

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 557 231**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/47 (2006.01)

A01N 43/78 (2006.01)

A61K 31/381 (2006.01)

C08L 27/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2013 E 13713409 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.11.2015 EP 2831161**

54 Título: **Formulaciones fungicidas para PVC plastificado**

30 Prioridad:

28.03.2012 EP 12161923

23.04.2012 EP 12165125

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

22.01.2016

73 Titular/es:

**LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
51369 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**UHR, HERMANN;
BÖTTCHER, ANDREAS y
JAETSCH, DR. THOMAS**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 557 231 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

Formulaciones fungicidas para PVC plastificado

5 La presente invención se refiere a composiciones estables para el acabado fungicida de PVC que contienen al menos tiabendazol como principio activo, al menos un plastificante para PVC, al menos un agente tixotrópico y eventualmente otros principios activos fungicidas, así como a procedimientos para la preparación de estas formulaciones y a sus usos para la protección de PVC frente al ataque y la destrucción por microorganismos. Además, la invención se refiere a masas de PVC resistentes a moho que se han acabado con las composiciones de
10 la invención.

Desde la introducción de los primeros polímeros sintéticos en el siglo XIX desempeña un gran papel también el ataque y la degradación de polímeros por microorganismos, tales como, por ejemplo, hongos. La tendencia a ser atacados y eventualmente descompuestos por microorganismos depende en gran medida de la estructura de los
15 polímeros y de las sustancias añadidas usadas. El poli(cloruro de vinilo) flexible que se usa, por ejemplo, para láminas para piscinas, estanques y embalses, materiales textiles, cortinas de ducha, juntas, revestimientos y cubiertas de suelo, fundas de asientos, juntas flexibles para refrigeradores y lavadoras, juntas para la construcción de tejados, etc., a causa de su elevada proporción de plastificantes y otros aditivos es particularmente sensible frente al ataque por microorganismos. Por lo tanto, para la protección frente a microorganismos, el PVC plastificado se equipa con agentes antimicrobianos. Actualmente se sigue acabando una gran parte con la 10'-oxibisfenoxiarsina (OBPA) toxicológicamente muy preocupante. Como alternativas se emplean cada vez más 2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona (OIT) o 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona (DCOIT), pero que están afectadas ambas también por
20 problemas a causa de sus propiedades muy sensibilizantes. (W. Paulus, Directory of microbicides for the protection of materials; Springer 2005, p. 325 - 345; ISBN 1-4020-2817-2).

25 Las propiedades toxicológicas favorables hacen del tiabendazol un fungicida ideal para el acabado de plásticos tales como, por ejemplo, PVC.

Ya en múltiples solicitudes de patente y publicaciones se ha descrito el empleo de tiabendazol así como composiciones de tiabendazol con otros fungicidas para el acabado antifúngico de PVC plastificado.
30

El documento JP 08059937 describe películas de PVC acabadas de forma antibacteriana y antifúngica que contienen, por ejemplo, tiabendazol como principio activo fungicida.

35 El documento JP 02225548 reivindica derivados de tiazolilo al igual que tiabendazol para el acabado frente a moho de polímeros de cloruro de vinilo.

En Borgmann-Strahsen, R.; Bessems, E. Kunststoffe 84 (1994) 158 - 162 se describen composiciones de tiabendazol y n-octilisotiazolinona que garantizan una buena protección de PVC frente a ataque por moho.
40

En el documento WO 2008075014 se describen formulaciones antifúngicas que contienen un plastificante y artículos producidos a partir de las mismas o revestidos. En el caso de los fungicidas se trata de fludoxonilo y/o difenoconazoles, mencionándose también tiabendazol como compañero de mezcla opcional.

45 El documento DE 10146189 reivindica composiciones de PVC sin moho para juntas de puerta de refrigerador que contienen, como componente fungicida, carbendazima, tiabendazol, tebuconazoles o piritiona de zinc.

