrimiento sin la exudación del biocida. Además, la estabilidad mecánica del material compuesto polimérico se podría ver perjudicada en el proceso de producción debido al embalaje de burbuja y similares, si se incorporasen líquidos o sustancias con una volatilidad elevada.

El compuesto polimérico base según la presente invención se puede seleccionar del grupo que consiste en polietilentereftalato, cloruro de polivinilo, poliolefinas tales como polietileno (tales como, por ejemplo, LDPE, HDPE) y polipropileno, poliestireno, poliéster, poliéter, poliácido, policarbonato, poliamida y poliuretano que opcionalmente pueden comprender pigmentos, estabilizantes UV, absorbentes UV, absorbentes IR o difusores de la luz usados habitualmente. Estos materiales presentan la resistencia necesaria a una exposición al aire libre y se pueden usar en forma de películas flexibles así como artículos inflexibles moldeados como bandejas y macetas.

Según otra forma de realización preferida de la invención, la capa de recubrimiento tiene una captación de agua de al menos el 100% por área de la capa de recubrimiento dada. De esta forma, es posible proporcionar la movilidad necesaria para una emisión eficaz del biocida orgánico hacia la plaga o maleza objetivo por difusión y/u ósmosis.

Preferentemente, la capa de recubrimiento se basa en un material de recubrimiento polimérico superabsorbente. De esta forma, se puede diseñar a medida la captación de agua y el tiempo de pérdida de agua durante la exposición a la intemperie.

En una forma de realización preferida adicional de la invención, el polímero base es Corona tratado para mejorar la unión de la(s) capa(s) de recubrimiento al polímero base.

Se pueden incorporar aditivo(s), aglutinante(s) y el al menos un biocida en cualquier capa de recubrimiento del polímero base. Una forma de realización particularmente preferida de la presente invención es un polímero base tratado con Corona que comprende al menos una capa de recubrimiento con un aglutinante, preferentemente superabsorbentes y al menos una capa de recubrimiento con al menos un principio activo biocida. En una forma de realización preferida, el polímero base comprende adicionalmente al menos una capa de recubrimiento con un aditivo, preferentemente un endurecedor (para el aislamiento). En otra forma de realización preferida al menos una de estas capas de recubrimiento adicionalmente comprende gelatina. En una forma de realización más preferida de la invención las tres capas adicionalmente comprenden gelatina.

Preferentemente, el grosor de toda la capa de recubrimiento con el aglutinante(s), preferentemente superabsorbentes y también preferentemente con gelatina, está entre 1-100  $\mu\text{m}$ , preferentemente entre 5-40  $\mu\text{m}$ , y particularmente de manera preferida entre 10-30  $\mu\text{m}$ . La capa de recubrimiento completas se puede producir recubriendo varias capas de aglutinante(s), preferentemente superabsorbentes y también preferentemente gelatina, por ejemplo, con revestimiento en cascada o por cortina. El grosor de la capa de recubrimiento completa con al menos un principio activo biocida y también preferentemente con gelatina es de 0,5-5  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 1-4  $\mu\text{m}$ , y particularmente de manera preferida de 2-3  $\mu\text{m}$ . La capa de recubrimiento completa con biocida(s) y preferentemente también con gelatina se puede producir recubriendo varias capas del mismo biocida(s) o de biocidas diferentes y preferentemente con gelatina, por ejemplo, con revestimiento en cascada o por cortina.

El polímero base tiene un grosor de 10 a 250  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 10 a 150  $\mu\text{m}$ , y más preferentemente de 20 a 120  $\mu\text{m}$ , e incluso más preferentemente de 20-50  $\mu\text{m}$ .

