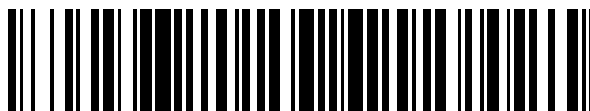


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 552 916**

51 Int. Cl.:

A01N 25/04 (2006.01)

A01N 25/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.04.2012** **E 12719591 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2015** **EP 2717684**

54 Título: **Conservante para madera con penetración mejorada y estabilidad a largo plazo**

30 Prioridad:

10.06.2011 DE 102011103955

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

03.12.2015

73 Titular/es:

KURT OBERMEIER GMBH & CO. KG (100.0%)
Berghäuser Str. 70
57319 Bad Berleburg, DE

72 Inventor/es:

JÜNGEL, PETER;
PALLASKE, MICHAEL y
HELLKAMP, SASCHA

74 Agente/Representante:

MORGADES MANONELLES, Juan Antonio

ES 2 552 916 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

Conservante para madera con penetración mejorada y estabilidad a largo plazo

5 La presente invención se refiere a conservantes para madera con penetración mejorada y estabilidad a largo plazo, y, sobre todo, a conservantes para madera basados en el agua que contienen emulsiones de sustancia activa, cuyas partículas emulsionadas presentan una envoltura polielectrolítica.

10 Debido a las nuevas condiciones legales, que se han creado en los últimos años mediante modificaciones de la Ley de productos químicos y la introducción de la Directiva sobre productos biocidas (BPD), para la protección de la madera ya solo está disponible un número muy limitado de biocidas. Sobre todo para la protección de la madera en contacto con la tierra, el empleo de algunas sustancias activas de eficacia probada o bien ya no está permitido o bien su posibilidad de utilización ya está tocando a su fin. Por otra parte, la utilización sostenible de especies de madera autóctonas no es posible para todos los ámbitos de empleo en contacto con el suelo y con el agua sin medidas de protección química.

15 Un gran número de biocidas disponibles actualmente para conservantes de la madera proceden de la protección fitosanitaria, y se caracterizan por una biodegradabilidad en el suelo relativamente buena. Mientras en la protección fitosanitaria se pretende con frecuencia un efecto fungicida a corto plazo (destrucción de los biocidas al cabo de 90 días), constituye en la protección de la madera un criterio claro de exclusión. Para alcanzar una vida útil relativamente corta de los biocidas orgánicos se acepta en la mayoría de los casos su accesibilidad para los microorganismos que viven en el suelo (p. ej., bacterias) y su degradabilidad por los mismos. Por lo tanto, en los conservantes de la madera que están destinados a la protección de maderas en contacto con el suelo se emplean como biocidas, entre otros, sustancias activas catiónicas con efectos secundarios bactericidas del grupo de los compuestos amónicos cuaternarios (BAC, DDAC, DDAP, ATMAC, etc.), que también se pueden utilizar como emulgentes para biocidas adicionales. Pero tanto los compuestos amónicos cuaternarios como los demás biocidas empleados en los conservantes de la madera siguen siendo biodegradables; los compuestos amónicos cuaternarios debido a sus efectos secundarios bactericidas suelen ser algo más lentos que los biocidas orgánicos. La prolongación mutua de la vida útil de los biocidas en diversas combinaciones y se conocen formulaciones de dichas sustancias en el estado actual de la técnica.

20 Todos los compuestos catiónicos, como por ejemplo, los del documento DE 196 40874 A1, muestran en las formulaciones acuosas una afinidad más o menos pronunciada hacia una superficie de madera. Las cargas parciales positivas de los compuestos catiónicos interactúan con las cargas parciales negativas estacionarias de la superficie de la madera, de tal modo que los compuestos catiónicos quedan allí inmovilizados. Ello tiene como consecuencia que el conservante que penetra en la madera se empobrece en compuestos catiónicos muy rápidamente en la zona próxima a la superficie, y solo una parte muy reducida de los compuestos catiónicos alcanza las zonas interiores más profundas de la madera. Con los biocidas insolubles en agua que se han emulsionado mediante compuestos catiónicos se produce la misma distribución. Las emulsiones catiónicas se separan principalmente en la zona cercana a la superficie, depositan allí el biocida emulsionado anteriormente, y únicamente una parte muy reducida del biocida orgánico alcanza zonas profundas de la madera. Si bien por enmascaramiento de la carga positiva de los agentes tensioactivos catiónicos con agentes adicionales apropiados se puede mejorar la profundidad de penetración, en cambio por lo general no se puede alcanzar una distribución homogénea de la sustancia activa en la madera.

25 La presente invención se basa en la tarea de configurar la profundidad de penetración de los conservante de la madera a base de agua que contienen emulsiones de sustancia activa catiónicas de forma que la sustancia activa también alcance zonas profundas de la madera y se distribuya homogéneamente en la misma, y que se proporcione además a la sustancia activa un efecto protector máximo frente a una degradación enzimática por microorganismos.

30 Esta tarea se resuelve según la presente invención de tal modo que en los conservantes de la madera basados en el agua, la carga superficial de las partículas de emulsión se neutraliza mediante la envoltura de las partículas de emulsión con polielectrolitos adecuados o se transforma en una carga superficial aniónica, y la envoltura de polielectrolitos formada sobre las partículas de emulsión evita de forma mecánica la entrada de enzimas que podrían descomponer la sustancia activa.

35 La presente invención proporciona correspondientemente un conservante para la madera basado en el agua, que comprende una emulsión acuosa portadora de biocida que contiene por lo menos una sustancia activa biocida y por lo menos un emulgente catiónico y que, por lo menos una sustancia activa biocida se emulsiona mediante por lo menos un emulgente catiónico con formación de partículas de emulsión de sustancia activa, observándose que las partículas de emulsión de sustancia activa se encuentran rodeadas siempre de una envoltura polielectrolítica de por lo menos una capa, de tal modo que la carga neta de la partícula de emulsión de sustancia activa envuelta es nula o negativa.

En el conservante para madera según la presente invención se mejoran notablemente las propiedades de penetración de los biocidas al neutralizar la carga superficial catiónica de las partículas de emulsión o transformación de la misma en una carga superficial aniónica, y mediante el procedimiento de caldera a presión se alcanza una distribución de la sustancia activa prácticamente homogénea por la zona impregnada de la madera. Además, mediante la protección mecánica de la envoltura electrolítica se retarda al máximo o se evita la degradación biológica de las sustancias activas de las partículas de emulsión y se prolonga considerablemente el efecto protector del conservante de la madera. Finalmente, mediante la inmovilización mecánica de las partículas de emulsión se minimizan las pérdidas de sustancia activa en la madera por lavado y evaporación, y se mejoran claramente las propiedades relacionadas con el medio ambiente de la madera tratada.

Según una forma de realización de la presente invención, la envoltura polielectrolítica es de una capa y está formada por un polielectrolito aniónico.

Según una forma de realización preferida de la presente invención, la envoltura polielectrolítica está formada por varias capas alternas de un polielectrolito aniónico y un polielectrolito catiónico, estando la última capa constituida por un electrolito aniónico. Esta forma de realización preferida asegura de forma mecánica que no penetre prácticamente ningún exoenzima microbiano en las partículas de emulsión envueltas que pudiera ocasionar la degradación biológica de la sustancia activa. En otras formas de realización preferidas son tres las capas polielectrolíticas, especialmente preferibles cinco capas o más.

