

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 466**

51 Int. Cl.:

A01N 25/02 (2006.01)

A01N 43/653 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.11.2009** **E 09014325 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2015** **EP 2327302**

54 Título: **Composiciones biocidas que comprenden carbamatos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.09.2015

73 Titular/es:

COGNIS IP MANAGEMENT GMBH (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

MERLET, STÉPHANIE;
MÜNZENBERG, CINDY y
WIETHOFF, HELENA

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 546 466 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 biocidas que comprenden carbamatos

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere al área de los productos agroquímicos y se refiere a composiciones biocidas que comprenden ciertos carbamatos y a su uso como disolventes o dispersantes para biocidas, en la que los biocidas son fungicidas seleccionados de triazoles.

Antecedentes de la invención

- 10 Los biocidas, y en particular los pesticidas tal como fungicidas, insecticidas y herbicidas, son agentes auxiliares importantes para la agricultura con el fin de proteger y aumentar los rendimientos de cultivos. Dependiendo de las diversas y a menudo muy específicas necesidades existe una magnitud de principios activos que muestran estructuras químicas y comportamientos muy diferentes. Sin embargo, es bien conocido a partir del estado de la técnica que sigue siendo difícil preparar concentrados de estos principios activos que están exhibiendo una estabilidad satisfactoria, especialmente si se almacenan a temperaturas muy bajas o elevadas durante un período más largo. De hecho, las soluciones muestran una fuerte tendencia a separar o formar cristales, lo que hace necesario volver a dispersar los ingredientes activos en las composiciones antes de cada aplicación con el fin de obtener un producto homogéneo. Debido al hecho de que en los equipos de pulverización, que se utilizan habitualmente para la aplicación de formulaciones acuosas de agentes de tratamiento de plantas, varios filtros y boquillas están presentes, aparece un problema adicional que está relacionado con el bloqueo de estos filtros y boquillas, como resultado de la cristalización del compuesto activo durante la aplicación de caldos de pulverización acuosos en base a compuestos activos sólidos. La solicitud de patente Europea EP 0453899 B1 (Bayer) divulga el uso de los carbamatos derivados de ácidos grasos C6-C20 saturados como inhibidores de la cristalización para los derivados azólicos que se pueden aplicar como fungicidas. La solicitud de patente alemana DE 4112873 A1 divulga una composición que comprende un fungicida (triflorina), dimetil amida de ácido láctico y un emulsionante. El documento WO 95/15686 divulga el uso de ésteres de ácido carbamida como inhibidores de la cristalización. El documento EP 1961301 A1 divulga composiciones biocidas que comprenden una dialquilamida de un ácido hidroxicarboxílico. El documento WO 08/069822 da a conocer concentrados en emulsión de azol biocida que comprende una amida. El documento FR 2910000 A1 divulga composiciones que comprenden bis(dialquil amidas). El documento EP 0453915 A1 divulga el uso de N-alkil-lactamo como inhibidores de la cristalización. El documento DE 4331416 A1 divulga el uso de amidas de ácido fenilcarboxílico como inhibidores de la cristalización. Los productos que generalmente se encuentran en el mercado presentan un contenido limitado de biocidas y/o etiquetado peligroso y un perfil eco-tóxico no favorable.

- 35 El problema subyacente de la presente invención ha sido identificar nuevos disolventes adecuados para el desarrollo de nuevas composiciones biocidas con contenidos iguales o superiores de principios activos que los que se pueden obtener en el mercado. Los nuevos disolventes deben ser seguros y respetuosos del medio ambiente y deben permitir la obtención de composiciones biocidas concentradas (en promedio más de 15% de materia activa), independientemente de la estructura química del biocida, en otras palabras necesitan ser disolventes excelentes para un amplio intervalo de herbicidas, insecticidas y fungicidas. Por último, otro objeto de la invención ha sido diseñar formulaciones de concentrados emulsionables con sistema específico de co-disolventes y emulsionantes que proporcionan estabilidad superior de la emulsión, en particular con respecto a la opacidad y la estratificación.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a composiciones biocidas, que comprende