En otra forma de realización preferida de la invención, el polímero base está preferentemente sobre ambas caras tratadas con Corona y presenta sobre ambas caras al menos dos capas que comprenden al menos una capa de recubrimiento con aglutinante(s), preferentemente superabsorbentes y al menos una capa de recubrimiento con al menos un biocida. En una forma de realización preferida, el polímero base comprende adicionalmente al menos una capa de recubrimiento con un aditivo, preferentemente un endurecedor (para el aislamiento). En otra forma de realización preferida al menos una de estas capas de recubrimiento adicionalmente comprende gelatina. En una forma de realización más preferida de la invención todas las capas adicionalmente comprenden gelatina.

En otra forma de realización de la presente invención el material compuesto polimérico puede resistir al menos 12 meses de exposición a la intemperie a la luz solar y al clima. Esto es independiente de si hay presente o no una capa de recubrimiento. Teniendo esa resistencia mínima se asegura que el compuesto polimérico cumpla con los requerimientos de uso previstos en agricultura como fumigación o película de cubierta orgánica o como bandejas reusables para la producción de plántulas (bandejas de semilla), por ejemplo.

Asimismo, el material compuesto polimérico no debe ser biodegradable o soluble en agua. La función del material compuesto polimérico debe ser aprovechable durante un periodo de tiempo prolongado de manera que, por ejemplo, ninguna maleza, peste u hongo pueda dañar las plantas a medida que crecen en un campo bajo la protección del material compuesto polimérico biocida. Además, los artículos de uso previsto como películas y bandejas deben ser usables durante un periodo de tiempo más amplio y deben ser no degradables en una temporada de plantación y recogida, por ejemplo. Especialmente, la estabilidad mecánica de las películas se debe mantener alta debido a que la película preferentemente se debe poder retirar del campo y reusar.

Está dentro del ámbito del material compuesto polimérico de la invención que se puedan usar pigmentos, aditivos y agentes de relleno adicionales que son ampliamente conocidos por los expertos en la materia.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la producción de un material compuesto polimérico según la presente invención que incluye las etapas de

- mezcla de al menos un compuesto polimérico base y al menos un principio activo biocida de manera que el principio activo biocida se incorpora en forma de dispersión molecular,
- formación del material compuesto polimérico en la forma deseada mediante el moldeo y/o formación de una película por moldeo por extrusión o soplado.

Hay cuatro procedimientos básicos usados para la mezcla de plásticos con los principios activos biocidas: mezclador seco, mezclador discontinuo, mezclador continuo, y extrusora de husillo. La selección del procedimiento está determinada por la condición del material, el volumen del producto final requerido, y la sensibilidad de los principios activos biocidas a la tensión de cizalladura y la temperatura de un fundido polimérico. El proceso de composición incluye dos fases: (1), mezcla de los materiales y (2) formación de la mezcla en pellas, láminas, barras, o agregados para el posterior procesamiento por moldeo y/o formación de la película.

Por tanto, la presente divulgación comprende un material compuesto polimérico, en el que el principio activo biocida se incorpora en el material compuesto polimérico en forma de dispersión molecular.

Una película de cubierta orgánica, película de fumigación, maceta de propagación, bandejas de semilla y/o bandejas de cosecha que comprenden un material compuesto polimérico según la presente invención también se producen mediante un procedimiento para su producción, que incluye las etapas de:

- 5                   •               mezcla de al menos un compuesto de recubrimiento y al menos un principio activo biocida, de manera que el principio activo biocida se incorpore en forma de dispersión molecular,
- recubrimiento del compuesto polimérico base con la mezcla anterior y curación de la mezcla para dar una capa de recubrimiento.

Por tanto, la presente invención comprende un material compuesto polimérico, en el que el principio activo biocida se incorpora a una capa de recubrimiento.

- 10   La expresión "compuesto de recubrimiento" se refiere a cualquier posible compuesto o compuestos que se pueden usar para incorporar el al menos un principio activo biocida sobre un polímero base. Compuestos de recubrimiento particularmente útiles según la presente invención son aglutinantes, tales como superabsorbentes y/o gelatina. En una forma de realización preferida de la invención se usan como compuestos de recubrimiento aglutinantes, preferentemente superabsorbentes y gelatina, y un endurecedor. En una forma de realización preferida adicional el
- 15   "compuesto de recubrimiento" también comprende un fluido portador.

