

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 529 345**

51 Int. Cl.:

A01N 33/12 (2006.01)

A01N 43/653 (2006.01)

B27K 3/52 (2006.01)

A01P 3/00 (2006.01)

A01N 59/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2011 E 11729649 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.01.2015 EP 2582234**

54 Título: **Composiciones conservantes de la madera útiles para tratar hongos tolerantes al cobre**

30 Prioridad:

21.06.2010 GB 201010439

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

19.02.2015

73 Titular/es:

**ARCH TIMBER PROTECTION LIMITED (100.0%)
Wheldon Road
Castleford West Yorkshire WF10 2JT, GB**

72 Inventor/es:

**MARS, CRAIG ANDREW;
CANTRELL, DAVID GRINDON;
HUGHES, KEVIN y
HUGHES, ANDREW STEWART**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 529 345 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

Composiciones conservantes de la madera útiles para tratar hongos tolerantes al cobre

La presente invención se refiere a métodos para tratar hongos tolerantes al cobre existentes en la naturaleza, tales como *Serpula himantioides*, *Antrodia* spp. y *Fomitopsis palustris*, a fin de limitar su capacidad de causar la descomposición de la madera y otros materiales celulósicos. La presente invención se refiere además a formulaciones que se ha encontrado que son particularmente eficaces en el tratamiento de estos hongos.

Se han usado compuestos de cobre biocidas como conservantes de la madera durante muchos años. Se sabe que el cobre tiene escasa solubilidad en sistemas acuosos, y ha habido muchas metodologías desarrolladas para asegurar que se suministra realmente el cobre biocida a la madera cuando se aplica como conservante de la madera. La primera generación de tales formulaciones utilizaba sales de cobre solubles tales como sulfato de cobre y similares, por ejemplo mezcla de Burdeos. Sin embargo, estos tipos de sistemas pueden tener altas tasas de lixiviación (es decir, los iones de cobre activos son arrastrados por el agua después de la aplicación). La lixiviación es desfavorable, dado que da como resultado iones biocidas que actúan potencialmente como contaminantes en vías fluviales, así como conducen a costes incrementados. Para mitigar la lixiviación, las sales de cobre pueden ser administradas en combinación con un agente fijador tal como cromo, tal como en arseniato de cobre cromado (CCA). Más recientemente, el uso de cobre en combinación con cromo y arseniato ha sido restringido en muchos países debido a la toxicidad del cromo/arseniato.

Las alternativas al CCA incluyen carbonato básico de cobre administrado en combinación con otros ingredientes biocidas tales como compuestos de amonio cuaternario o azoles biocidas. Como se reporta en la solicitud de patente internacional WO93/02557, algunas de estas formulaciones muestran sinergia entre el cobre y el azol, y han encontrado por tanto un uso extendido como conservantes de la madera. Los conservantes disponibles en el mercado que contienen mezclas de cobre-azol incluyen Tanalith E, disponible en Arch Timber Protection, Ltd.

Más recientemente, se ha administrado cobre biocida como sales de cobre micronizadas tales como hidróxido de cobre o carbonato de cobre, que son aplicadas como una suspensión de nanopartículas a productos de madera. Como las partículas micronizadas se disuelven lentamente con el tiempo, aplicar las sales de cobre en esta forma permite un suministro estable del cobre biocida al producto de madera.

Se han usado con éxito conservantes de la madera de cobre orgánico como conservante de contacto con el suelo en todo el mundo. Sin embargo, el solicitante ha reconocido que en ciertos entornos específicos, hay algunos hongos que se han mostrado resistentes a tales formulaciones. Aunque los problemas causados por tales hongos no son comunes, pueden ser problemáticos en ciertas circunstancias. Uno de tales hongos es *Serpula himantioides*.

Serpula himantioides aparece típicamente en exteriores, usualmente sobre madera de coníferas, aunque puede aparecer raramente sobre madera de árboles de hoja caduca. *Serpula himantioides* aparece en climas cálidos y secos, y se ha encontrado que es un problema particular por ejemplo en regiones de cultivo de uva, tales como Portugal, España y sur de Francia. Si se usan sistemas conservantes estándar basados en cobre para tratar, por ejemplo, estacas usadas para sostener viñas en estas regiones, la madera tratada puede aún ser propensa a la descomposición por *Serpula himantioides*.

Otro tipo de hongo que se ha mostrado resistente a los tratamientos estándar basados en cobre son *Antrodia* spp., tales como *Antrodia vaillantii*, *Antrodia sinuosa* y *Antrodia radiculosa*. Se ha encontrado que *A. vaillantii* aparece en climas templados, tal como Alemania o Austria. Por ejemplo, se ha encontrado que los postes de telégrafo tratados con formulaciones conservantes de la madera basados en cobre-cromato son propensos a la descomposición por *Antrodia vaillantii*. Una teoría postulada para explicar la resistencia de *Antrodia vaillantii* es que este hongo produce cantidades excesivas de ácido oxálico, que interactúa con el cobre para impedir que funcione como biocida eficaz. Estudios también han demostrado que una vez que una pieza de madera clavada en el suelo ha sido infectada con *Antrodia vaillantii*, no puede ser reemplazada simplemente por una nueva pieza de madera, ya que la madera de sustitución es también propensa a descomponerse por el hongo *Antrodia vaillantii*.

La patente europea EP2036435 y la solicitud de patente internacional WO97/18713 describen formulaciones que contienen compuestos de amonio cuaternario y azoles.

Sigue habiendo una necesidad de desarrollar métodos eficaces para proteger la madera contra la descomposición por estos hongos. Los presentes inventores han encontrado que añadiendo un compuesto de didecilonio cuaternario a una formulación que contiene cobre biocida (tal como una formulación de cobre/azol), la formulación ofrece protección contra la descomposición debida a hongos tolerantes al cobre tales como *Serpula himantioides* y *Antrodia* spp. Esto es sorprendente, ya que estos compuestos de amonio cuaternario por sí solos proporcionan una protección limitada contra estas especies. Por tanto, se observa un sorprendente efecto sinérgico entre el compuesto de didecilonio cuaternario y los componentes principales del conservante de la madera.