- (a) carbamatos de acuerdo a la fórmula (II),



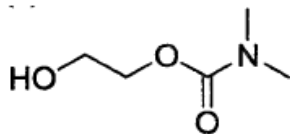
- 45 En la que R^1 representa $HO(CH_2)_n$ n representa un número entero de 3 a 22, R^2 y R^3 independientemente representan hidrógeno o grupos alquilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, formando opcionalmente un sistema anular,

- (b) biocidas y opcionalmente
(c) componentes de aceite y/o co-disolventes
(d) emulsionantes,

- 50 en las que los biocidas son fungicidas seleccionados de triazoles.

Sorprendentemente, se ha observado que los carbamatos, en particular, aquellos obtenidos a partir de la reacción entre carbonatos y aminas son disolventes / co-disolventes eficientes para plaguicidas. Por ejemplo, un carbamato

que muestra la fórmula (II)



(II)

obtenido por reacción de carbonato de etileno y dimetilamina es capaz de disolver o dispersar una amplia gama de biocidas 20% mejor que los disolventes conocidos por el estado de la técnica. La adición de componentes de aceite como co-disolventes, especialmente los que tienen una estructura éster a las composiciones conducen a formulaciones de concentrados emulsionables que muestran un aumento en el comportamiento y estabilidad de la emulsión, en particular con respecto a la opacidad y la estratificación.

Carbamatos

Carbamatos (componente a) de acuerdo a la presente invención (componente a) como se define en las reivindicaciones se obtienen preferiblemente de una reacción de carbonatos y aminas. La preparación de carbamatos es bien conocida por el estado de la técnica. Por ejemplo, una amina (1,05 moles) se carga en un matraz de cuatro bocas y se purga con un flujo de corriente de nitrógeno durante toda la reacción. Después de alcanzar una temperatura de 45 °C, por ejemplo un carbonato cíclico o alicíclico (1 mol) se añade gota a gota mientras se agita el contenido del matraz a aproximadamente 120 rpm. La velocidad de adición tiene que ser ajustada de manera que la temperatura de reacción no exceda los 60 °C. Después de la adición completa del carbonato el contenido del matraz se calienta hasta 60 °C. La reacción se sigue por medio del valor de amina que se determina por titulación. Después de que se alcanza un valor de amina constante el exceso de amina se elimina por destilación al vacío. Después de la destilación el valor amina es aproximadamente cero. Típicamente, los carbamatos siguen la fórmula general (I),



en la que R^1 significa $\text{HO}(\text{CH}_2)_n$ n representa un número entero de 3 a 22, R^2 y R^3 representan independientemente hidrógeno o grupos alquilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, formando opcionalmente un sistema anular. Las especies más preferidas que exhiben el mejor rendimiento en disolución o dispersión de un amplio número de diferentes biocidas durante un largo período y ambos a temperaturas bajas y altas son los carbamatos derivados de carbonato de etileno y carbonatos de propileno, especialmente cuando se hacen reaccionar con dimetilamina o morfolina.

Biocidas

Un biocida (componente b) en el contexto de la presente invención son

- fungicidas de triazol tales como azaconazol, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, difenoconazol, diniconazol, epoxiconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, flutriamazol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanil, penconazol, propiconazol, prothioconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefón, triadimenol, triticonazol, quinconazol