Los compuestos de recubrimiento se pueden aplicar a la pieza de trabajo constituida del polímero base en una variedad de formas. Los compuestos de recubrimiento se pueden pulverizan sobre la parte, o la parte se puede sumergir en un tanque de material de recubrimiento. Otros procedimientos incluyen la ducha de partes con recubrimientos o en la laminación de partes entre grandes tambores para extender el recubrimiento.

- 20   El revestimiento en cascada o el revestimiento por cortina permiten de manera ventajosa la aplicación de múltiples capas, además de diferentes grosores, sobre el material compuesto polimérico en una etapa de trabajo.

- La aplicación de la capa de recubrimiento preferentemente se lleva a cabo mediante recubrimiento por cortina. El procedimiento de recubrimiento por cortina es muy conocido en el campo de películas y papeles fotográficos y se puede aplicar de manera ventajosa al recubrimiento de la presente invención. Los métodos mejorados de los
- 25   procedimientos de recubrimiento por cortina que se pueden usar para producir el material del compuesto polimérico de la presente invención incluyen procedimientos tales como se describen en los documentos EP 1 023 949 A1, EP 938 935 A2, US 5.906.865, DE 195 00 402, y EP 275 015 B1, que por lo tanto se incorporan por referencia.

- En el procedimiento de recubrimiento por cortina, una película o banda de papel se desplaza de manera continua mediante un dispositivo transportador a través de una zona de recubrimiento y así se recubre completa o
- 30   parcialmente con una o más capas mediante la cortina de líquido que cae libremente.

- En la industria fotográfica, este procedimiento se usa, por ejemplo, para aplicar recubrimientos fotosensibles y no fotosensibles. Estos recubrimientos comprenden principalmente múltiples capas formadas a partir de disoluciones de recubrimiento acuosas que se recubren como compuestos de capa en estado líquido sobre la base. La cortina en el procedimiento de recubrimiento por cortina puede ser más ancha o más estrecha que la base. La base de la
- 35   aplicación fotográfica principalmente es una banda de película o de papel sintética. Las velocidades de recubrimiento pueden variar de acuerdo con el material base y el grosor, y con el grosor de la cortina de líquido y su viscosidad, por ejemplo. En las denominadas aplicaciones de recubrimiento a velocidad elevada, las disoluciones de recubrimiento fotográfico se pueden aplicar a una velocidad base superior a 250 m/min. A continuación, la base recubierta pasa a través de un dispositivo de secado en el que la disolución de recubrimiento se seca. La banda de
- 40   película seca se enrolla. En este punto, los bordes de la banda deben estar secos o en caso contrario las capas individuales del rollo se adherirán.

- Con la posibilidad ventajosa de producir el material compuesto polimérico de la presente invención mediante recubrimiento por cortina, el compuesto polimérico base con al menos una capa de recubrimiento que comprende al menos un biocida, aglutinante(s), fluido portador y aditivos opcionales, se puede conseguir una velocidad de
- 45   producción elevada y unos bajos costes de producción en masa.

- En una forma de realización preferida, se lleva a cabo el recubrimiento por cortina sobre un polímero base preferentemente tratado con Corona con un primer recubrimiento que comprende un aglutinante, preferentemente un superabsorbente y un fluido portador y un segundo recubrimiento que comprende al menos un biocida y un fluido portador. En otra forma de realización preferida, el primer recubrimiento con el aglutinante comprende
- 50   adicionalmente gelatina y/o el segundo recubrimiento con el al menos un biocida comprende gelatina. En una forma de realización preferida adicional, se añade como aditivo un endurecedor poco antes del recubrimiento por cortina a uno de los recubrimientos. Se lleva a cabo un procedimiento de recubrimiento por cortina adicional preferido con un tercer recubrimiento que comprende un endurecedor como aditivo y un fluido portador. En otra forma de realización preferida, el tercer recubrimiento comprende gelatina, un fluido portador y un endurecedor como aditivo y el
- 55   endurecedor se añade a la gelatina y al fluido portador poco antes del recubrimiento por cortina.