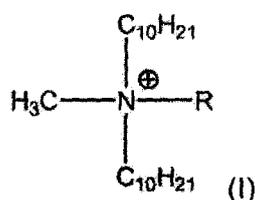
Por tanto, en un aspecto, la presente invención proporciona un método para proteger madera u otro material celulósico de la descomposición por hongos tolerantes al cobre, que comprende aplicar a la misma un compuesto de cobre biocida, un compuesto de 1,2,4-triazol y una sal que contiene un catión de didecilonio cuaternario.

Preferiblemente los tres componentes son aplicados en una única formulación, pero no es necesario, a condición de que se apliquen de una manera que proporcione un tratamiento en combinación, es decir, que los tres ingredientes activos estén presentes simultáneamente en la madera u otro sustrato.

5 La presente invención también proporciona una formulación conservante de la madera que comprende un compuesto de cobre biocida, un compuesto de 1,2,4-triazol y carbonato/bicarbonato de didecildimetilamonio, preferiblemente carbonato de didecildimetilamonio. En tales formulaciones, se prefiere que la cantidad de carbonato en la formulación como un todo sea al menos el 50% de la cantidad de catión didecildimetilamonio.

10 La presente invención también proporciona una formulación conservante de la madera que comprende un compuesto de cobre biocida, un 1,2,4-triazol, una sal que contiene un catión de didecildimetilamonio, y una isotiazolona. En tales formulaciones, la sal que contiene el catión de didecildimetilamonio es preferiblemente carbonato/bicarbonato de didecildimetilamonio.

La presente invención también proporciona una formulación conservante de la madera que comprende un compuesto de cobre biocida, un compuesto de 1,2,4-triazol y un compuesto de fórmula (I):



15 en donde R denota $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$, donde m es un número entero de 1 a 20, típicamente de 1 a 8, preferiblemente de 1 a 5 y más preferiblemente de 3 a 5. En tales composiciones, el contraión preferido para el compuesto de fórmula (I) es propionato $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2^-)$ o lactato $(\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2^-)$, siendo el propionato el más preferido.

20 Por “descomposición” se quiere decir un proceso que conduce a la reducción de masa e integridad estructural de la madera u otro material celulósico. El método de la presente invención, por lo tanto, busca proporcionar protección a largo plazo a madera y otros materiales celulósicos contra la reducción de masa e integridad estructural causada por hongos tolerantes al cobre. La protección de madera u otro material celulósico contra la descomposición es distinta de la protección contra el manchado superficial y otras formas de crecimiento superficial de mohos, que no conducen a una reducción significativa en masa o reducción en la integridad estructural de la madera u otro material celulósico. Por lo tanto, el método de la presente invención no está dirigido intencionalmente a prevenir o mitigar los problemas que surgen debido al manchado de la savia u otro manchado superficial que puede surgir ocasionalmente con composiciones conservantes de la madera que contienen cobre. Por el contrario, el método de la presente invención busca potenciar la eficacia de conservantes de la madera que contienen cobre contra ciertos hongos problemáticos que causan descomposición estructural de la madera u otras especies celulósicas.

30 Por “hongos tolerantes al cobre” se quiere decir hongos que son tolerantes a formulaciones conservantes de la madera basadas en cobre. Los hongos tolerantes al cobre conducen a más que 3% en peso de pérdida de peso en albura de pino silvestre (*Pinus sylvestris*) cargada con 1,5 kg/m³ de cobre, en ausencia de ningún otro biocida, cuando se ensaya de acuerdo con EN113. Preferiblemente, los hongos tolerantes al cobre conducen a más que 3% en peso de pérdida de peso en albura de pino silvestre (*Pinus sylvestris*) cargada con 1 kg/m³ de cobre y 0,04 kg/m³ de tebuconazol, en ausencia de ningún otro biocida, cuando se ensaya de acuerdo con EN113. Los hongos tolerantes al cobre preferidos para el tratamiento según la presente invención incluyen *Serpula himantioides*, *Antrodia* spp. tales como *Antrodia vaillantii*, *Antrodia sinuosa* y *Antrodia radiculosa*, *Gloeophyllum abietinum*, *Gloeophyllum sepiarium*, *Paxillus panuodes*, *Stereum hirsutum* y *Fomitopsis palustris*.

40 Los hongos tolerantes al cobre particularmente preferidos para el tratamiento según la presente invención incluyen *Serpula himantioides*, *Antrodia* spp. tales como *Antrodia vaillantii*, *Antrodia sinuosa* y *Antrodia radiculosa*, *Gloeophyllum abietinum*, *Gloeophyllum sepiarium*, *Paxillus panuodes* y *Stereum hirsutum*. Otras especies que incluyen especies sensibles al cobre pueden ser tratadas simultáneamente por los métodos de la presente invención, pero las circunstancias medioambientales y/o la historia del lugar serán típicamente tales que indicarán problemas o potenciales problemas de descomposición causada por especies tolerantes al cobre, tales como las mencionadas en la presente memoria.

45 Tanto “protección” como “tratamiento”, como se emplean en la presente memoria, son términos amplios y cubren la prevención de o reducción en el establecimiento de poblaciones fúngicas en la madera u otro material celulósico, así como inhibición del crecimiento de poblaciones existentes, incluyendo la erradicación de las mismas.