y sus mezclas

Componentes de aceite / codisolventes

Los componentes de aceites adecuados (componente c) son, por ejemplo, alcoholes de Guerbet a base de alcoholes grasos que tienen de 6 a 18, preferiblemente de 8 a 10 átomos de carbono, ésteres de ácidos grasos lineales $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ con alcoholes grasos lineales o ramificados $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ o ésteres de ácidos carboxílicos ramificados $\text{C}_6\text{-C}_{13}$ con alcoholes grasos lineales o ramificados $\text{C}_6\text{-C}_{22}$, tales como, por ejemplo, miristato de miristilo, palmitato de miristilo, estearato de miristilo, isoestearato de miristilo, oleato de miristilo, behenato de miristilo, erucato de miristilo, miristato de cetilo, palmitato de cetilo, estearato de cetilo, isoestearato de cetilo, oleato de cetilo, behenato de cetilo, erucato de cetilo, miristato de estearilo, palmitato de estearilo, estearato de estearilo, isoestearato de estearilo, oleato de estearilo, behenato de estearilo, erucato de estearilo, miristato de isoestearilo, palmitato de isoestearilo, estearato de isoestearilo, isoestearato de isoestearilo, oleato de isoestearilo, behenato de isoestearilo, oleato de estearilo, miristato de oleilo, palmitato de oleilo, estearato de oleilo, isoestearato de oleilo, oleato de oleilo, behenato de oleilo, erucato de oleilo, miristato de behenilo, palmitato de behenilo, estearato de behenilo, isoestearato de behenilo, oleato de behenilo, behenato de behenilo, erucato de behenilo, miristato de erucilo, palmitato de erucilo, estearato de erucilo, isoestearato de erucilo, oleato de erucilo, behenato de erucilo y erucato de erucilo. También son adecuados los ésteres de ácidos grasos lineales $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ con alcoholes ramificados, en particular 2-etilhexanol,

- ésteres de ácidos alquilhidroxi carboxílicos $C_{18}-C_{38}$ con alcoholes grasos lineales o ramificados, C_6-C_{22} en particular malato de dioctilo, ésteres de ácidos grasos lineales y / o ramificados con alcoholes polihídricos (tal como, por ejemplo, propilenglicol, dimerdiol o trimertriol) y / o alcoholes de Guerbet, triglicéridos a base de ácidos grasos C_6-C_{10} , mezclas líquidas de mono- / di- / triglicéridos a base de ácidos grasos C_6-C_{18} , ésteres de alcoholes grasos C_6-C_{22} y / o alcoholes de Guerbet con ácidos carboxílicos aromáticos, en particular ácido benzoico, ésteres de ácidos dicarboxílicos C_2-C_{12} con alcoholes lineales o ramificados que tienen de 1 a 22 átomos de carbono (Cetiol® B) o polioles que tienen de 2 a 10 átomos de carbono y 2 a 6 grupos hidroxilo, aceites vegetales, alcoholes primarios ramificados, ciclohexanos sustituidos, carbonatos de alcoholes grasos lineales y ramificados C_6-C_{22} , tales como, por ejemplo, carbonato de dicaprilo (Cetiol® CC), carbonatos de Guerbet, a base de alcoholes grasos que tienen de 6 a 18, preferentemente 8 a 10, átomos de carbono, ésteres de ácido benzoico con alcoholes lineales y / o ramificados C_6-C_{22} (por ejemplo Cetiol® AB), , dialquil éteres simétricos o asimétricos, lineales o ramificados que tienen de 6 a 22 átomos de carbono por grupo alquilo, tal como, por ejemplo, dicaprilo éter (Cetiol® OE), productos de apertura de anillo de ésteres de ácidos grasos epoxidados con polioles, aceites de silicona (ciclometiconas, grados de meticona de silicona, etc.), hidrocarburos alifáticos o nafténicos, tales como, por ejemplo, escualano, escualeno o dialquilociclohexanos, y / o aceites minerales.

Los componentes de aceite preferidos / co-disolventes muestran una estructura de éster. Particularmente preferidos son adipatos (Cetiol® B, Agnique® DIME 6), ésteres metílicos de aceites vegetales (Agnique ME 18RD-F, Agnique® ME 12C-F), ésteres de alquilo (Agnique® Ae 3-2EH = 2-etilhexil lactato) - todos los productos disponibles en el mercado de Cognis GmbH, Düsseldorf.