El proceso de la transformación de la carga superficial de partículas de emulsión catiónicas mediante la adición múltiple de polielectrolitos con carga diferente se muestra con un ejemplo en la fig. 1. Según la etapa a) de la fig. 1, mediante unión de una partícula de sustancia activa con moléculas de un emulgente catiónico se genera primero una partícula de emulsión que debido al emulgente catiónico presenta una carga superficial positiva. A continuación, en la etapa b) se añaden polianiones, que debido a su carga opuesta se depositan en la superficie de la partícula de emulsión y forman una envoltura homogénea, de carga negativa, en torno a la partícula de emulsión. En la etapa c) se añaden a continuación policationes, que debido a su carga opuesta se depositan en la superficie de la envoltura polianiónica de la partícula de emulsión y forman una envoltura homogénea, de carga positiva, en torno a la partícula de emulsión. Al depositarse una segunda envoltura electrolítica se reduce notablemente el tamaño de los poros, es decir, el tamaño de los intersticios entre las distintas moléculas polielectrolíticas. Finalmente, en una última etapa d) se añaden de nuevo polianiones, que, debido a su carga opuesta, se depositan en la superficie de la envoltura policationica de la partícula de emulsión y forman una envoltura homogénea, de carga negativa, en torno a la partícula de emulsión. Mediante la adición de una tercera envoltura polielectrolítica se reduce todavía más el tamaño de los poros. Se conoce dicho procedimiento de por sí en otros ámbitos de la técnica y se denomina tecnología de revestimiento capa por capa (en inglés "Layer-by-Layer").

Tal como se ha mencionado anteriormente, la envoltura multicapa tiene como consecuencia que la accesibilidad de la sustancia activa envuelta para exoenzimas microbianas queda muy limitada o incluso se elimina por completo, de forma que una degradación biológica de la sustancia activa por exoenzimas microbianas está, correspondientemente, muy limitada o se evita por completo.

El tamaño de poro que se puede conseguir es, dependiendo del polielectrolito o los polielectrolitos utilizados y el número de capas polielectrolíticas de la envoltura, de 1 nm a 30 nm, preferentemente de 5 nm a 15 nm. El tamaño de poro se determina de un modo conocido de por sí por medio de microscopía electrónica de transmisión, por ejemplo utilizando un microscopio electrónico de transmisión tipo JEM-2100 de la empresa JEOL Ltd., Tokio, Japón.

Según la presente invención se puede emplear como emulgente catiónico cualquier emulgente catiónico conocido por el experto en la materia. Los ejemplos de emulgentes cuaternarios apropiados comprenden compuestos amónicos cuaternarios y compuestos fosfónicos cuaternarios o una combinación de los mismos.

Sin embargo, para reforzar el efecto biocida del conservante para madera según la presente invención, el emulgente catiónico es, según una forma de realización preferida de la presente invención, un emulgente catiónico biocida. Los ejemplos de emulgentes catiónicos biocidas aptos comprenden compuestos amónicos cuaternarios, como por ejemplo cloruros, bromuros, boratos, propanoatos, lactatos, benzoatos y/o carbonatos de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinio, N-bencil-2-(2,6-dimetilfenilamino)-N,N-dietil-2-oxoetanaminio, alquildimetilbencilamonio, bencildimetiltetradecilamonio, bencildimetildodecilamonio, didecilmetilamonio, cocoalquiltrimetilamonio, didecilpolioxietilamonio, N,N-didecil-N-metil-poli(oxietil)amonio, diisobutilfenoxietoxietildimetilbencilamonio, 1-hexadecilpiridinio, hexadeciltrimetilamonio, tetrabutilamonio, y los acetatos, cloruros, bromuros, boratos, ioduros, propanoatos y/o carbonatos de compuestos fosfónicos

cuaternarios, como por ejemplo benciltrifenilfosfonio, butiltrifenilfosfonio, etiltrifenilfosfonio, metiltrifenilfosfonio, tetrafenilfosfonio, o una combinación de los mismos.

Debido a las propiedades ventajosas de una capacidad emulsionante especialmente buena con buen efecto simultáneo biocida, especialmente bactericida, el emulgente biocida catiónico es, según una forma de realización preferida de la presente invención, un compuesto amónico cuaternario.

Los ejemplos de compuestos amónicos cuaternarios apropiados comprenden cloruros, bromuros, boratos, propanoatos y/o carbonatos de N,N-bis(3-aminopropil)dodecilamonio, alquildimetilbencilamonio, bencildimetiltetradecilamonio, bencildimetildodecilamonio, didecildimetilamonio, cocoalquiltrimetilamonio, didecildipolioxietilamonio y N,N-didecil-N-metil-poli(oxietil)amonio.

Según una forma de realización preferida de la presente invención, se elige una sustancia activa biocida basada en fungicidas, insecticidas o una combinación de los mismos.

Como fungicidas se puede emplear, por ejemplo, los siguientes compuestos, por separado o en combinados:

triazoles, como amitrol, azociclotina, BAS 480F, bitertanol, difenoconazol, fenbuconazol, fenclorazol, fenetanilo, floquinconazol, flusilazol, flutriafol, imibenconazol, isazofos, miclobutanil, opus, paclobutrazol, penconazol, tetraconazol, triadimefon, triadimenol, triapentenol, triflumizol, uniconazol, 2-(1-clorociclopropil)-1-(2-clorofenil)-3-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)propan-2-ol, 2-(tert-butil)-1-(2-clorofenil)-3-(1H-1,2,4-triazol-1-il)propan-2-ol, (±)-is-1-(4-clorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-cicloheptanol, azaconazol (1-[[2-(2,4-diclorofenil)-1,3-dioxolan-2-il]metil]-1H-1,2,4-triazol), propiconazol (1-[2-(2,4-diclorofenil)-4-propil-1,3-dioxolan-2-il]metil-1H-2,4-triazol), tebuconazol (1-p-clorofenil-4,4-dimetil-3-(1H-1,2,4-triazol-1-il-metil)pentan-3-ol), cicloproconazol (2-(4-clorofenil)-3-ciclopropil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)butan-2-ol, metconazol (5-[(4-clorofenil)metil]-dimetil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il-metil)ciclopentanol; imidazoles, como imazalil, perfurazolato, procloraz, triflumizol, 2-(1-tert-butil)-1-(2-clorofenil)-3-(1,2,4-triazol-1-il)-propan-2-ol;

tiazolcarboxanilidas, como 2',6'-dibromo-2-metil-4-trifluorometoxi-4'-trifluorometil-1,3-tiazol-5-carboxanilida;

inhibidores de la succinatodeshidrogenasa, como

fenfuram, furcarbanil, ciclafuramida, furmeciclox, seedvax, metsulovax, pirocarbolid, oxicarbonin, shirlan, mebenil (mepironil), benodanil, flutolanil (moncut);

derivados de la naftalina, como terbinafina, natifina, butenafina, 3-cloro-7-(2-aza-2,7,7-trimetil-oct-3-en-5-in);

sulfenamidas, como diclorofluanida, tolilfluanida, folpet, fluorfolpet; captan, captofol;

benzimidazoles, como carbendazamina, benomil, furatiocarb, fuberdiázoles, tiofonatmetilo;

tiabendazoles o sus sales;

tiocianatos, como tiocianatometiltiobenzotiazol, bistiocianato de metileno;