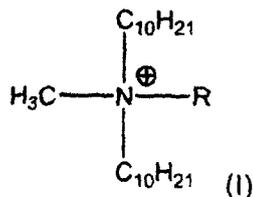
50 Preferiblemente, la presente invención proporciona un método para proteger madera u otro material celulósico de la descomposición por *Serpula himantioides*, *Antrodia* spp. y *Fomitopsis palustris*, preferiblemente de la descomposición por *Serpula himantioides* y *Antrodia* spp., más preferiblemente de la descomposición por *Serpula himantioides*, *Antrodia vaillantii*, *Antrodia sinuosa* o *Antrodia radiculosa*. Lo más preferiblemente, la presente

invención proporciona un método para proteger madera u otro material celulósico de la descomposición por *Serpula himantioides*.

Por "catión de didecilamonio cuaternario" se quiere decir un catión de amonio cuaternario en el que dos de los cuatro sustituyentes en el nitrógeno cuaternario son grupos n-decilo.

- 5 Los cationes de didecilamonio cuaternario preferidos para el uso en los métodos de la invención incluyen cationes de didecilmetilamonio cuaternario, que tienen dos grupos n-decilo y un grupo metilo en el nitrógeno cuaternario.

Los cationes de didecilamonio cuaternario particularmente preferidos se representan por el compuesto de fórmula (I):



- 10 en donde R denota metilo o $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$, donde m es un número entero de 1 a 20, típicamente de 1 a 8, preferiblemente de 1 a 5 y más preferiblemente de 3 a 5.

Preferiblemente, el catión de didecilamonio cuaternario es un catión de didecildimetilamonio.

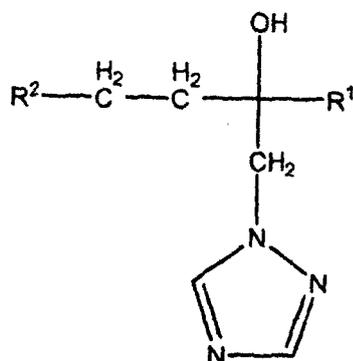
- 15 En los métodos de la invención, el catión de didecilamonio cuaternario (catión DQA) puede proceder de cualquier sal de didecilamonio cuaternario adecuada. Los contraiones adecuados incluyen cloruro, carbonato, bicarbonato, metilsulfato, formiato, acetato, lactato, propionato y similares.

Un catión DQA particularmente preferido que se puede usar en el método de la presente invención es el catión didecildimetilamonio (DDA). Los contraiones preferidos para el catión DDA se seleccionan de cloruro, carbonato y bicarbonato. Los más preferidos son carbonato, bicarbonato y mezclas de los mismos, siendo el carbonato el más preferido.

- 20 Otra sal de DQA particularmente preferida que se puede usar en el método de la invención es el propionato de N,N-didecil-N-metil-poli(oxietil)amonio (Bardap-26) o lactato de N,N-didecil-N-metil-poli(oxietil)amonio, siendo el Bardap-26 particularmente preferido. El Bardap-26 corresponde a una mezcla de compuestos de la fórmula (I) definida anteriormente en la que R denota $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ y m es un número entero de 1 a 5. En otras palabras, el Bardap-26 corresponde a una mezcla de compuestos de la fórmula (I) definida anteriormente en la que R denota $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ y m es un intervalo de números enteros de 1 a 5.

El compuesto de 1,2,4-triazol incorpora un anillo diinsaturado de cinco miembros compuesto de tres átomos de nitrógeno y dos átomos de carbono en posiciones no adyacentes.

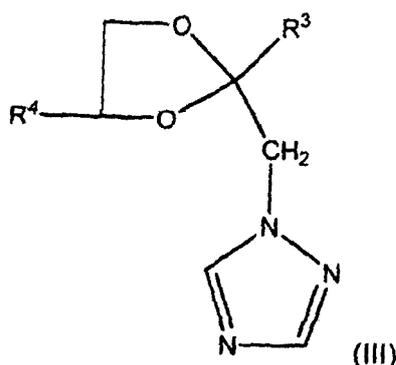
Los compuestos de triazol preferidos incluyen un compuesto de triazol seleccionado de compuestos de fórmula (II):



(II)

- 30 en donde R^1 representa un grupo alquilo C_{1-5} de cadena ramificada o lineal (p.ej. t-butilo) y R^2 representa un grupo fenilo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados de átomos de halógeno (p.ej., cloro, flúor o bromo) o grupos alquilo C_{1-3} (p.ej. metilo), alcoxi C_{1-3} (p.ej. metoxi), fenilo o nitro.

Alternativamente, el compuesto de triazol se selecciona ventajosamente de compuestos de fórmula (III):



en donde R^3 es como se definió anteriormente para R^2 y R^4 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-5} de cadena ramificada o lineal (p.ej. n-propilo).

5 Los triazoles particularmente preferidos incluyen, pero no se limitan a, triadimefon, triadimenol, triazbutil, propiconazol, ciproconazol, difenoconazol, fluquinconazol, tebuconazol, flusilazol, uniconazol, diniconazol, bitertanol, hexaconazol, azaconazol, flutriafol, epoxiconazol, tetraconazol, penconazol, ipconazol, protioconazol, metconazol (denominado a veces metaconazol) y mezclas de los mismos.

10 Son triazoles aún más preferidos el propiconazol, azaconazol, hexaconazol, tebuconazol, ciproconazol, triadimefon, ipconazol, protioconazol, metconazol y mezclas de los mismos, preferiblemente propiconazol, tebuconazol, ciproconazol y mezclas de los mismos, más preferiblemente propiconazol, tebuconazol y mezclas de los mismos, siendo las más preferidas las mezclas de propiconazol y tebuconazol. En la realización más preferida, el propiconazol y tebuconazol se usan en mezcla en una relación de propiconazol:tebuconazol de 1:10 a 10:1, preferiblemente 1:5 a 5:1 en peso.