20 Emulsionantes

Los emulsionantes adecuados (componente d) incluyen tensioactivos no iónicos y aniónicos y sus mezclas. Los tensioactivos no iónicos incluyen, por ejemplo:

- productos de adición de 2 a 30 moles de óxido de etileno y/o 0 a 5 moles de óxido de propileno sobre alcoholes grasos lineales C_{8-22} , sobre ácidos grasos C_{12-22} y sobre alquil fenoles que contienen de 8 a 15 átomos de carbono en el grupo alquilo;
- monoésteres de ácidos grasos C_{12-18} y diésteres de productos de adición de 1 a 30 moles de óxido de etileno sobre glicerol;
- mono- y diésteres de glicerol y mono- y diésteres de sorbitán de ácidos grasos saturados e insaturados que contienen de 6 a 22 átomos de carbono y productos de adición de óxido de etileno de los mismos;
- productos de adición de 15 a 60 moles de óxido de etileno sobre aceite de ricino y/o aceite de ricino hidrogenado;
- ésteres de poliol y, en particular, ésteres de poliglicerol, tal como, por ejemplo, poliricinoleato de poliglicerol, poli-12- hidroxistearato de poliglicerol o isoestearato de dimerato de poliglicerol. Las mezclas de compuestos de varias de estas clases son también adecuadas;
- productos de adición de 2 a 15 moles de óxido de etileno sobre aceite de ricino y/o aceite de ricino hidrogenado;
- ésteres parciales a base de ácidos grasos insaturados o saturados, lineales, ramificados C_{6-22} ácido ricinoleico y ácido 12-hidroxistearico y glicerol, poliglicerol, pentaeritritol, dipentaeritritol, alcoholes de azúcar (por ejemplo sorbitol), glucósidos de alquilo (por ejemplo glucósido de metilo, glucósido de butilo, glucósido de laurilo) y poliglucósidos (por ejemplo celulosa);
- mono-, di y trialquil fosfatos y fosfatos de mono-, di- y/o tri-PEG-alquilo y sales de los mismos;
- alcoholes de cera de lana;
- copolímeros de polisiloxano / polialquilo poliéter y derivados correspondientes;
- ésteres mixtos de pentaeritritol, ácidos grasos, ácido cítrico y alcohol graso y / o ésteres mixtos de ácidos grasos C_{6-22} , metil glucosa y polioles, glicerol o poliglicerol preferentemente,
- polialquilenglicoles, y
- Los productos de adición de óxido de etileno y/u óxido de propileno sobre alcoholes grasos, ácidos grasos, alquilfenoles, mono- y diésteres de glicerol y mono- y diésteres de sorbitán de ácidos grasos o sobre aceite de ricino son productos conocidos comercialmente disponibles. Estos son mezclas homólogas, cuyo grado medio de alcoxilación corresponde a la proporción entre las cantidades de óxido de etileno y/u óxido de propileno y sustrato con el cual la reacción de adición se lleva a cabo. Los monoésteres y diésteres de ácidos grasos C_{12-18} de

productos de adición de óxido de etileno sobre glicerol son conocidos como potenciadores de la capa de lípidos para formulaciones cosméticas. Los emulsionantes preferidos se divulgan en más detalle a continuación:

Glicéridos parciales

- 5 Los ejemplos típicos de glicéridos parciales adecuados son monoglicérido de ácido hidroxiesteárico, diglicérido de ácido hidroxiesteárico, monoglicérido de ácido isoesteárico, diglicérido de ácido isoesteárico, monoglicérido de ácido oleico, diglicérido de ácido oleico, monoglicérido de ácido ricinoleico, diglicérido de ácido ricinoleico, monoglicérido de ácido linoleico, diglicérido de ácido linoleico, monoglicérido de ácido linolénico, diglicérido de ácido linolénico, monoglicérido de ácido erúico, diglicérido de ácido erúico, monoglicérido de ácido tartárico, diglicérido de ácido tartárico, monoglicérido de ácido cítrico, diglicérido de ácido cítrico, monoglicérido de ácido málico, diglicérido de ácido málico y mezclas industriales de los mismos, que pueden contener todavía pequeñas cantidades de triglicérido del proceso de producción. Los productos de adición de 1 a 30, y preferentemente de 5 a 10, moles de óxido de etileno sobre los glicéridos parciales mencionados también son adecuados.