Preferentemente, cualquiera de los procedimientos según la presente invención comprende la etapa adicional de

recubrir ambas caras del compuesto polimérico base con una mezcla diferente, cada una que comprende al menos un principio activo biocida. De esta forma, es posible incorporar principios activos biocidas diferentes, uno, por ejemplo, para la desinfección del suelo o para la protección de las raíces de las plantas y el otro como pesticida y/o fungicida dirigido a la superficie del campo agrícola.

- 5 Como ya se ha mencionado brevemente más arriba, se puede usar preferentemente un material compuesto polimérico según la presente invención o un producto obtenido mediante un procedimiento según la presente invención en agricultura y/u horticultura.

Especialmente, el uso como película de cubierta orgánica, película de fumigación, o como película de propagación.

- 10 Como alternativa, se puede usar un material compuesto polimérico según la presente invención o un producto obtenido mediante un procedimiento según la presente invención como macetas de propagación, bandejas de semilla, y/o bandejas de cosecha.

## Ejemplos

### Ejemplo 1: Fabricación de películas de propagación (ejemplos de referencia)

- 15 Se fabricaron películas de propagación mediante el recubrimiento de una película de polietileno con las siguientes capas adicionales usando una máquina de revestimiento por cortina:

Película 1:

Base: Película de polietileno (LDPE) de baja densidad tratada con Corona de 100 µm de grosor

- 20 Primera capa: 9,36 g/m<sup>2</sup> de superabsorbente S1 (aglutinante absorbente flexible compuesto de: 20-40% en peso de poliacrilato sódico (CAS N°: 9003-04-7), 2-5% en peso de polietilenglicol (CAS N°: 25322-68-3), agua (CAS N°: 7732-18-5) disueltos en 53,40 g de agua

Segunda capa: 9,36 g/m<sup>2</sup> de superabsorbente S1 disueltos en 53,40 g de agua

Tercera capa: 9,36 g/m<sup>2</sup> de superabsorbente S1 disueltos en 53,40 g de agua

Cuarta capa: 9,36 g/m<sup>2</sup> de superabsorbente S1 disueltos en 53,40 g de agua

Película 2:

- 25 Base: Película de polietileno (LDPE) de baja densidad tratada con Corona de 100 µm de grosor

Primera capa: 9,36 g/m<sup>2</sup> de superabsorbente S1 y 3,12 g/m<sup>2</sup> de gelatina disueltos en 53,40 g de agua

Segunda capa: 9,36 g/m<sup>2</sup> de superabsorbente S1 y 3,12 g/m<sup>2</sup> de gelatina disueltos en 53,40 g de agua

Tercera capa: 9,36 g/m<sup>2</sup> de superabsorbente S1 y 3,12 g/m<sup>2</sup> de gelatina disueltos en 53,40 g de agua

Cuarta capa: 9,36 g/m<sup>2</sup> de superabsorbente S1 y 3,12 g/m<sup>2</sup> de gelatina disueltos en 53,40 g de agua

- 30 Quinta capa: 2,34 g/m<sup>2</sup> de gelatina disuelta en 27,53 g de agua

Sexta capa: 1,20 g/m<sup>2</sup> de gelatina

1,33 g/m<sup>2</sup> de endurecedor H1 (formaldehído, concentración: 10% en agua; cantidad de recubrimiento 0,086 g de endurecedor H1 por g de gelatina). La gelatina y el endurecedor se premezclaron brevemente antes del recubrimiento por cortina con 28,20 g de agua.