15 En algunas realizaciones, particularmente cuando se usan en combinación con cationes de N,N-didecil-N-metilpoli(oxietil)amonio tales como Bardap-26 y similares, los triazoles particularmente preferidos se seleccionan de difenoconazol, triadimefon, metconazol, ciproconazol, propiconazol y tebuconazol. Los 1,2,4-triazoles preferidos se seleccionan de ciproconazol, propiconazol y tebuconazol, siendo el ciproconazol el 1,2,4-triazol más preferido. El compuesto de cobre biocida puede estar presente en una forma tal que los iones metálicos están libres en disolución o pueden formar parte de un complejo. De manera similar, el compuesto de 1,2,4-triazol puede estar libre en disolución o puede estar presente en la forma de una sal o complejo. Por ejemplo, el compuesto de 1,2,4-triazol puede estar presente en la forma de un complejo con el ión cobre biocida.

20 El cobre biocida puede ser incorporado ventajosamente en la formulación en la forma de sales de cobre inorgánicas, tales como carbonato, bicarbonato, sulfato, nitrato, cloruro, hidróxido, borato, fluoruro u óxido. Alternativamente, el cobre puede estar en la forma de una sal orgánica simple, tal como formiato o acetato, o como un complejo tal como N-nitroso-N-ciclohexil-hidroxilamina-cobre (cobre-HDO) o piritiona de cobre (1,1'-dióxido de bis(2-piridil)tiocobalto, número CAS 14915-37-8).

25 Preferiblemente, el ión cobre biocida es un ión de cobre (II). Las formas preferidas de cobre (II) incluyen carbonato básico de cobre ($CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$), acetato de cobre (II), hidróxido de cobre (II), óxido de cobre (II) y sulfato de cobre (II) pentahidrato, siendo el más preferido el carbonato básico de cobre. Los compuestos de cobre (I) preferidos que se pueden usar son óxido de cobre (I) y cobre-HDO.

30 Los compuestos de cobre biocida particularmente preferidos se seleccionan de carbonato básico de cobre, acetato de cobre (II), sulfato de cobre (II) pentahidrato, hidróxido de cobre (II), óxido de cobre (II), óxido de cobre (I) y cobre-HDO.

35 El compuesto metálico biocida puede estar en la forma de partículas dispersadas, tales como partículas micronizadas. En tales partículas dispersadas (p.ej. micronizadas) preferiblemente el 95% en peso de la sal metálica tiene un tamaño de partícula por debajo de $1 \mu m$, más preferiblemente el 99% en peso de la sal metálica tiene un tamaño de partícula por debajo de $1 \mu m$. Aún más preferiblemente, el 95% en peso de la sal metálica tiene un tamaño de partícula por debajo de $0,5 \mu m$, más preferiblemente el 99% en peso de la sal metálica tiene un tamaño de partícula por debajo de $0,5 \mu m$. El tamaño de partícula puede ser medido por sedimentación por ley de Stokes (que puede ser ayudada por centrifugación) hasta aproximadamente $0,2 \mu m$, y por dispersión de luz (rayos X) dinámica o por dispersión de luz Doppler a tamaños de partícula más pequeños.

40 Se pueden formar partículas dispersadas por varios métodos, tal como por métodos de precipitación o por molienda. Preferiblemente, las partículas dispersadas (o micronizadas) se forman por molienda en húmedo, por ejemplo por molienda en húmedo en un molino de arena rotatorio con bolas de circonia parcialmente estabilizadas que tienen un diámetro de $0,5 mm$, a, por ejemplo, 1.000 rpm.

45

Como alternativa, el metal puede ser incluido en la formulación de la invención como un ión metálico solubilizado. Se conocen en la técnica métodos adecuados para solubilizar iones metálicos tales como cobre, por ejemplo de la solicitud de patente internacional WO93/02557. Los agentes complejantes adecuados para el ión cobre incluyen, por ejemplo, ácidos polifosfóricos tales como ácido tripolifosfórico; amoníaco; aminas y alcanolaminas solubles en agua capaces de formar complejos con cationes de cobre; ácidos aminocarboxílicos tales como glicina, ácido glutámico, ácido etilendiaminotetraacético (AEDT), ácido hidroxietildiaminotriacético, ácido nitrilotriacético y N-dihidroxietilglicina; compuestos poliméricos que contienen grupos capaces de formar complejos con cationes metálicos tales como ácidos poliacrílicos; ácidos hidroxicarboxílicos tales como ácido tartárico, ácido cítrico, ácido málico, ácido láctico, ácido hidroxibutírico, ácido glicólico, ácido glucónico y ácido glucoheptónico; ácidos carboxílicos de cadena larga o "grasos" tales como ácido octanoico, ácido decanoico y ácido neodecanoico (ácido versático) (estos son particularmente útiles cuando el ión metálico biocida es cinc); y ácidos fosfónicos tales como ácido nitrilometilfosfónico, ácido etilendiaminotetra(metilfosfónico) y ácido hidroxietilidendifosfónico. Donde los agentes complejantes son de naturaleza ácida, se pueden emplear bien como ácidos libres o bien como sus sales de metal alcalino o amonio. Estos agentes complejantes se pueden usar bien solos o bien en combinación unos con otros. Los agentes complejantes preferidos se seleccionan de alcanolaminas, tales como monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, monopropanolamina, dipropanolamina y tripropanolamina. Se prefieren las etanolaminas, siendo particularmente preferida la monoetanolamina.

En algunas realizaciones de la presente invención, se prefiere usar una disolución que esté exenta de amoníaco o alcanolamina (es decir, alcanos que tienen tanto grupos funcionales hidroxilo (OH) como amino (NH_2 , NHR , NR_2)). Este es particularmente el caso donde se usan compuestos de cobre biocida dispersados (o micronizados).