Ésteres de sorbitán

- 15 Los ésteres de sorbitán adecuados son monoisoestearato de sorbitán, sesquiisoestearato de sorbitán, diisoestearato de sorbitán, triisoestearato de sorbitán, monooleato de sorbitán, sesquioleato de sorbitán, dioleato de sorbitán, trioleato de sorbitán, monoerucato de sorbitán, sesquierucato de sorbitán, dierucato de sorbitán, trierucato de sorbitán, monoricinoleato de sorbitán, sesquiricinoleato de sorbitán, dirricinoleato de sorbitán, trirricinoleato de sorbitán, monohidroxiestearato de sorbitán, sesquihidroxiestearato de sorbitán, dihidroxiestearato de sorbitán, trihidroxiestearato de sorbitán, monotartrato de sorbitán, sesquitartrato de sorbitán, ditartrato de sorbitán, tritartrato de sorbitán, monocitrato de sorbitán, sesquicitrato de sorbitán, dicitrato de sorbitán, tricitrato de sorbitán, monomaleato de sorbitán, sesquimaleato de sorbitán, dimaleato de sorbitán, trimaleato sorbitán y sus mezclas industriales. Los productos de adición de 1 a 30, y preferentemente de 5 a 10, moles de óxido de etileno sobre los ésteres de sorbitán mencionados también son adecuados.

Oligoglucósidos de alqu(en)ilo

- 25 Los oligoglucósidos de alquilo o alquenilo que representan también emulsionantes preferidos pueden derivar de aldosas o cetosas que contengan 5 o 6 átomos de carbono, preferentemente glucosa. En consecuencia, los oligoglucósidos de alquilo y/o alquenilo preferidos son los oligoglucósidos de alquilo o alquenilo. Estos materiales también se conocen de forma genérica como "poliglucósidos de alquilo" (APG). Los oligoglucósidos de alqu(en)ilo de

acuerdo con la invención corresponden a la fórmula (III):

- 30
$$R^4O[G]_p \quad (III)$$

 en la que R^4 es un radical alquilo o alquenilo que tiene de 6 a 22 átomos de carbono, G es una unidad de azúcar que tiene 5 o 6 átomos de carbono y p es un número de 1 a 10. El índice p en la fórmula general (II) indica el grado de oligomerización (grado DP), es decir, la distribución de los mono- y oligoglucósidos, y es un número de 1 a 10. Mientras que p en un compuesto dado debe ser siempre un número entero y, por encima de todo, puede asumir un
 35 valor de 1 a 6, el valor p para un cierto oligoglucósido de alquilo es una cantidad calculada determinada analíticamente que es mayoritariamente un número fraccionado. Se usan preferentemente oligoglucósidos de alqu(en)ilo que tienen un grado medio de oligomerización p de 1,1 a 3,0. Los oligoglucósidos de alqu(en)ilo que tienen un grado de oligomerización por debajo de 1,7 y, más particularmente, entre 1,2 y 1,4 se prefieren desde el punto de vista de la aplicación. El radical alquilo o alquenilo R^5 puede derivar de alcoholes primarios que contienen
 40 de 4 a 22 y preferentemente de 8 a 16 átomos de carbono. Los ejemplos típicos son butanol, alcohol caproico, alcohol caprílico, alcohol cáprico, alcohol undecílico, alcohol laurílico, alcohol miristílico, alcohol cetílico, alcohol palmitoleílico, alcohol estearílico, alcohol isoestearílico, alcohol oleílico, alcohol elaidílico, alcohol petroselinílico, alcohol araquílico, alcohol gadoleílico, alcohol behenílico, alcohol erucílico y mezclas técnicas de los mismos tales como las que se forman, por ejemplo, en la hidrogenación de ésteres de metilo de ácidos grasos técnicos o en la
 45 hidrogenación de aldehídos de la oxosíntesis de Roelen. Se prefieren los oligoglucósidos de alquilo basados en alcohol de aceite de coco C_8-C_{16} hidrogenado que tienen un DP de 1 a 3. También son adecuados los productos de alcoxilación de oligoglucósidos de alquilo, por ejemplo aductos de 1 a 10 moles de óxido de etileno y/o de 1 a 5 moles de óxido de propileno a oligoglucósidos de alquilo C_8-C_{10} o $C_{12}-C_{18}$ que tienen un DP entre 1,2 y 1,4.