derivados de la morfolina, como tridemorfo, fenpropimorfo, falimorfo, dimetomorfo, dodemorfo, aldimorfo, fenpropidina y sus sales del ácido arilsulfónico, como p. ej., sus sales del ácido toluensulfónico o del ácido dodecilfenilsulfónico;

derivados del yodo, como diyodometil-p-toluensulfona, 3-yodo-2-propinilalcohol, 4-clorofenil-3-yodopropargirformal, carbamato de 3-bromo-2,3-diyodo-2-propeniletilo, 2,3,3-triyodalilalcohol, 3-bromo-2,3-diyodo-2-propenilalcohol, carbamato de 6-yodo-3-oxohex-5-inolbutilo, carbamato de 6-yodo-3-oxohex-5-inolfenil, carbamato de 3-yodo-2-propinil-n-hexilo, carbamato de 3-yodo-2-propinilciclohexilo, carbamato de 3-yodo-2-propinilfenilo, carbamato de 3-yodo-2-propinilbutilo;

derivados del fenol, como tribromofenol, tetraclorofenol, 3-metil-4-clorofenilo, diclorofeno, o-fenilfenol, m-fenilfenol, p-fenilfenol, 2-bencil-4-clorofenol;

derivados del bromo, como 2-bromo-2-nitro-1,3-propanodiol;

isotiazolinonas, como N-metilisotiazolin-3-ona, 5-cloro-N-metil-isotiazolin-3-ona, 4,5-dicloro-N-octilisotiazolin-3-ona, 4,5-dicloro-2-octil-2H-isotiazol-3-ona, N-octilisotiazolin-3-ona, benzisotiazolinona, 4,5-trimetilenisotiazolinona;

piridinas o pirimidinas, como 1-hidroxi-2-piridintiona y sus sales de Na, Fe, Mn, Zn, tetracloro-4-metilsulfonlpridina, pirimetanil, mepanipirim, dipiritiona;

5 jabones metálicos, como naftenato de estaño, de cobre, de cinc, octoato de cinc, 2-etilexanoato de cinc, oleato de cinc, fosfato de cinc, benzoato de cinc;

ditiocarbamatos de dialquilo, como sales de Na y Zn de ditiocarbamatos de dialquilo, disulfuro de terametiltiuram;

10 ditiocarbamatos, cunafreb, ferbam, mancopper, mancozeb, maneb, metam, metiram, tiran, zineb, ziram;

nitrilos, como 2,4,5,6-tetracloroisofthalodinitrilo, 2,3,5,6-tetrafluortereftalodinitrilo;

benzotiazoles, como mercaptobenzotiazol;

15 quinolinas, como 8-hidroxiquinolina y sus sales de Cu;

benzamidas, como 2,6-dicloro-N-(4-trifluometilbenzil)-benzamida (XRD-563);

20 compuestos del boro, como ácido bórico, éster del ácido bórico, bórax, óxido de boro, octaborato disódico tetrahidratado, tetraborato disódico;

formaldehído y compuestos que disocian formaldehído, como bencilacoholmono(poli)hemiformal, oxazolidina, hexahidro-S-triazina, N-metilolcloracetamida, paraformaldehído, nitropirina, ácido oxolínico, tecloftalam; y

25 sales del ácido sórbico, como sorbato sódico, sorbato potásico.

Se pueden seleccionar otros fungicidas del grupo constituido por acipetacs, 2-aminobutano, ampropilfos, anilazina, bupirinato, quinometionato, clorfenapir, clorneb, clozolinato, cimoxanilo, dazomet, diclomezina, diclofuanida, dicloram, dietofencarb, dimetirimol, dinocab, ditianona, dodina, drazoxolona, edifenfos, etirimol, etridiazol, fenarimol, fenitropano, acetato de fentina, fentina, hidróxido de fentina, ferimzon, fluazinam, fluomid, flusulfamida, flutriafol, fosetil, ftalida, furalaxilo, glutaraldehído, guazatina, himexazol, iprobenfos, iprodiona, isoprotiolano, metalaxilo, metasulfocarb, nitrotalisopropilo, nuarimol, ofurace, oxadiyl, perflurazoat, pencicuron, fosdifen, pimaricina, piperalina, procimidona, propamocarb, propineb, pirazofos, pirifenox, piroquilona, quintozeno, aceites de alquitrán, tecnazeno, ticiofeno, tiofanatemitilo, toclofosmetilo, tolilfluánida, triazóxido, triclámida, triciclazol, triforina, vinclozolina o una combinación de ellos.

Como insecticidas se puede emplear, por ejemplo, los siguientes compuestos, individualmente o en una combinación:

40 esteres del ácido fosfórico, como azinfosetilo, azinfosmetilo, a-1-(4-clorofenil)-4-(0-etil, S-propil)fosforiloxipirazol, cloropirifos, coumafos, demetona, demeton-S-metilo, diazinona, diclorvos, dimetoato, etoato, etoprofos, etrimfos, fenitrofen, fentiona, heptenofos, parationa, parationmetilo, fosadona, foxima, pirimfosetilo, piriomfosmetilo, profenofos, protiofos, sulfoprofos, triazofos y triclorofón;

45 carbamatos, como aldicarb, Bendiocarb, carbamato de α -2-(1-metilpropil)-fenilmetilo, butocarboxim, butoxicarboxim, carbarilo, carbofurano, carbosulfano, cloetocarb, isoprocarb, metomilo, oxamil, pirimicarb, promecarb, propoxur y tiodicarb;

50 compuestos organosilícicos, como dimetil(fenil)sililmetil-3-fenoxibenciléter, como p.ej. dimetil-(4-etoxifenil)-sililmetil-3-fenoxibenciléter o (dimetilfenil)sililmetil-2-fenoxi-6-piridilmetiléter, como p. ej. dimetil-(9-etoxifenil)-sililmetil-2-fenoxi-6-piridilmetiléter, o [(fenil)-3-(3-fenoxifenil)-propil](dimetil)silanos, como p. ej. (4-etoxifenil)-[3-(4-fluoro-3-fenoxifenil)]dimetilsilano, silafluofeno;

55 piretroides, como aletrina, alfametrina, bioresmetrina, bifentrina, cicloprotrina, ciflutrina, decametrina, cihalotrina, cipermetrina, deltametrina, carboxilato de a-ciano-3-fenil-2-metilbencil-2,2-dimetil-3-(2-cloro-2-trifluorometilvinil)ciclopropano, etofenprox, fenpropatrina, fenflutrina, fenvalerato, flucitrinato, flumetrina, fluvalinato, permetrina, piretro, resmetrina y tralometrina;

nitroiminas y nitrometilenos, como 1-[(6-cloro-3-piridin)-metil]-4,5-dihidro-N-nitro-1H-imidazol-2-amin(imidazoprida), N-[(6-cloro-3-piridil)metil]-N²-ciano-N¹-metilacetamida; y

60 benzoilureas, como clorofluazurona, diflubenzurona, flufenoxurona, flucicloxurona, hexaflumurona, penflurona, teflubenzurona, triflumurona y otros inhibidores del desarrollo, como por ejemplo [2-benzoil-1-(1,1-dimetiletil)]-hidrazida del ácido benzoico, 2,6-dimetoxi-N-[5]-4-(pentafluoroetoxi)-fenil-[2,3,4-tiadiazol-2-il]-benzamida, N-ciclopropil-1,3,5-triazin-2,4-triamina, carbamato de 2-(4-fenoxifenoxi)etiletilo, 1-(decicloxil)-4-[(6-metoxihexinil)-

oxi]benceno, 4-metoxibenzoato de 2-propinilo, fenoxicarb, piriproxifeno, triarateno, tiapronilo, hexitiazox, clofentecina, 4-cloro-5-(6-cloro-3-piridolmetoxi)-2-(3,4-diclorofenil)-piridazin-3(2H)-ona, buprofezina, hidropreno, kinopreno, meopreno, cicloprat, gusationa, padan, paraxon, tribunil y tripren.