En realizaciones preferidas, las formulaciones usadas en el método de la invención (y las formulaciones de la invención) incluyen adicionalmente una isotiazolona. Las isotiazolonas preferidas incluyen, pero no se limitan a, metilisotiazol-3-ona (MIT), 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona (CMIT), 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona (DCOIT), octilisotiazol-3-ona (OIT), 1,2-benzisotiazol-3(2H)-ona (BIT), N-metil-1,2-benzisotiazol-3-ona (MBIT) y N-(n-butil)-1,2-benzisotiazol-3-ona (BBIT). Las isotiazolonas preferidas son CMIT, OIT, BIT y BBIT, siendo OIT la más preferida. Adecuadamente, las formulaciones usadas en el método de la invención se pueden preparar añadiendo una formulación emulsionada del compuesto de 1,2,4-triazol a una disolución acuosa de una sal de cobre biocida y una sal de DQA. Alternativamente, las formulaciones se pueden preparar usando sólo disolventes orgánicos. Para preparar tales formulaciones, se prepara una sal de cobre biocida de un ácido carboxílico (tal como ácido decanoico u octanoico) y se disuelve en un disolvente orgánico adecuado para formar un concentrado. Después se pueden añadir directamente al concentrado el compuesto de 1,2,4-triazol y la sal de DQA con un disolvente adecuado, que puede ser un disolvente hidrocarbonado aromático o alifático tal como aguarrás, destilado de petróleo, queroseno, aceites diésel, naftas, glicoléteres, alcohol bencílico, 2-fenoxietanol, metilcarbitol, carbonato de propileno, benzoato de bencilo, lactato de etilo y lactato de 2-etilhexilo.

Es claro que en algunos casos es preferible preparar la formulación a partir de dos o incluso tres formulaciones concentradas independientes poco antes de la administración. Así, la formulación se puede producir mezclando una composición que comprende, por ejemplo, un 1,2,4-triazol y una sal de cobre biocida junto con una composición que comprende una sal de DQA, diluyendo después la mezcla resultante antes de la aplicación a un sustrato. Preferiblemente, la formulación de la invención puede ser formulada mezclando una formulación que contiene una sal de DQA con una formulación conservante de la madera que comprende un 1,2,4-triazol y una sal de cobre biocida.

Preferiblemente, la relación de pesos de ión cobre biocida a 1,2,4-triazol en la formulación de la invención es de 1:1 a 250:1, más preferiblemente de 2,5:1 a 100:1, incluso más preferiblemente de 10:1 a 50:1. La relación de pesos de ión cobre biocida a DQA (como carbonato de DDA) está preferiblemente en el intervalo de 0,01:1 a 100:1, más preferiblemente 0,05:1 a 50:1.

Convenientemente, las formulaciones de la presente invención se aplican como una formulación líquida. También se pueden aplicar como un implante sólido, pasta o dispersión que contiene partículas biocidas micronizadas. Preferiblemente, las formulaciones se aplican como una formulación líquida, p.ej. en la forma de una emulsión constituida por gotitas líquidas solubilizadas que no contienen ningún biocida en una forma sólida, en partículas. Preferiblemente, las emulsiones están en la forma de una microemulsión. El experto en la técnica de preparación de emulsiones sabe cómo preparar una emulsión según la invención mediante el uso de disolventes y agentes emulsionantes adecuados.

La aplicación de estas formulaciones puede ser mediante uno o más de inmersión, inundación, rociado, cepillado u otro medio de revestimiento de superficies, o por métodos de impregnación, p.ej. impregnación a alta presión o doble vacío en el cuerpo de la madera u otro material, siendo todas técnicas bien conocidas por el experto en la materia. La impregnación bajo presión es particularmente ventajosa cuando el sustrato es madera o un material compuesto de madera que está hecho para mojarse durante su vida, por ejemplo, madera para marcos de ventanas, madera usada sobre el suelo en ambientes expuestos tales como entablados y madera usada en contacto con el suelo o entornos de agua dulce o agua salada.

La formulación se aplica preferiblemente a la madera (u otro material celulósico) de tal modo que el nivel de

retención de cobre biocida en la madera es preferiblemente hasta 10 kg/m³, más preferiblemente de 1 a 5 kg/m³. Asimismo, la cantidad de catión didecilamonio cuaternario retenida en la madera en el método de la invención, expresada como kilogramos de carbonato de didecilamonio cuaternario por metro cúbico de madera, es al menos 0,1 kg/m³, preferiblemente al menos 0,5 kg/m³, por ejemplo de 0,5 a 10 kg/m³, más preferiblemente de 0,5 a 5 kg/m³.

- 5 La madera u otros productos de materiales celulósicos que han sido tratados con una formulación o por un método según la invención descrita en la presente memoria comprenden aspectos adicionales de la presente invención. Adicionalmente, la madera u otros materiales celulósicos que comprenden o están impregnados con una formulación según la invención comprenden un aspecto adicional de la presente invención.

- 10 Los tipos de madera u otros materiales celulósicos que pueden beneficiarse del tratamiento con las formulaciones de la invención incluyen madera aserrada, troncos, madera laminada encolada, madera contrachapada, madera laminada enchapada, productos compuestos basados en madera tales como tablero de virutas orientadas, tablero de fibras de densidad media, tablero de fibras, tablero duro o de alta densidad (tablex) y tablero de partículas, algodón, arpillera, cuerda y cordaje. Se prefieren la madera aserrada, troncos, madera laminada encolada, madera contrachapada, madera laminada enchapada, productos compuestos basados en madera tales como tablero de virutas orientadas, tablero de fibras de densidad media, tablero de fibras, tablero duro o de alta densidad (tablex) y tablero de partículas, siendo particularmente preferidos la madera aserrada, troncos y madera contrachapada, siendo los más preferidos la madera aserrada y los troncos.

Los tipos particularmente preferidos de madera que son tratados en el método de la invención incluyen postes de telégrafos de madera, estacas de madera, postes de madera de cercas y cercados de madera.