Aceites vegetales alcoxilados

Los emulsionantes adecuados son aceite de ricino, aceite de semilla de colza, aceite de semilla de soja etoxilado con de 3 a 80 moles de óxido de etileno (Agnique CSO 35, Agnique SBO 10, Agnique SBO 60).

Copolímeros alcoxilados

- 55 Los copolímeros típicos son polímeros etoxilados y propoxilados en bloque y/o aleatorios de alcoholes lineales o ramificados C_2-C_{22} .

Emulsionantes diversos

Los emulsionantes aniónicos típicos son por ejemplo sulfonatos de alquilbenceno como sales de sulfonato de dodecibenceno (por ejemplo Agnique® ABS 60 C o 65C), dioctil sulfosuccinato o plímeros aniónicos como poliacrilatos. Otros emulsionantes adecuados son los tensioactivos zwitteriónicos. Los tensioactivos zwitteriónicos son compuestos de superficie activa que contienen al menos un grupo amonio cuaternario y al menos un grupo carboxilato y un sulfonato en la molécula. Son tensioactivos zwitteriónicos particularmente adecuados los denominados betainas, tales como los glicinatos de N-alquil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo glicinato de cocoalquil dimetilamonio, glicinatos de N-acilaminopropil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo glicinato de cocoacilaminopropil dimetilamonio, e imidazolininas de 2-alquil-3-carboximetil-3-hidroxietilo que contienen de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo o acilo y glicinato de cocoacilaminoetil hidroxietil carboximetilo. Se prefiere particularmente el derivado amida de ácido graso conocido con el nombre de CTFA de *Betaina de Cocamidopropilo*. Los tensioactivos anfóliticos también son emulsionantes adecuados. Los tensioactivos anfóliticos son compuestos de superficie activa que, además de un grupo alquilo o acilo C₈₋₁₈, contienen al menos un grupo amino libre y al menos un grupo -COOH o -SO₃H- en la molécula y que son capaces de formar sales internas. Son ejemplos de tensioactivos anfóliticos adecuados glicinas de N-alquilo, ácidos propiónicos de N-alquilo, ácidos N-alquilaminobutíricos, ácidos N-alquiliminodipropiónicos, glicinas de N-hidroxietil-N-alquilamidopropilo, taurinas de N-alquilo, sarcosinas de N-alquilo, ácidos 2-alquilaminopropiónicos y ácidos alquilaminoacéticos que contienen aproximadamente de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo. Son tensioactivos anfóliticos particularmente preferidos N-cocoalquilaminopropionato, aminopropionato de cocoacilaminoetil y sarcosina de acilo C₁₂₋₁₈.

Composiciones biocidas

Dependiendo de la naturaleza del biocida los productos podrán presentar las siguientes composiciones:

(a) aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 99% en peso, preferentemente aproximadamente 15% en peso a aproximadamente 70% en peso, y mucho más preferentemente aproximadamente 20% en peso a aproximadamente 45% en peso de carbamatos de acuerdo a la fórmula (I) como se define en las reivindicaciones,

(b) aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 99,1% en peso, preferentemente aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 75% en peso, y mucho más preferentemente aproximadamente 15 % en peso a aproximadamente 40% en peso de biocidas,

(c) 0 a aproximadamente 50% en peso, preferentemente aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 30% en peso y más preferentemente aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 25 % en peso de componentes de aceite / codisolventes y

(d) 0 a aproximadamente 15% en peso, y preferentemente aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 10 % en peso, de emulsionantes, en los que los biocidas son fungicidas seleccionados de triazoles.