Se pueden seleccionar otros insecticidas del grupo constituido por abamectina, AC 303,630, acefato, acrinatrina, alanicarb, aldoxicarb, aldrina, bifluoruro amónico, amitraz, azametifos, *Bacillus thuringiensis*, fosmet, fosfamidón, fosfina, praletrina, propafos, propetamfos, protoato, piraclofos, piretrinas, piridabeno, piridafentiona, piriproxifeno, quinalfos, RH-7988, rotenona, sulfotep, aceite de alquitrán, teflubenzurona, teflutrina, temefos, terbufos, tetraclorovinfos, tetrametrina, fosforotiato de o-2-tert-butilpitimidin-5-il-o-isopropilo, tiacloprida, tiociclam, tiofanox, tiometona, tralometrina, triflumurona, trimetacarb, vamidotona, xililcarb, benfuracarb, bensultap, bifentrina, bioaletrina, isómero del merbioalietrin-(S)-ciclopentenilo, bromofos, bromofosetilo, buprofecina, cadusafos, polisulfuro cálcico, carbofenotión, cartap, quinometionato, clordano, clorfenvinfos, clorfluazuron, clormefos, cloropicrina, clorpirifos, cianofos, beta-ciflutrina, alfacipermetrina, cifenotrina, ciromazina, dazomet, DDT, demeton-S-metilsulfona, diafentiurón, dialifos, dicrotofos, diflubenzurón, dinoseb, dioxabenzofos, diaxacarb, disulfotón, DNOC, empentrina, endosulfán, EPN, esfenvalerato, etiofencarb, etión, etofenprox, fenobucarb, fenoxicarb, fensulfotión, fipronil, flucloxurón flufenprox, flufenoxurón, fonofos, formetanato, formotión, fosmetilano, furatiocarb, heptacloro, hexaflumurón, hidrametilnona, hidropreno, IPSP, isazofos, Isofenfos, isoprotonal, isoxatión, yodofenfos, cadetrina, lindán, malatión, mecarbam, mefosfolán, metam, metacrifos, metamidofos, metidatión, metiocarb, metopreno, metoxicloro, isotiocianato de metilo, metolcarb, mevinfos, monocrotofos, naled, nicotina, ometoato, oxidemeton-metilo, pentaclorofenol, fenotrina, fentoato, forato, o una combinación de ellos.

Según una forma de realización preferida de la presente invención, el conservante para madera contiene además una disolución y/o suspensión acuosa de uno o varios biocidas, seleccionados de sales de cobre, complejos de cobre, sales mixtas, óxidos, ditiocarbamatos de dialquilo, ditiocarbamatos y compuestos de diazenio o una combinación de ellos. Al añadir una disolución y/o suspensión de este tipo se pueden reforzar todavía más las propiedades biocidas del conservante para madera o ajustarlas para un caso de aplicación específico.

Los ejemplos de sales de cobre apropiadas comprenden sulfato cúprico, carbonato cúprico, hidroxicarbonato cúprico, hidróxido cúprico, cloruro cúprico, complejos amoniacales de cobre, complejos amínicos de cobre complejos diazenicos de cobre, así como sulfato cúprico, carbonato cúprico, hidroxicarbonato cúprico y cloruro cúprico como partículas en forma micronizada (tamaño de partícula de 30 nm a 5000 nm, preferentemente de 50 nm a 800 nm).

Los ejemplos de sales mixtas apropiadas comprenden mezclas de sal de cobre/boro, mezclas de sal de cobre/cromo/boro y mezclas de sales de cobre/cromo/arsénico.

Los ejemplos de óxidos apropiados comprenden óxido de tributilestaño, Cu_2O , CuO y ZnO .

Los ejemplos de ditiocarbamatos de dialquilo comprenden sales de Na y Zn de ditiocarbamatos de dialquilo, así como disulfuro de terametiltiuram.

Los ejemplos de ditiocarbamatos apropiados comprenden cunafreb, ferbam, mancopper, mancozeb, maneb, metam, metiram, tiran, zineb y ziram.

Los ejemplos de compuestos de diazenio apropiados comprenden tris-N-(ciclohexildiazeniodioxi)-aluminio, N-(ciclohexildiazeniodioxi)-tributilestaño, N-(ciclohexildiazeniodioxi)-potasio y bis-N-(ciclohexildiazeniodioxi)-cobre.

Según una forma de realización preferida de la presente invención, el polietectrolito o los polielectrolitos no es o no son biodegradables. Esto es válido sobre todo para las últimas envolturas polielectrolíticas situadas en el exterior, que debido a su composición química ya deberían ser inaccesibles al máximo para una degradación bacteriana, a fin de proteger con seguridad de tales ataques a los biocidas situados en el interior y aumentar su vida útil en la madera.

Según una forma de realización preferida de la presente invención, el polietectrolito o los polielectrolitos están modificados y/o cargados con uno o varios biocidas de efecto bactericida. Mediante la modificación o la carga del polielectrolito o los polielectrolitos se aumenta todavía más la estabilidad a largo plazo del conservante para madera, porque ya en la envoltura más exterior de las distintas partículas de emulsión se produce un efecto bactericida, y, por lo tanto, se reduce considerablemente la acción de exoenzimas sobre la sustancia activa ya en el caso de una envoltura polielectrolítica de una sola capa. Esto es válido sobre todo en el caso de que la última envoltura polielectrolítica, situada en el exterior, no se pueda proteger de la degradación bactericida por medio de su composición química. En tal situación se puede dotar una o cada una de las envolturas polielectrolíticas de una o varias sustancias de acción bactericida, que por medio de su carácter iónico (como p. ej., iones de metales pesados como plata, cinc, cobre, etc.) y/o mediante enlaces de Van der Waals (como p. ej. isotiazolinonas, antibióticos, etc.) se fijan a la envoltura y/o sirven en el propio polielectrolito como copolímeros

(como p. ej. betaínas, betaínas poliméricas, etc.).

Según una forma de realización preferida de la presente invención, el polielectrolito o los polielectrolitos están seleccionados del grupo constituido por polielectrolitos aniónicos (polianiones), como p. ej. copolímeros de acrilamida, alginatos, pectinas, ácidos poliacrílicos y los copolímeros correspondientes, ácido polivinilsulfúrico, ácidos policarboxílicos, ácidos polifosfóricos, polisacáridos, sulfonato de poliestireno, polisacáridos modificados aniónicamente y/o poliaminosacáridos y/o polielectrolitos catiónicos (policationes), como p. ej. fenoles, cloruro de polidialildimetilamonio, polisacáridos modificados catiónicamente y/o poliaminosacáridos.