- 35 Película 3:

Base: Película de polietileno (LDPE) de baja densidad tratada con Corona de 100 µm de grosor

Primera capa: 9,36 g/m<sup>2</sup> de superabsorbente S1 y 3,12 g/m<sup>2</sup> de gelatina disueltos en 26,70 g de agua

Segunda capa: 9,36 g/m<sup>2</sup> de superabsorbente S1 y 3,12 g/m<sup>2</sup> de gelatina disueltos en 26,70 g de agua

Tercera capa: 9,36 g/m<sup>2</sup> de superabsorbente S1 y 3,12 g/m<sup>2</sup> de gelatina disueltos en 26,70 g de agua

- 40 Cuarta capa: 9,36 g/m<sup>2</sup> de superabsorbente S1 y 3,12 g/m<sup>2</sup> de gelatina disueltos en 26,70 g de agua

Quinta capa: 2,34 g/m<sup>2</sup> de gelatina disuelta en 27,53 g de agua

Sexta capa: 1,20 g/m<sup>2</sup> de gelatina, 1,33 g/m<sup>2</sup> de endurecedor H1 premezclados brevemente antes del recubrimiento

por cortina con 28,20 g de agua.

Después del recubrimiento, las películas se secaron.

### Ejemplo 2: Estabilidad mecánica de las películas

- 5 A continuación, las películas preparadas según el ejemplo 1 se empaparon durante 10 minutos en agua destilada. Posteriormente, el exceso de agua se drenó y la estabilidad mecánica se comprobó lavando las capas empapadas con agua corriente caliente. Mientras que las capas de superabsorbente S1 se disuelven en la capa de polietileno en la película 1, las capas adicionales en las películas 2 y 3 no se disuelven en la capa de polietileno.

### Ejemplo 3: Fabricación de películas de fumigación con biocidas

- 10 Según procedimientos similares como los descritos en el ejemplo 1, a continuación se fabricaron seis películas de fumigación con el siguiente grosor de recubrimiento final después del secado.

Base: Película de polietileno (LDPE) de alta densidad tratada con Corona de 100 µm de grosor

Primera capa: 6 µm de aglutinante superabsorbente

Segunda capa: 6 µm de aglutinante superabsorbente

Tercera capa: 6 µm de aglutinante superabsorbente

- 15 Cuarta capa: 6 µm de aglutinante superabsorbente

Quinta capa: 3 µm de gelatina con herbicida

Sexta capa: 3 µm de gelatina endurecida

- 20 A continuación se introdujeron diferentes herbicidas en la quinta capa: placebo (película 1), aclonifen (150 mg/m<sup>2</sup>; película 2), etoxisulfuron (6 mg/m<sup>2</sup>; película 3), isoxaflutol (10 mg/m<sup>2</sup>; película 4), benfuresato (150 mg/m<sup>2</sup>; película 5), glifosato (200 mg/m<sup>2</sup>; película 6), halosulfuronmetilo (5 mg/m<sup>2</sup>; película 7).

### Ejemplo 4: Fabricación de películas de fumigación con biocidas (ejemplos de referencia)

- 25 El polietileno de baja densidad se mezcló en seco con el 7% en peso de una mezcla maestra de un estabilizante comercial de LDPE con pigmentos de dióxido de titanio y un estabilizante UV HALS, por ejemplo, PLASTWITTE PE 7344 de Cabot Deutschland y la cantidad especificada del herbicida seleccionado, extrudido y cortado para formar pellas de moldeo. Las pellas de moldeo se colocaron en un aparato de moldeo por soplado estándar y la composición termoplástica se moldeó por soplado en una película de acuerdo con procedimientos convencionales a temperaturas entre 160 y 240 °C dependiendo de la temperatura de descomposición y/o ebullición del herbicida seleccionado. Se usaron secciones de muestra de las diversas películas de área superficial uniforme y un grosor uniforme de 100 µm para todas las pruebas.

- 30 Las películas sin herbicida (película 8), y con etoxisulfuron (6 mg/m<sup>2</sup>; película 9) y benfuresato (150 mg/m<sup>2</sup>; película 10) se moldearon por soplado a partir de las mezclas anteriores y se probaron.