Con la condición de que los números opcionalmente junto con agua sumen 100% del peso, las composiciones representan concentrados a diluirse con agua para dar formulaciones acuosas para los usuarios finales comprendiendo aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5, preferentemente aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1% de la materia activa representada por el concentrado.

Aplicación industrial

Una realización final de la presente invención está relacionada con el uso de los carbamatos tal como se definen en las reivindicaciones, en particular carbamatos derivados de carbonato de etileno y carbonato de propileno como disolventes verdes o dispersantes para biocidas, en los que los biocidas son fungicidas seleccionados de triazoles.

Ejemplos**Ejemplos 1 a 4****Estabilidad**

Varios Concentrados emulsionables ("EC") se han diseñado y preparado mezclando biocidas, carbamatos, co-disolventes y emulsionantes. Los concentrados se diluyeron posteriormente a 5% en agua. Se evaluaron las características de 5% en peso de emulsiones en diferente dureza de agua y se almacenaron a 20 °C durante 24 horas. La estabilidad de las emulsiones se determinó como una función del tiempo. En lo que se refiere a la estratificación (++) significa "ninguna estratificación" y (+) "aproximadamente 1 ml de estratificación".

En cuanto a la opacidad (++) significa una emulsión blanca opaca y (+) una emulsión ligeramente opalescente.

Tabla 1

Estabilidad de las composiciones biocidas				
Composición [% en peso]	1	2	3	4
Tebuconazol	20	20	20	20
Carbamato del carbonato de etileno + DMA	35	40	-	-
Carbamato del carbonato de propileno + DMA	-	-	35	40
Adipato de dibutilo	-	10		10
Lactato de 2-Etilhexilo	35	20	35	20
Derivado de sacarosa	10	-	10	
Agnique® MBL 510	-	6	-	7
Agnique® MBL 520	-	4	-	3
Apariencia	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente
Propiedades de la emulsión				
- espontáneamente	++	++	+	++
- estratificación después de 1 hora	++	++	++	++
- opacidad después de 1 hora	++	++	+	+
- estratificación después de 2 horas	+	+	++	++
- opacidad después de 2 horas	++	++	+	+
- estratificación después de 24 horas	+	+	+	+

Los ejemplos indican que el comportamiento de emulsificación excelente se obtiene como resultado de la mezcla optimizada de disolventes y sistemas emulsionantes.

Ejemplos 5 a 11, Ejemplo Comparativo C1

5 Solubilidad

la solubilidad de dos fungicidas en diferentes carbonatos a 25 °C fue probada. Los resultados, incluyendo solubilidad mínima para cada biocida se presentan en la Tabla 2.

EC = Carbonato de etileno PC = Carbonato de propileno

DMA = Dimetil amina BC = Carbonato de butileno

10 Tabla 2

Solubilidad de biocidas [% en peso]			
Ej.	Disolventes	Tebuconazol	Epoxiconazol
5	Carbamato del EC + DMA	27	12
6	Carbamato del PC + DMA	27	9
7	Carbamato del EC + butil amina	20	-
8	Carbamato del EC + propil amina	23	-
9	Carbamato del PC + butil amina	20	-
10	Carbamato del BC + DMA	30	-

ES 2 546 466 T3

11	Carbamato del BC + pirrolidona	40	-
C1	Lactato de 2-etilhexilo	25	8

5

10

15

20

25

30

REIVINDICACIONES

1. Composiciones biocidas, que comprenden

(a) Carbamatos de acuerdo a la fórmula (I).



5 en la que R^1 representa $HO(CH_2)_n$ n representa un número entero de 3 a 22, R^2 y R^3 representan independientemente hidrógeno o grupos alquilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, formando opcionalmente un sistema anular,

(b) biocidas y opcionalmente

(c) componentes de aceite / codisolventes y/o

10 (d) emulsionantes;

en las que los biocidas son fungicidas seleccionados de triazoles.