Se emplean muy preferentemente como polielectrolitos aniónicos los basados en sulfonato de poliestireno (PSS), ácido poliacrílico, polisacáridos copolimerizados aniónicamente y/o sus copolímeros anfífilos, así como mezclas de ellos, y como polielectrolitos catiónicos se emplean muy preferentemente los basados en polietilenimina, polímeros con compuestos cíclicos aromáticos condensados, polialilamina, polisacáridos copolimerizados catiónicamente, polibetaínas y/o sus copolímeros anfífilos, así como mezclas de ellos.

Se consigue un efecto especialmente ventajoso según la invención si se emplean como polielectrolitos aniónicos los basados en ácido poliacrílico y/o quitosana, así como sus copolímeros anfífilos, así como mezclas de ellos, y como polielectrolitos catiónicos los basados en polietilenimina, polialilamina, polibetaínas, quitosana y/o sus copolímeros anfífilos, así como mezclas de los mismos.

Según una forma de realización preferida de la presente invención, por lo menos uno de los polielectrolitos es anfótero y forma una envoltura polielectrolítica estable, que en un intervalo de pH por debajo de 6, preferentemente en un intervalo de pH de 2 a 4, se vuelve inestable. En esta forma de realización se vuelve a liberar la partícula de emulsión envuelta si el pH del entorno en el que se encuentra la partícula de emulsión desciende por debajo de un valor de 6, preferentemente en un intervalo de 2 a 4. De esta forma, los biocidas se depositan en la madera en una forma no biodisponible en absoluto, y no se liberan hasta que se produce un ataque activo de la madera por hongos destructores de la madera y se reduce el pH por este motivo. De esta forma, también la madera tratada con el conservante según la presente invención reduce notablemente su potencial de riesgo para el usuario, porque los biocidas ya no se encuentran libremente distribuidos en la madera, sino que solo se liberan cuando es necesario.

Según una forma de realización preferida de la presente invención, como polielectrolitos anfóteros se emplean, por ejemplo, polisacáridos copolimerizados de manera anfótera y/o quitosanas de longitudes de cadena diversas y/o poliacrilamidas copolimerizadas de manera anfótera y/o betaínas poliméricas y/o sus copolímeros anfífilos, así como mezclas de ellos.

Como polielectrolitos anfóteros se emplean muy preferentemente, por ejemplo, quitosanas de longitudes de cadena diversas y/o poliacrilamidas copolimerizadas de manera anfótera y/o betaínas poliméricas y/o sus copolímeros anfífilos, así como mezclas de las mismas. Se alcanza un efecto conforme a la invención especialmente ventajoso si se emplean como polielectrolitos anfóteros quitosanas de longitudes de cadena diversas y/o poliacrilamidas copolimerizadas de manera anfótera y/o sus copolímeros anfífilos, así como mezclas de ellos.

Según una forma de realización preferida de la presente invención, las partículas de emulsión de la sustancia activa se fijan a partículas de materia sólida porosa a escala nanométrica.

Las partículas de materia sólida porosas presentan muy preferentemente un tamaño medio de partícula de 10 a 300 nm, y se seleccionan de una o varias sustancias del grupo constituido por zeolitas, bentoítas, tierras de diatomeas, silicatos estratificados, silicatos de aluminio mesoporosos, organosilicatos mesoporosos, silicatos mesoporosos, carbonato cálcico, óxido cálcico, fosfato cálcico, fullerenos, grafenos y compuestos de aluminio mesoporosos.

El proceso de la transformación de la carga superficial de las partículas de emulsión catiónicas mediante la adición múltiple de polielectrolitos con cargas diferentes en el caso de que se empleen las partículas de materia sólida porosas es en principio idéntico que el proceso mostrado en la fig. 1, pero, antes del paso de la primera adición de polianiones se añaden las partículas de materia sólida porosas, de forma que las partículas de emulsión de sustancia activa se fijan a las partículas de materia sólida porosas y las partículas de materia sólida porosas adquieren en primer lugar una carga superficial catiónica. Este proceso se muestra esquemáticamente en la fig. 2. La fig. 2 no se explica más detalladamente, ya que por lo demás es idéntica a la fig. 1.

El conservante para madera según la presente invención está compuesto preferentemente de manera que contenga, en la forma lista para el uso, de un 0,001 a un 15 % en peso de por lo menos una sustancia activa biocida, de 0,01 a 30 % en peso de por lo menos un emulgente catiónico, de un 0,01 a un 30 % en peso, de polielectrolito y, en su caso, de un 0,01 a un 30 % en peso de uno o varios biocidas, seleccionados de sales de cobre, complejos de cobre, sales mixtas, óxidos, ditiocarbamatos de dialquilo, ditiocarbamatos y compuestos de

diazonio o una combinación de ellos en forma de complejo, disuelta o dispersa.

Es más preferible que el conservante para madera comprenda entre un 0,005 y un 5 % en peso de por lo menos una sustancia activa biocida, entre un 0,1 y un 10 % en peso de por lo menos un emulgente catiónico, entre 1 y un 30 % en peso de polielectrolito y, en su caso, entre un 0,1 y un 25 % en peso, de uno o varios biocidas, seleccionados de entre sales de cobre, complejos de cobre, sales mixtas, óxidos, ditiocarbamatos de dialquilo, ditiocarbamatos y compuestos de diazenio o una combinación de los mismos en forma de complejo, disuelta o dispersa.

El conservante para madera está compuesto especialmente de manera que comprenda de un 0,01 a un 0,5 % en peso de por lo menos una sustancia activa biocida, de un 0,1 a un 10 % en peso de por lo menos un emulgente catiónico, de un 1 a un 30 % en peso de polielectrolito y, en su caso, de un 0,5 a un 20 % en peso, de uno o varios biocidas, seleccionados de entre sales de cobre, complejos de cobre, sales mixtas, óxidos, ditiocarbamatos de dialquilo, ditiocarbamatos y compuestos de diazenio o una combinación de ellos en forma de complejo, disuelta o dispersa.

Si se emplean las partículas de materia sólida porosas a escala nanométrica anteriormente citadas, se encuentran en el conservante para madera según la presente invención en un porcentaje del 0,01 al 15 % en peso, preferentemente del 0,1 al 10 % en peso, especialmente del 1 al 5 % en peso.

La presente invención se describirá a continuación mediante unos ejemplos que, sin embargo, no son limitativos.

Ejemplos

Ejemplo 1: ejemplo según la presente invención de una formulación de conservante para madera que contiene como sustancia activa una capa polielectrolítica

Se emplean las sustancias de partida siguientes en los porcentajes que se indican en la tabla 1:

Tabla 1

Sustancia inicial	% en peso	Función
Propiconazol	0,2	Biocida (fungicida)
Cipermetrina	0,02	Biocida (insecticida)
Dipropilenglicolmetiléter	0,2	Disolvente auxiliar
Bardap 26 [propanoato de N,N-didecil-N-metilpoli(oxietil)amonio]	2,0	Biocida (fungicida) y emulgente catiónico
PAM/AA A-2 [poli(acrilato de acrilamida-co-Na)]	4,0	Polianión (20 % mol grupos iónicos)
Agua	ad 100	Disolvente

Propiconazol y cipermetrina se disuelven en primer lugar en dipropilenglicolmetiléter, y a la disolución obtenida se le añade bardap 26, con lo que la mezcla se transforma por cizallamiento en una microemulsión de un modo conocido de por sí. Tras la adición de agua, se agita y se añade PAM/AA A-2, tras lo cual se sigue agitando. Tras la última adición de agua se sigue agitando hasta que se obtiene una emulsión homogénea.