La Tabla 1 indica las propiedades físicas de las películas según los ejemplos 8, 9 y 10.

Tabla 1:

Propiedades	Método ASTM	Unidades (SI)	Valor típico
<b>Propiedades de resina</b>			
<b>Ejemplo 8/9/10</b>			
Índice de fusión	D 1238	g/10min	1,8/1,8/1,8
Densidad	D 1505	g/cm <sup>3</sup>	0,923/0,922/0,922
Punto de fusión	-	°C	110/110/110

(continuación)

Propiedades de película		Ejemplo 8/9/10	
Resistencia a la tracción hasta rotura			
MD	D 882	%	4000/4010/4001
TD	D 882	%	3400/3402/3398
Elongación hasta rotura			
MD	D 882		300/298/301
TD	D 882	%	500/500/500
Módulo secante al 1%		%	
MD	D 882	%	26.000/26.100/26.002
TD	D 882	%	30.000/30.000/30.000
Resistencia al impacto en la caída de un dardo	D 1709	g	90/89/91
Resistencia al desgarró de Elmendorf			
MD	D 1922	g	360/360/359
TD	D 1922	g	200/201/200

**Ejemplo 5: Mejora del control de malezas**

5 Se usaron bandejas llenas de tierra con un rango de malezas que incluyen las malezas que son un problema clave de CYPES (Yellow Nut Sedge, *Cyperus esculentus*), y CONAR (Field Bindweed, *Convolvulus arvensis*) para un ensayo de invernadero con las películas de fumigación de plástico (que comprenden biocidas) fabricadas según el ejemplo 4.

10 La tierra se introdujo en las bandejas de plástico hasta que estuvieron llenas un 3/4 y a continuación la tierra se compactó ligeramente. A continuación se sembraron cantidades iguales de semillas de maleza CYPES y CONAR en varios grupos de estas bandejas y a continuación las semillas se cubrieron con tierra hasta que las bandejas estuvieron completamente llenas. Estas bandejas llenas a continuación se cubrieron con las diferentes películas de fumigación de plástico y como control se usó una película de plástico placebo sin tratar. Se colocaron pequeños pesos sobre la película de plástico para asegurarse de que la película no era desplazada hacia arriba por el crecimiento de la maleza.

15 Las bandejas rellenas y cubiertas se pusieron en un invernadero con un régimen de 12 horas de día y 12 horas de noche. La temperatura de día era de 24°C y una humedad relativa del 60% y la temperatura nocturna era de 16°C también con una humedad relativa del 16%. La intensidad de luz fue de hasta 60.000 Lux. Las plantas se irrigaron con riego por inundación (agua desde abajo) diariamente, de manera que se pudo asegurar un buen crecimiento de las plantas. El crecimiento de las plantas se controló con dos repeticiones de cada especie de maleza que no se cubrieron con la película de plástico.

20 Después de 4 semanas se retiraron los pesos y las películas de plástico y se llevó a cabo una valoración visual del control de la maleza. Las bandejas cubiertas con la película de plástico tratado se compararon con las bandejas cubiertas con la película de plástico sin tratar. Se realizó una media de las dos repeticiones por tratamiento y se muestra a continuación en la tabla 2. Los valores dados son en porcentaje. 0 = Ninguna eficacia; 100 = muerte total.

25 Tabla 2:

Lámina de plástico	Concentración de biocida	% de eficacia	
	kg ai/ha	CYPES	CONAR
Película placebo (película 1)		0	0

(continuación)

Lámina de plástico	Concentración de biocida	% de eficacia	
	kg ai/ha	CYPES	CONAR
Película de aclonifen (película 2)	1,500	30	37,5
Etoxisulfuron (película 3)	0,060	96	97
Isoxaflutol (película 4)	0,100	55	95,5
Benfuresato (película 5)	1,500	98	97,5
Glifosato (película 6)	2,000	42.5	67,5
Halosulfuronmetilo (película 7)	0,053	96	65,0
Película placebo (película 8)		0	0
Etoxisulfuron (película 9) Ejemplo de referencia	0,060	89	90
Benfuresato (película 10) Ejemplo de referencia	1,500	91	92

Todas las películas que comprenden biocidas presentaron una inhibición de media a fuerte para ambas malezas durante un periodo de al menos 4 semanas.