2. Composiciones de acuerdo a la reivindicación 1, **caracterizadas porque** comprenden como componente (a) carbamatos de la fórmula (I) en la que R^1 significa $HO(CH_2)_n$ y n representa un número entero de 3.

15 3. Composiciones de acuerdo a la reivindicación 1 o 2, **caracterizadas porque** dichos componentes de aceite / codisolventes (componente c) se seleccionan del grupo que consiste en alcoholes de Guerbet a base de alcoholes grasos que tienen de 6 a 18, ésteres de ácidos grasos lineales C_6-C_{22} con alcoholes grasos lineales o ramificados C_6-C_{22} o ésteres de ácidos carboxílicos ramificados C_6-C_{13} con alcoholes grasos lineales o ramificados C_6-C_{22} , ésteres de metilo de ácidos grasos C_6-C_{22} , ésteres de ácidos grasos lineales C_6-C_{22} con alcoholes ramificados, ésteres de ácidos alquilhidroxi carboxílicos $C_{18}-C_{38}$ con alcoholes grasos lineales o ramificados C_6-C_{22} , ésteres de ácidos grasos lineales y/o ramificados con alcoholes polihídricos y/o alcoholes de Guerbet, triglicéridos basados en ácidos grasos C_6-C_{10} , mezclas líquidas de mono-/di-/triglicéridos basadas en ácidos grasos C_6-C_{18} , ésteres de alcoholes grasos C_6-C_{22} y/o alcoholes de Guerbet con ácidos carboxílicos aromáticos, ésteres de ácidos dicarboxílicos C_2-C_{12} con alcoholes lineales o ramificados que tienen de 1 a 22 átomos de carbono o polioles que tienen de 2 a 10 átomos de carbono y 2 a 6 grupos hidroxilo, aceites vegetales, alcoholes primarios ramificados, 25 ciclohexanos sustituidos, carbonatos de alcoholes grasos C_6-C_{22} lineales y ramificados, carbonatos de Guerbet, basados en alcoholes grasos que tienen de 6 a 18, preferentemente de 8 a 10, átomos de carbono, ésteres de monopropilenglicol con ácidos C_2-C_{18} y ácido benzoico, ésteres de ácido benzoico con alcoholes C_6-C_{22} lineales y/o ramificados, éteres de dialquilo lineales o ramificados, simétricos o asimétricos que tienen de 6 a 22 átomos de carbono por grupo alquilo, productos de apertura de anillo de ésteres de ácido graso epoxidado con polioles, aceites de silicona y/o hidrocarburos alifáticos o nafténicos, aceites minerales y mezclas de los mismos.

4. Composiciones de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 3, **caracterizadas porque** dichos componentes de aceite muestran una estructura de éster.

5. Composiciones de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 4, **caracterizadas porque** dichos componentes de aceite se seleccionan del grupo que consiste en adipatos, ésteres de metilo de aceites vegetales y 35 ésteres de alquilo.

6. Composiciones de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 5, **caracterizadas porque** dichos emulsionantes (componente d) representan tensioactivos no iónicos y/o aniónicos.

7. Composiciones de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 6, **caracterizadas porque** las mismas comprenden:

40 (a) 0,1 a 99 % en peso de carbamatos de acuerdo a la fórmula (1),

(b) 1 a 99.1 % en peso de biocidas,

(c) 0 a 50 % en peso componentes de aceite / codisolventes y

(d) 0 a 15 % en peso de emulsionantes

45 con la condición de que los números se suman opcionalmente con agua hasta 100% del peso corporal, en el que los biocidas son fungicidas seleccionados de triazoles.

8. Uso de carbamatos tal como se define en la reivindicación 1 como disolventes o dispersantes para biocidas, en los que los biocidas son fungicidas seleccionados de triazoles.