- 20 La presente invención también proporciona un método para impedir que hongos tolerantes al cobre tales como *Serpula himantioides*, *Antrrodia* spp., *Gloeophyllum abietinum*, *Gloeophyllum sepiarium*, *Paxillus panuodes*, *Stereum hirsutum* y *Fomitopsis palustris* (preferiblemente *Serpula himantioides*, *Antrrodia* spp., *Gloeophyllum abietinum*, *Gloeophyllum sepiarium*, *Paxillus panuodes* y *Stereum hirsutum*) crezcan sobre una madera u otro material celulósico, comprendiendo dicho método aplicar a la madera u otro material celulósico un compuesto de cobre biocida, un compuesto de 1,2,4-triazol y una sal que contiene un catión de didecilamonio cuaternario.

La presente invención también proporciona un método para impedir que *Serpula himantioides* crezca sobre una madera u otro material celulósico, comprendiendo dicho método aplicar a la madera u otro material celulósico un compuesto de cobre biocida, un compuesto de 1,2,4-triazol y una sal que contiene un catión de didecilamonio cuaternario.

- 30 La presente invención también proporciona un método para impedir que *Antrrodia* spp., tal como *Antrrodia vaillantii*, *Antrrodia sinuosa* o *Antrrodia radiculosa* crezcan sobre una madera u otro material celulósico, comprendiendo dicho método aplicar a la madera u otro material celulósico un compuesto de cobre biocida, un compuesto de 1,2,4-triazol y una sal que contiene un catión de didecilamonio cuaternario.

- 35 La presente invención también proporciona el uso de una sal que contiene un catión de didecilamonio cuaternario para potenciar la eficacia de una formulación conservante de la madera que contiene un compuesto de cobre biocida y un 1,2,4-triazol contra hongos tolerantes al cobre tales como *Serpula himantioides*, *Antrrodia* spp., *Gloeophyllum abietinum*, *Gloeophyllum sepiarium*, *Paxillus panuodes*, *Stereum hirsutum* y *Fomitopsis palustris* (preferiblemente *Serpula himantioides*, *Antrrodia* spp., *Gloeophyllum abietinum*, *Gloeophyllum sepiarium*, *Paxillus panuodes* y *Stereum hirsutum*).

- 40 La presente invención también proporciona el uso de una sal que contiene un catión de didecilamonio cuaternario para potenciar la eficacia de una formulación conservante de la madera que contiene un compuesto de cobre biocida y un 1,2,4-triazol contra *Serpula himantioides* y/o *Antrrodia* spp. tales como *Antrrodia vaillantii*, *Antrrodia sinuosa* o *Antrrodia radiculosa*.

- 45 El método de la presente invención comprende preferiblemente la etapa adicional de posicionar la madera tratada u otro material celulósico en un locus donde estén presentes esporas de hongos tolerantes al cobre (por ejemplo *Antrrodia* spp. tales como *Antrrodia vaillantii*). En otras palabras, el método de la presente invención incluye, como etapa posterior después de la etapa de aplicar los componentes biocidas a la madera u otro material celulósico, la etapa de posicionar o colocar la madera tratada u otro material celulósico en el suelo en una ubicación que tiene un historial de crecimiento de hongos tolerantes al cobre (por ejemplo *Antrrodia* spp. tales como *Antrrodia vaillantii*) o
50 donde pueden estar presentes esporas de tales hongos.

La invención será descrita adicionalmente ahora con referencia a los siguientes Ejemplos no limitantes.

Ejemplos

Ejemplo 1

- 55 En línea con el protocolo EN 113, se secaron en estufa muestras de albura de pino (*Pinus sylvestris*) (dimensiones 50 x 25 x 15 mm) y se registraron con exactitud sus masas. Después se impregnaron los bloques con diversas

formulaciones conservantes de madera usando un ciclo de presión de vacío para asegurar la penetración completa, se volvieron a pesar para determinar la absorción del fluido, seguido de secado a temperatura ambiente, de acuerdo con EN 113. Después del secado, los bloques se lixiviaron con agua según el protocolo EN84.

5 Se usó un ensayo de descomposición usando *Serpula himantoides*, cepa ATCC 64894. El procedimiento adoptado fue como sigue: se usó Magenta® GA-7 como recipiente de cultivo. Cada jarra se llenó con 130 cm³ de MEA al 2% modificado con CaNO₃ al 0,05% y se puso en autoclave. Después de que las jarras se hubieron solidificado, se añadieron 20 cm³ de MEA al 2% modificado con CaHPO₄ al 0,1% por encima del agar sólido a cada jarra en la campana de flujo laminar. Después de que se añadió el inóculo fúngico, se pusieron las jarras en un incubador (25°C, 75% de humedad relativa). Cuando las hifas fúngicas cubrieron la superficie del agar, dos de los bloques de madera tratados se pusieron en cada jarra. Se hicieron cinco replicados por cada tratamiento. Las muestras se recogieron después de 16 semanas de exposición y se calculó la pérdida de peso.

Las diversas formulaciones que se impregnaron en la madera fueron como sigue:

Disolución de cobre	% de ingrediente activo	Tanto por ciento en peso
Carbonato básico de cobre	46	19,57
Monoetanolamina	90	33,64
Agua		46,79

Disolución de azol	% de ingrediente activo	Tanto por ciento en peso
Tebuconazol	93	10,75
Tensioactivo de cocoamina etoxilada	100	89,25

Disolución de azol mixta	% de ingrediente activo	Tanto por ciento en peso
Propiconazol	50	10,00
Tebuconazol	93	5,38
Tensioactivo de cocoamina etoxilada	100	84,62

15 Como se muestra en las tablas anteriores, la composición de cobre contiene aproximadamente 9% en peso de cobre, mientras que ambas de las composiciones de azol contienen aproximadamente 10% en peso de azol. El catión DQA se aplicó a la madera como una disolución de 50 por ciento en peso de carbonato de didecildimetilamonio (DDACarbonato). La retención real de los ingredientes activos en cada una de las muestras, junto con la pérdida de peso media después de la exposición durante 16 semanas se describe en la Tabla a continuación:

Producto	Retención de Cu (kg/m ³)	Retención de DDACarbonato (kg/m ³)	16 semanas de exposición
			Media de pérdida de peso (%)
Cu:tebuconazol, 25:1	1,03		15,43 (3,14)
	2,64		11,89 (1,87)
	3,33		5,33 (3,49)
	4,25		8,14 (1,63)
Cu:tebuconazol/propiconazol, 25:1	0,92		16,30 (3,65)
	2,29		9,92 (1,86)
	3,04		8,17 (2,40)
	4,03		2,86 (1,90)

Producto	Retención de Cu (kg/m ³)	Retención de DDACarbonato (kg/m ³)	16 semanas de exposición
			Media de pérdida de peso (%)
Cu:tebuconazol, 25:1 + DDACarbonato	2,6	1,9	0,28 (0,30)
Cu:tebuconazol, 25:1 + DDACarbonato	2,6	3,79	0,10 (0,21)
Cu:tebuconazol/propiconazol, 25:1 + DDACarbonato	2,62	1,91	0,04 (0,08)
Cu:tebuconazol/propiconazol, 25:1 + DDACarbonato	2,64	3,86	0,06 (0,11)
CCA	15,76 como CCA		3,05 (0,33)

- Los datos en la Tabla muestran claramente que, incluso a altos niveles de retención de cobre, la madera tratada con mezclas de cobre/azol es susceptible a la descomposición por *Serpula himantioides*. Sin embargo, el uso de cobre/azol en combinación con DDACarbonato mejora en gran medida la resistencia de la madera a la descomposición por este hongo.

Ejemplo 2

Usando un procedimiento similar al Ejemplo 1, se impregnaron bloques de madera con formulaciones conservantes de la madera y se expusieron a diversas cepas tolerantes al cobre usando el ensayo de descomposición descrito anteriormente. Las muestras de madera fueron expuestas durante 13 semanas.

- 10 La retención real de los ingredientes activos en cada una de las muestras, junto con la pérdida de peso media después de la exposición durante 13 semanas, se describe en la Tabla a continuación:

Producto	Retención de Cu (kg/m ³)	Retención de DDACarbonato (kg/m ³)	13 semanas de exposición		
			Pérdida de peso media (%)		
			<i>Antrodia sinuosa</i>	<i>Antrodia vaillantii</i>	<i>Fomitopsis palustris</i>
Cu:teb./prop. 25:1	1,5	0	24,07	14,87	13,94
Cu:teb./prop. 25:1 + DDACarbonato	1,5	1	8,25	5,50	6,04

Los datos en la tabla muestran que la adición de DDACarbonato a las mezclas de cobre/azol mejora en gran medida la protección contra los hongos tolerantes al cobre.

15 Ejemplo 3

Usando un procedimiento similar al Ejemplo 1, se impregnaron bloques de madera con diversas formulaciones conservantes de la madera y se expusieron a *Serpula himantioides* usando el ensayo de descomposición descrito anteriormente. Las muestras de madera fueron expuestas durante 16 semanas.

- 20 La retención real de los ingredientes activos en cada una de las muestras, junto con la pérdida de peso media relativa a los controles no tratados después de la exposición durante 16 semanas, se describe en la Tabla a continuación:

Producto	Retención de Cu (kg/m ³)	Retención de DDACarbonato (kg/m ³)	16 semanas de exposición
			Pérdida de peso media, % de pérdida de peso relativa a los no tratados
No tratado	0	0	100
DDACarbonato	0	0,25	84
Cu:teb./prop. 25:1 + DDACarbonato	1	0,25	50
Cu:teb./prop. 25:1 + DDACarbonato	1,5	0,25	48
Cu:teb./prop. 25:1 + DDACarbonato	2	0,25	22
No tratado	0	0	100
DDACarbonato	0	0,5	67
Cu:teb./prop. 25:1 + DDACarbonato	1	0,5	9
Cu:teb./prop. 25:1 + DDACarbonato	1,5	0,5	10
Cu:teb./prop. 25:1 + DDACarbonato	2	0,5	0

Producto	Retención de Cu (kg/m ³)	Retención de DDACarbonato (kg/m ³)	16 semanas de exposición
			Pérdida de peso media, % de pérdida de peso relativa a los no tratados
No tratado	0	0	100
DDACarbonato	0	0,5	67
Cu:teb. 25:1 + DDACarbonato	1	0,5	12
Cu:teb. 25:1 + DDACarbonato	1,5	0,5	6
Cu:teb. 25:1 + DDACarbonato	2	0,5	0
No tratado	0	0	100
DDACarbonato	0	0,5	67
Cu:prop. 25:1 + DDACarbonato	1	0,5	26
Cu:prop. 25:1 + DDACarbonato	1,5	0,5	12
Cu:prop. 25:1 + DDACarbonato	2	0,5	11

En todos los ensayos, la combinación de DDACarbonato y formulación de cobre/azol proporcionó una protección excelente contra *Serpula himantioides*, si bien el DDACarbonato proporcionó relativamente poca protección contra este hongo cuando se usó solo.

5 Ejemplo 4

Usando un procedimiento similar al Ejemplo 1, se impregnaron bloques de madera de 20 x 20 x 19 mm con diversas formulaciones conservantes de la madera y se expusieron a *Antrodia sinuosa* usando el ensayo de descomposición descrito anteriormente. Las muestras de madera fueron expuestas durante 6 semanas.