## REIVINDICACIONES

1. Película de cubierta orgánica, película de fumigación, película de propagación, macetas de propagación, bandejas de semilla y/o bandejas de cosecha que comprenden un material compuesto polimérico con una función biocida que comprende:

- 5 a) al menos un compuesto polimérico base y
- b) al menos una capa de recubrimiento, que comprende al menos un principio activo biocida sólido, en el que el principio activo biocida es un biocida sólido comprende un biocida orgánico que se puede emitir desde el material compuesto polimérico por difusión y/u ósmosis, y
- en el que el principio activo biocida sólido se incorpora en a al menos una capa de recubrimiento, y
- 10 en el que la al menos una capa de recubrimiento comprende al menos un aglutinante y a menos un fluido portador y
- en el que dicho aglutinante es gelatina y un superabsorbentes seleccionado del grupo que consiste en poli(acrilatos), copolímeros de anhídrido maleico, poli(sulfonatos de vinilo), poli(acrilato sódico-co-ácido acrílico), poli(ácido vinilsulfónico) y dispersiones de copolímeros de bloque de óxido de etileno con poliuretano.
- 15

2. Película de cubierta orgánica, película de fumigación, película de propagación, macetas de propagación, bandejas de semilla y/o bandejas de cosecha de la reivindicación 1 que comprenden diferentes capas de recubrimiento en el que dichas capas comprenden el mismo principio activo biocida sólido o principios activos biocidas sólidos diferentes.

- 20 3. Película de cubierta orgánica, película de fumigación, película de propagación, macetas de propagación, bandejas de semilla y/o bandejas de cosecha de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en los que el biocida orgánico está seleccionado del grupo que consiste en pesticidas, herbicidas, insecticidas, alguicidas, fungicidas, moluscicidas, acaricidas, rodenticidas, germicidas, antibióticos, antibacterianos, antivirales, antifúngicos, antisépticos, antiprotos, antiparásitos, antisépticos, desinfectantes y/o sus mezclas.

- 25 4. Película de cubierta orgánica, película de fumigación, película de propagación, macetas de propagación, bandejas de semilla y/o bandejas de cosecha de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes en los que la al menos una capa de recubrimiento comprende al menos un aditivo, preferentemente un endurecedor, más preferentemente formaldehído.

- 30 5. Película de cubierta orgánica, película de fumigación, película de propagación, macetas de propagación, bandejas de semilla y/o bandejas de cosecha de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes en los que el al menos un fluido transportador es un disolvente orgánico y/o agua, más preferentemente agua.

- 35 6. Procedimiento de producción de una película de cubierta orgánica, película de fumigación, película de propagación, macetas de propagación, bandejas de semilla y/o bandejas de cosecha de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por** las etapas de mezclar de al menos un compuesto de recubrimiento y al menos un principio activo biocida sólido, de manera que el principio activo biocida está incorporado en forma de dispersión molecular, recubrir el compuesto polimérico base con la mezcla anterior y curar la mezcla para dar una capa de recubrimiento.

- 40 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 en el que el procedimiento comprende la etapa de recubrir ambos lados del compuesto polimérico base con una mezcla diferente, comprendiendo cada uno al menos un principio activo biocida sólido.

8. Uso de una película de cubierta orgánica, película de fumigación, película de propagación, macetas de propagación, bandejas de semilla y/o bandejas de cosecha de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 o de un producto obtenible mediante el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 o 7 en agricultura y/u horticultura.