Las mezclas de tiabendazol y plastificantes representan con frecuencia suspensiones o dispersiones, ya que el tiabendazol en los plastificantes habituales no es soluble o solo con dificultad. En estas suspensiones, el tiabendazol tiende a la aglomeración y sedimentación. Por tanto, las correspondientes composiciones no se pueden incluir ya sin complejidad técnica adicional uniformemente en un polímero.
50

Por tanto, un objetivo de la presente invención consistía en preparar una formulación estable a sedimentación y en almacenamiento de tiabendazol y eventualmente otros fungicidas en plastificantes, que se pudiera incluir sin problemas en el PVC.
55

Este objetivo se consigue, ventajosamente, mediante una composición de tiabendazol, sus sales o compuestos de adición de ácido, al menos un plastificante y al menos un agente tixotrópico.

60 Por tanto, es objeto de la invención composiciones que contienen tiabendazol, sus sales o compuestos de adición de ácido, al menos un plastificante y al menos un agente tixotrópico.

En el sentido de la invención representan composiciones las mezclas que pueden estar presentes en distintas formas de estado. Las composiciones de acuerdo con la invención representan preferentemente dispersiones.
65

En el caso de los plastificantes se puede tratar de todas las sustancias con las que se pueden plastificar y hacer

flexibles plásticos, preferentemente polímeros termoplásticos y en particular PVC.

En este caso se trata, preferentemente, de ftalatos, tales como en particular, ftalato de dietilhexilo (DEHP), ftalato de dibutilo (BBP), ftalato de diisononilo (DINP), ftalato de diisododecilo (DIDP), ftalato de diisooctilo (DNOP), ftalato de diisobutilo (DIBP), ftalato de diisohexilo, ftalato de diisoheptilo, ftalato de di-n-octilo, ftalato de diisoundecilo, ftalatos de diisotredodecilo; de adipatos, tales como, en particular, adipato de dietilhexilo (DEHA), adipato de diisooctilo, adipato de diisononilo, poliésteres del ácido adipico o ácido glutárico tales como, en particular, Ultramoll® IV de Lanxess Deutschland GmbH; ésteres de triálquilo del ácido cítrico o ésteres de triálquilo acetilados del ácido cítrico, tales como, en particular, citrato de acetiltributilo (ATBC); ésteres del ácido trimelítico tales como, en particular, trimelitato de tri(2-etilhexilo), trimelitato de tri(isooctilo), trimelitato de triisononilo; plastificantes basados en 1,2-diciclohexilo tales como, en particular, éster de nonilo de ácido 1,2-ciclo-hexanodicarboxílico (Hexamoll®, DINCH); ésteres de ácido alquilsulfónico del fenol tales como, en particular, Mesamoll® de Lanxess Deutschland GmbH (n.º de CAS 091082-17-6); mono- y diglicéridos acetilados; diésteres de ácido benzoico, en particular de dialquilenglicoles tales como, en particular, dibenzoato de dipropilenglicol o benzoato de isononilo; ésteres de trimetilolpropano tales como, en particular, mezclas de benzoato de trimetilolpropano-hexanoato de 2-etilo; ésteres de dialquilo del ácido tereftálico tales como, en particular, tereftalato de di-2-etilhexilo.

Como plastificantes se pueden emplear también ácidos grasos epoxidados, ésteres de ácidos grasos epoxidados y glicéridos de ácidos grasos epoxidados. Estos ácidos grasos epoxidados, ésteres de ácidos grasos epoxidados y glicéridos de ácidos grasos epoxidados se pueden preparar mediante procedimientos conocidos por el estado de la técnica tales como, por ejemplo, la epoxidación de los correspondientes ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos y glicéridos de ácidos grasos o se pueden preparar mediante esterificación de los ácidos grasos epoxidados con alcoholes mono-, di- o trihidroxilados tales como, en particular, glicerol o representan ácidos grasos epoxidados de forma natural tales como, en particular, ácido 12-(R),13-(S)-epoxi-9-cis-octadecenoico (ácido vernólico).