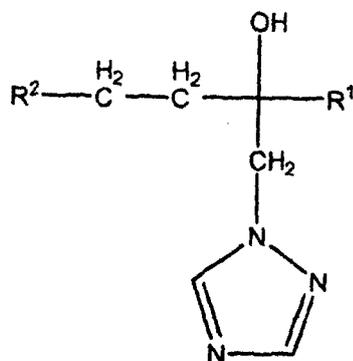
10 La retención real de los ingredientes activos en cada una de las muestras, junto con la pérdida de peso media relativa a los controles no tratados después de la exposición durante 6 semanas, se describe en la Tabla a continuación:

Formulación	kg/m ³ de cobre	relación Cu:azol	kg/m ³ de Bardap 26	kg/m ³ de DDAC	% de pérdida de peso relativa a los no tratados
No tratado	0	0	0	0	100
Cu y Difenconazol	1,5	25:1	0	0	93
			0	1	0
Cu y Metconazol	1,5	50:1	0	0	85
			0	1	0
Cu y Ciproconazol	1,5	50:1	0	0	54
		50:1	1	0	0
		50:1	0	1	0

Los datos en la Tabla muestran que todas las combinaciones de la invención son eficaces contra *Antrodia sinuosa*.

REIVINDICACIONES

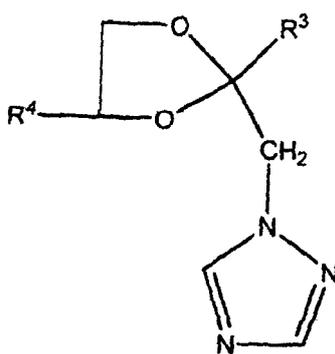
1. Un método para proteger madera u otro material celulósico de la descomposición por hongos tolerantes al cobre, que comprende aplicar a la misma un compuesto de cobre biocida, un compuesto de 1,2,4-triazol y una sal que contiene un catión de didecilamonio cuaternario.
- 5 2. El método según la reivindicación 1, en donde la madera u otro material celulósico es protegida de la descomposición por *Serpula himantoides*, *Antrodia* spp., *Gloeophyllum abietinum*, *Gloeophyllum sepiarium*, *Paxillus panuodes*, *Stereum hirsutum* y/o *Fomitopsis palustris*.
3. El método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el compuesto de cobre biocida, el compuesto de 1,2,4-triazol y la sal que contiene el catión de didecildimetilamonio cuaternario están en la misma formulación.
- 10 4. El método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde la sal que contiene el catión de didecildimetilamonio cuaternario se aplica al producto que contiene madera independientemente del compuesto de cobre biocida y el compuesto de 1,2,4-triazol.
5. El método según cualquier reivindicación precedente, en donde el 1,2,4-triazol se selecciona de compuestos de fórmula (II):



(II)

- 15 en donde R¹ representa un grupo alquilo C₁₋₅ de cadena ramificada o lineal y R² representa un grupo fenilo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados de átomos de halógeno, grupos alquilo C₁₋₃, alcoxi C₁₋₃, fenilo o nitro;

compuestos de fórmula (III):



(III)

- 20 en donde R³ es como se definió para R² anteriormente y R⁴ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₅ de cadena ramificada o lineal;

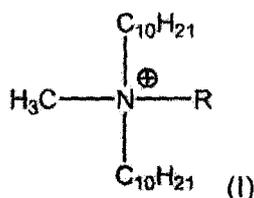
- o seleccionado de triadimefon, triadimenol, triazbutil, ciproconazol, difenoconazol, fluquinconazol, flusilazol, uniconazol, diniconazol, bitertanol, hexaconazol, flutriafol, epoxiconazol, tetraconazol, penconazol, ipconazol, protioconazol, metconazol y mezclas de los mismos.

- 25 6. El método según cualquier reivindicación precedente, en donde el 1,2,4-triazol se selecciona de triadimefon, triadimenol, triazbutil, propiconazol, ciproconazol, difenoconazol, fluquinconazol, tebuconazol, flusilazol, uniconazol, diniconazol, bitertanol, hexaconazol, azaconazol, flutriafol, epoxiconazol, tetraconazol, penconazol, ipconazol, protioconazol, metconazol y mezclas de los mismos.

7. El método según cualquier reivindicación precedente, en donde el compuesto de cobre biocida se selecciona de carbonato básico de cobre, acetato de cobre (II), sulfato de cobre (II) pentahidrato, hidróxido de cobre (II), óxido de cobre (II), óxido de cobre (I), cobre-HDO y piritiona de cobre.

5 8. El método según cualquier reivindicación precedente, en donde el compuesto de cobre biocida es carbonato básico de cobre.

9. El método según cualquier reivindicación precedente, en donde el catión de didecilamonio cuaternario se representa por el compuesto de fórmula (I):



en donde R denota metilo o $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$, donde m es un número entero de 1 a 20.

10 10. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el catión de didecilamonio cuaternario es un catión de didecildimetilamonio.

11. Uso de una sal que contiene un catión de didecilamonio cuaternario para potenciar la eficacia de una formulación conservante de la madera que contiene un compuesto de cobre biocida y un 1,2,4-triazol contra hongos tolerantes al cobre.

15 12. Uso según la reivindicación 11, en donde el catión de didecilamonio cuaternario es un catión de didecildimetilamonio, o en donde el catión de didecilamonio cuaternario es un compuesto de fórmula (I) como se define en la reivindicación 9, en donde R denota $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ y m es un intervalo de números enteros de 1 a 5.

20 13. Una formulación conservante de la madera que comprende un compuesto de cobre biocida, un 1,2,4-triazol y una sal de propionato de un compuesto de fórmula (I) como se define en la reivindicación 9, en donde R denota $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ y m es un intervalo de números enteros de 1 a 5.

14. Una formulación conservante de la madera que comprende un compuesto de cobre biocida, un 1,2,4-triazol y carbonato/bicarbonato de didecildimetilamonio, en donde la formulación no contiene amoníaco ni alcanolamina.

15. Una formulación conservante de la madera que comprende un compuesto de cobre biocida, un 1,2,4-triazol, una sal que contiene un catión de didecildimetilamonio, y una isotiazolona.

25 16. Una formulación conservante de la madera según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, en donde el compuesto de cobre biocida es como se define en la reivindicación 7 o la reivindicación 8, y/o en donde el 1,2,4-triazol es como se define en la reivindicación 5 o la reivindicación 6.

17. Madera u otro material celulósico que está impregnada con una formulación como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16.