Ejemplo 2: ejemplo según la invención de una formulación de conservante para madera que contiene una sustancia activa con una capa polielectrolítica empleando una plantilla porosa a escala nanométrica

Se emplean las sustancias de partida siguientes en los porcentajes que se indican en la tabla 2:

Tabla 2

Sustancia inicial	% en peso	Función
Propiconazol	0,2	Biocida (fungicida)
Cipermetrina	0,02	Biocida (insecticida)
Dipropilenglicolmetiléter	0,2	Disolvente auxiliar
Bardap 26 [propanoato de N,N-didecil-N-metilpoli(oxietil)amonio]	2,0	Biocida (fungicida) y emulgente catiónico
Zeolita	6	Silicato aluminico microporoso (tamaño de partículas 80 nm)
PAM/AA A-2 [poli(acrilato de acrilamida-co-Na)]	4,0	Polianión (20 % mol grupos iónicos)
Agua	ad 100	Disolvente

Propiconazol y cipermetrina se disuelven en primer lugar en dipropilenglicolmetiléter, y a la disolución obtenida se le añade bardap 26, con lo que la mezcla se transforma por cizallamiento en una microemulsión de un modo conocido de por sí. Se añade a la microemulsión la zeolita microporosa, y, tras la adición de agua, se agita y se añade PAM/AA A-2, tras lo cual se sigue agitando. Tras la última adición de agua se sigue agitando hasta que se obtiene una emulsión homogénea.

Ejemplo 3: ejemplo según la presente invención de una formulación de conservante para madera que contiene una sustancia activa con tres capas polielectrolíticas

Se emplean las sustancias de partida siguientes en los porcentajes que se indican en la tabla 3:

Tabla 3

Sustancia inicial	% en peso	Función
Propiconazol	0,2	Biocida (fungicida)
Cipermetrina	0,02	Biocida (insecticida)
Dipropilenglicolmetiléter	0,2	Disolvente auxiliar
Bardap 26 [propanoato de N,N-didecil-N-metilpoli(oxietil)amonio]	2,0	Biocida (fungicida) y emulgente catiónico
PAM/AA A-2 [poli(acrilato de acrilamida-co-Na)]	10,0	Polianión (20 % mol grupos iónicos)
Poli-DADMAC [poli(cloruro de dialildimetilamonio)]	5,0	Policación (100 mol grupos iónicos)
Agua	ad 100	Disolvente

Propiconazol y cipermetrina se disuelven en primer lugar en dipropilenglicolmetiléter, y a la disolución obtenida se le añade bardap 26, con lo que la mezcla se transforma por cizallamiento en una microemulsión de un modo conocido de por sí. Tras la adición de agua, se agita y se añade PAM/AA A-2, tras lo cual se sigue agitando. Después de retirar el PAM/AA A-2 libremente disuelto se añade poli-DADMAC, tras lo cual se sigue agitando. A continuación se retira el PAM/AA A-2 libremente disuelto y se añade más PAM/AA-2, tras lo cual se sigue agitando. Tras la última adición de agua se sigue agitando hasta que se obtiene una emulsión homogénea.

Ejemplo 4: ejemplo según la presente invención de una formulación de conservante para madera que contiene una sustancia activa con tres capas polielectrolíticas empleando una plantilla porosa a escala nanométrica

Se emplean las sustancias de partida siguientes en los porcentajes que se indican en la tabla 4:

Tabla 4

Sustancia inicial	% en peso	Función
Propiconazol	0,2	Biocida (fungicida)
Cipermetrina	0,02	Biocida (insecticida)
Dipropilenglicolmetiléter	0,2	Disolvente auxiliar
Bardap 26 [propanoato de N,N-didecil-N-metilpoli(oxi)etilamonio]	2,0	Biocida (fungicida) y emulgente catiónico
Zeolita	6	Silicatoaluminico microporoso (tamaño de partículas 80 nm)
PAM/AA A-2 [poli(acrilato de acrilamida-co-Na)]	10,0	Polianión (20 % mol grupos iónicos)
Poli-DADMAC [poli(cloruro de dialildimetilamonio)]	5,0	Policatión (100 mol grupos iónicos)
Agua	ad 100	Disolvente

Propiconazol y cipermetrina se disuelven en primer lugar en dipropilenglicolmetiléter, y a la disolución obtenida se le añade bardap 26, con lo que la mezcla se transforma por cizallamiento en una microemulsión de un modo conocido de por sí. Se añade a la microemulsión la zeolita microporosa, y, tras la adición de agua, se agita y se añade PAM/AA A-2, tras lo cual se sigue agitando. Tras retirar el PAM/AA A-2 libremente disuelto se añade poli-DADMAC, tras lo cual se sigue agitando. A continuación se retira el poli-DADMAC libremente disuelto y se añade más PAM/AA-2, tras lo cual se sigue agitando. Tras la última adición de agua se sigue agitando hasta que se obtiene una emulsión homogénea.

Ejemplo comparativo: formulación de conservante para madera que no pertenece a la presente invención, que contiene una sustancia activa sin capa polielectrolítica

Se emplean las sustancias de partida siguientes en los porcentajes que se indican en la tabla 5:

Tabla 5

Sustancia inicial	% en peso	Función
Propiconazol	0,2	Biocida (fungicida)
Cipermetrina	0,02	Biocida (insecticida)
Dipropilenglicolmetiléter	0,2	Disolvente auxiliar
Bardap 26 [propanoato de N,N-didecil-N-metilpoli(oxi)etilamonio]	2,0	Biocida (fungicida) y emulgente catiónico
Agua	ad 100	Disolvente

Propiconazol y cipermetrina se disuelven en primer lugar en dipropilenglicolmetiléter, y a la disolución obtenida se le añade bardap 26, con lo que la mezcla se transforma por cizallamiento en una microemulsión de un modo conocido de por sí. Tras la adición de agua se sigue agitando hasta que se obtiene una emulsión homogénea.

La determinación de la distribución del biocida en la madera se realiza del siguiente modo:

- cepillado de una capa de madera definida de la superficie de la madera;
- recogida de las virutas de madera obtenidas en la operación;
- pesaje de las virutas de madera;
- extracción de la sustancia activa de las virutas de madera;
- análisis de la cantidad de sustancia activa contenida en las virutas;
- normalización de la cantidad de sustancia activa encontrada al peso de las virutas;
- conversión a gramos de sustancia activa por metro cúbico de madera.

Mediante el cepillado y el análisis de varias capas de madera sucesivas se obtiene de este modo un perfil del contenido de sustancia activa a distancias crecientes de la superficie de la madera tratada, la como se representa en la figura 3.

5 Como se puede observar en la figura 3a), en el caso de la formulación que no pertenece a la invención del ejemplo comparativo, la concentración de biocida en capas relativamente profundas es muy inferior a las formulaciones según la presente invención (ejemplos 1 y 3), que se representa en las figuras 3b) y 3c). Además, la figura 3a) muestra cómo la concentración de los biocidas disminuye ya muy rápidamente hasta
10 aproximadamente la mitad tras unos 0,5 mm de profundidad de penetración, mientras que la concentración según las figuras 3b) y 3c) únicamente disminuye muy lentamente, y se ha medido una concentración alta hasta una profundidad de penetración de aprox. 8 mm. En la formulación según la presente invención de acuerdo con el ejemplo 3, que se representa en la fig. 3c), se muestra además que la presencia de tres capas polielectrolíticas en comparación con el ejemplo 1, en el que únicamente existe una capa polielectrolítica, da
15 lugar a una concentración de los biocidas algo inferior a capas más profundas de la madera. Sin embargo, este inconveniente se compensa mediante la presencia de tres capas polielectrolíticas, que garantizan de forma mecánica que no penetre prácticamente ningún exoenzima microbiana en las partículas de emulsión envueltas que pudiera ocasionar la degradación biológica de la sustancia activa.

REIVINDICACIONES

1. Conservante para madera basado en el agua, que comprende una emulsión acuosa portadora de biocida que contiene por lo menos una sustancia activa biocida y por lo menos un emulgente catiónico, y que por lo menos una sustancia activa biocida está emulsionada mediante por lo menos un emulgente catiónico con formación de partículas de emulsión de sustancia activa, **caracterizado porque** las partículas de emulsión de sustancia activa se encuentran siempre rodeadas de una envoltura polielectrolítica de por lo menos una capa, de tal modo que la carga neta de la partícula de emulsión de sustancia activa envuelta es nula o negativa.
2. Conservante para madera según la reivindicación 1, en el que la envoltura polielectrolítica es de una capa y está formada por un polielectrolito aniónico.
3. Conservante para madera según la reivindicación 1, en la que la envoltura polielectrolítica está formada por varias capas alternas de un polielectrolito aniónico y un polielectrolito catiónico, estando la última capa constituida por un electrolito aniónico.
4. Conservante para madera según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el emulgente catiónico es un emulgente catiónico biocida.
5. Conservante para madera según la reivindicación 4, en el que el emulgente catiónico biocida es un compuesto de amonio cuaternario.
6. Conservante para madera según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la sustancia activa biocida está seleccionada de fungicidas, insecticidas o una combinación de ellos.
7. Conservante para madera según cualquiera de la reivindicaciones 1 a la 6, que contiene además una disolución y/o suspensión acuosa de uno o varios biocidas, seleccionados de entre sales de cobre, complejos de cobre, sales mixtas, óxidos, ditiocarbamatos de dialquilo, ditiocarbamatos y compuestos de diazenio o una combinación de los mismos.
8. Conservante para madera según cualquiera de la reivindicaciones 1 a 7, en el que el polielectrolito o los polielectrolitos no son biodegradables.
9. Conservante para madera según cualquiera de la reivindicaciones 1 a 8, en el que el polielectrolito o los polielectrolitos están modificados y/o cargados con uno o varios biocidas de efecto bactericida.
10. Conservante para madera según cualquiera de la reivindicaciones 1 a 9, en el que como mínimo uno de los polielectrolitos es anfótero, y en un intervalo de pH de 6 a 14 forma una envoltura polielectrolítica estable que se vuelve inestable a un pH por debajo de 6.
11. Conservante para madera según cualquiera de la reivindicaciones 1 a 9, en el que el polielectrolito o los polielectrolitos están seleccionados como polielectrolitos (policationes) de entre el grupo constituido por copolímeros de acrilamida, alginatos, pectinas, ácidos poliácridicos y los copolímeros correspondientes, poli(ácido vinilsulfúrico), poli(ácidos carboxílicos), poli(ácidos fosfóricos), polisacáridos, poli(sulfonato de estireno) polisacáridos modificados aniónicamente y/o poli(aminosacáridos) como polielectrolitos aniónicos (polianiones), y/o fenoles, poli(cloruro de dialildimetilamonio), poli(etilenimina), poli(vinilamina), poli(vinilpiridina), poli(cloruro de vinilamonio), polisacáridos y/o poli(aminosacáridos).
12. Conservante para madera según la reivindicación 10, en el que por lo menos un polielectrolito anfótero está seleccionado de entre el grupo constituido por polisacáridos copolimerizados de manera anfótera y/o quitosanos de longitudes de cadena diversas y/o poliácridamidas copolimerizadas de manera anfótera y/o betainas poliméricas y/o sus copolímeros anfífilos, así como mezclas de ellos.
13. Conservante para madera según cualquiera de la reivindicaciones 1 a 12, en el que el emulgente catiónico es un emulgente catiónico biocida.
14. Conservante para madera según la reivindicación 13, en el que las partículas de materia sólida porosas presentan un tamaño medio de partícula de 10 a 300 nm, y se seleccionan de una o varias sustancias del grupo constituido por zeolitas, bentonitas, tierra de diatomeas, silicatos estratificados, silicatos de aluminio mesoporosos, organosilicatos mesoporosos, silicatos mesoporosos, carbonato cálcico, óxido cálcico, fosfato cálcico, fullerenos, grafenos y compuestos de aluminio mesoporosos.

FIG. 1

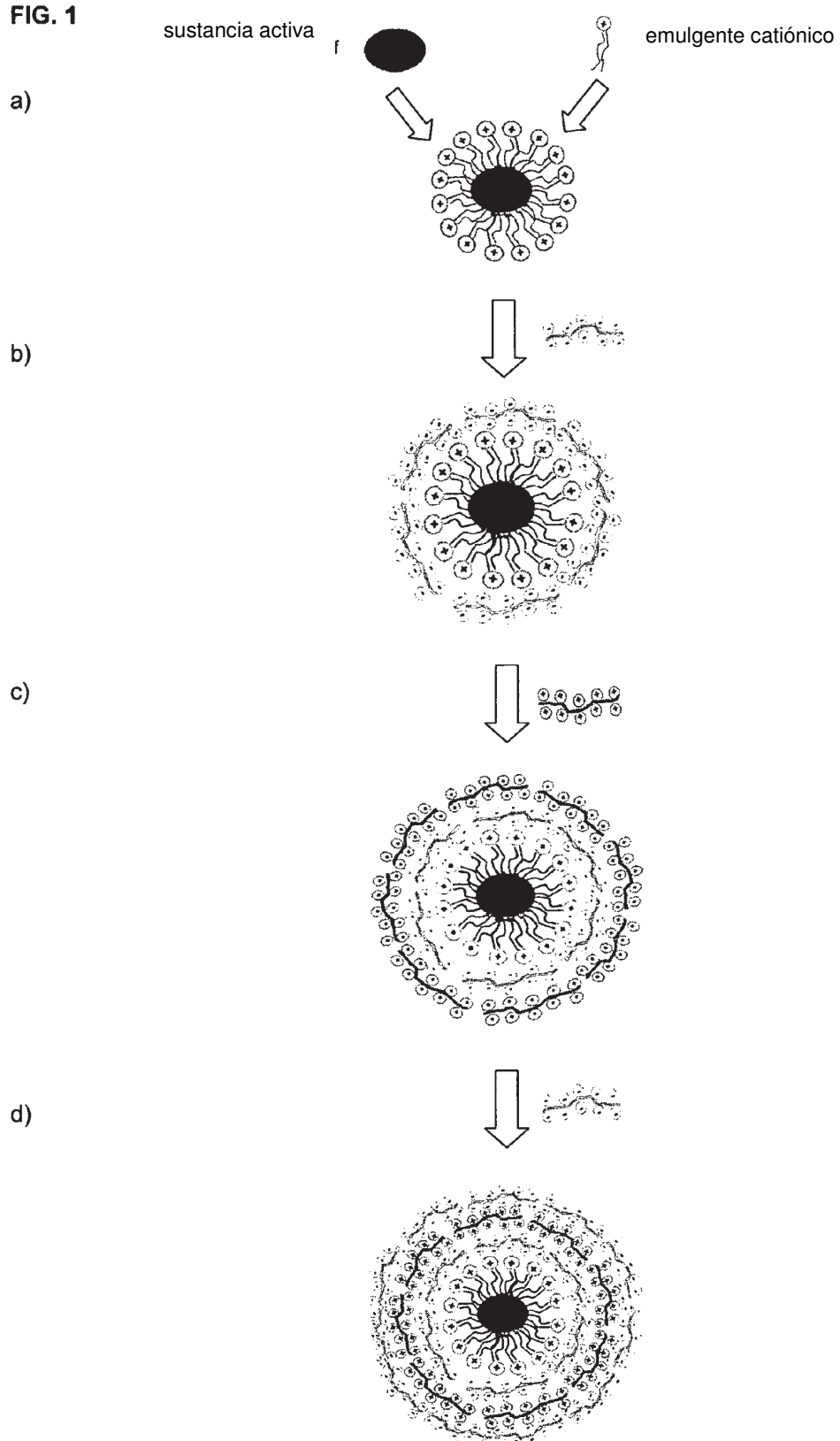


FIG. 2

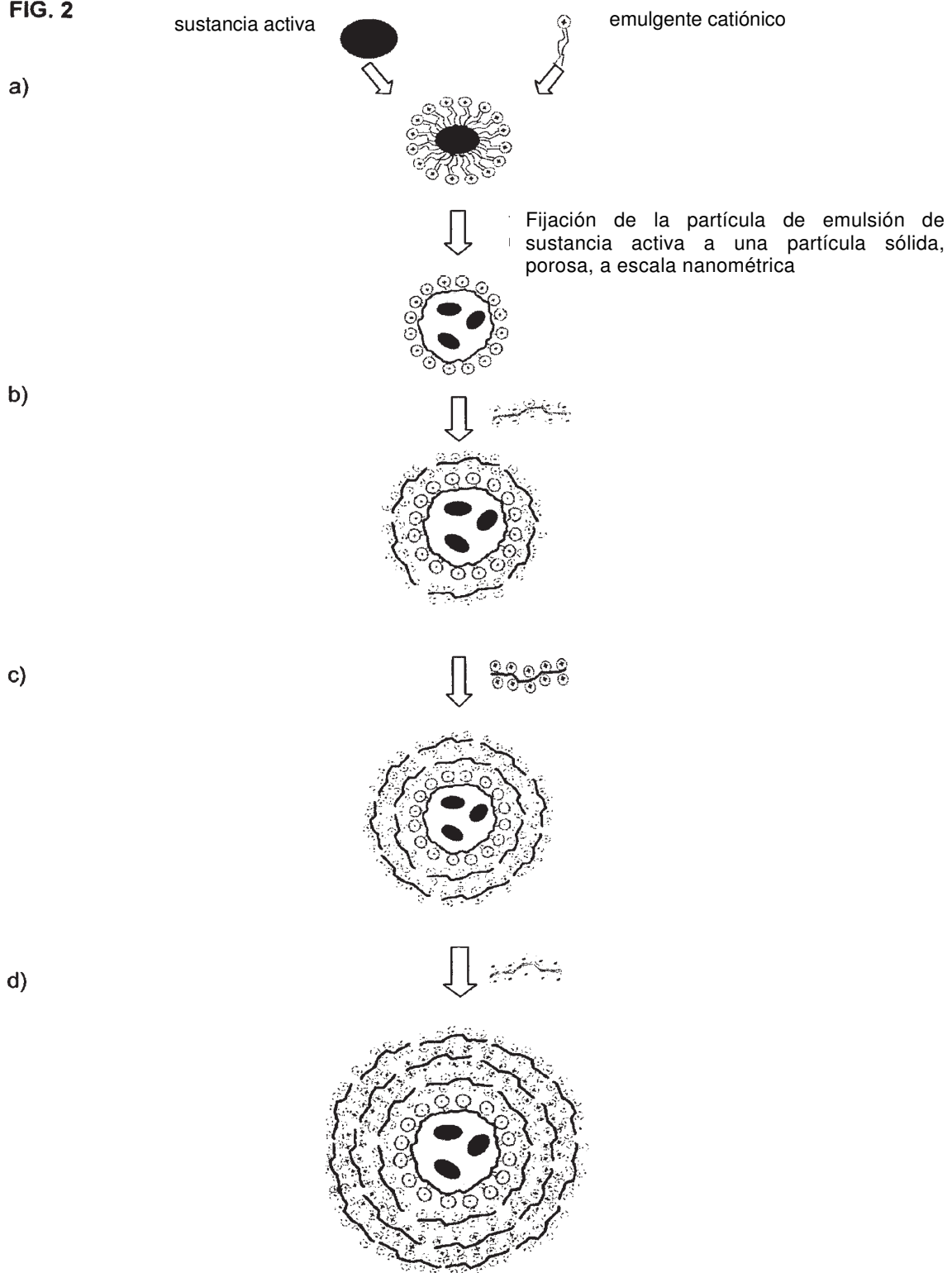
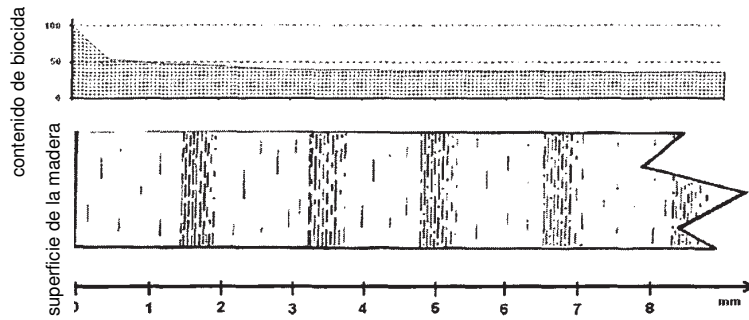
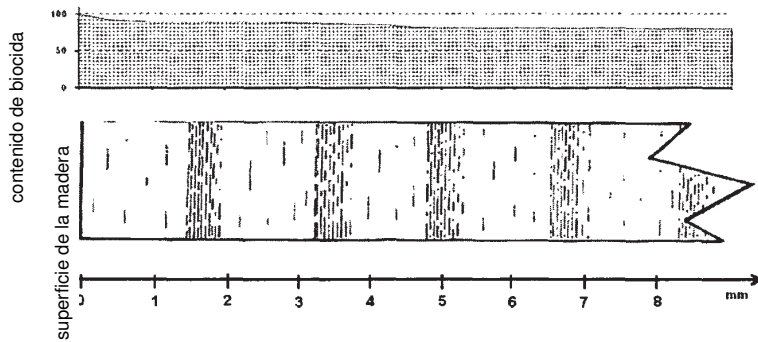


FIG. 3

a) Distribución de los biocidas en la madera (formulación que no pertenece a la presente invención, ejemplo comparativo).



b) Distribución de los biocidas en la madera (formulación según la presente invención con una capa de polianiones, ejemplo 1)



c) Distribución de los biocidas en la madera (formulación según la presente invención con tres capas de polielectrolito, ejemplo 3)