Como ácidos grasos epoxidados se pueden emplear, en particular, los epóxidos de los ácidos grasos monoinsaturados tales como ácido (10Z)-undeca-10-enoico, ácido (9Z)-tetradeca-9-enoico, ácido (9Z)-hexadeca-9-enoico, ácido (6Z)-octadeca-6-enoico, ácido (9Z)-octadeca-9-enoico, ácido (9E)-octadeca-9-enoico, ácido (11E)-octadeca-11-enoico, ácido (9Z)-eicosa-9-enoico, ácido (11Z)-eicosa-11-enoico, ácido (11Z)-docosa-11-enoico, ácido (13Z)-docosa-13-enoico o ácido (15Z)-tetracos-15-enoico, o de los ácidos grasos doblemente insaturados tales como, en particular, ácido (9Z,12Z)-octadeca-9,12-dienoico, ácido 9-cis-octadecenoico o ácido 12-hidroxi-9-cis-octadecenoico o de los ácidos grasos triplemente insaturados tales como, en particular, ácido (6Z, 9Z, 12Z)-octadeca-6,9,12-trienoico, ácido (9Z,12Z,15Z)-octadeca-9,12,15-trienoico, ácido (8E, 10E, 12Z)-octadeca-8,10,12-trienoico, ácido (9Z,11E,13Z)-octadeca-9,11,13-trienoico, ácido (9Z,11E,13E)-octadeca-9,11,13-trienoico, ácido (9E,11E,13E)-octadeca-9,11,13-trienoico o ácidos grasos poliinsaturados tales como, en particular, ácido (5Z,8Z,11Z,14Z)-eicosa-5,8,11,14-tetraenoico, ácido (5Z,8Z,11Z,14Z,17Z)-eicosa-5,8,11,14,17-pentaenoico, ácido (7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)-docosa-7,10,13,16,19-pentaenoico, ácido (4Z,7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)-docosa-4,7,10,13,16,19-hexaenoico.

En caso de que se empleen epóxidos como plastificantes, se emplean de forma particularmente preferente triglicéridos de ácidos grasos epoxidados, cuyos ácidos grasos presentan una longitud de carbonos de 17 a 23 átomos de C y contienen al menos un grupo epóxido.

De forma muy particularmente preferente se pueden emplear los siguientes epóxidos también como plastificante: epoxidados de aceite de linaza, epoxidados de aceite de Vernonia, epoxidados de aceite de girasol, epoxidados de aceite de ricino y epoxidados de aceite de soja tales como, en particular, aceite de soja epoxidado (n.º de CAS 8013-07-8).

Los plastificantes se pueden emplear en este caso como componente individual o, sin embargo, estar compuestos también de composiciones de varios plastificantes.

En general, en el caso de los agentes tixotrópicos se puede tratar de todas las sustancias que estén en disposición de estabilizar dispersiones de tiabendazol y eventualmente otros fungicidas en plastificantes y, por tanto, preservar frente a una sedimentación de los principios activos. En las composiciones de acuerdo con la invención, mediante los agentes tixotrópicos se generan dispersiones con una viscosidad a 20 °C de 100 a 3000 mPas, preferentemente de 150 a 2500 mPas, medida con una fuerza de cizalla aplicada de 30 s⁻¹.

Preferentemente en el caso de los agentes tixotrópicos se trata de derivados de ácido ricínico o de mono-, di- o triglicéridos de derivados de aceite de ricino, en particular mono-, di- o triglicéridos de ácido (12R)-cis-12-hidroxi-octadec-9-enoico, ácido (9Z,12R)-12-hidroxi-octadec-9-enoico o ácido 12-hidroxi-octadecanoico, ésteres o amidas del aceite de ricino o sus sales.

De forma particularmente preferente, en el caso de los agentes tixotrópicos se trata de derivados de aceite de ricino, tales como, por ejemplo, aceite de ricino hidrogenado, aceite de ricino sulfatado (CAS 8002-33-3), aceite de ricino derivatizado con poliamidas o amidas de ácidos grasos, en particular Luvotix® HT de la empresa Lehmann & Voss, Hamburgo, Alemania, aceite de ricino modificado inorgánicamente, aceite de ricino modificado con silicato tal como,

en particular, Luvotix® ZR 50 de la empresa Lehmann & Voss, Hamburgo, Alemania, poliamidas modificadas, tales como Rilanit® plus de la empresa Cognis, ceras de poliamida modificadas tales como, en particular, Luvotix® HP de la empresa Lehmann & Voss, Hamburgo, Alemania, poliolefinas con efecto tixotrópico tales como, en particular, Luvotix® P25x o Luvotix® P50 de la empresa Lehmann & Voss, Hamburgo, Alemania, resinas alquídicas con efecto tixotrópico que presentan, por ejemplo, estructuras de urea o están uretanizadas o triglicéridos de derivados de ácido ricinoleico, en particular triglicéridos de ácido (12R)-cis-12-hidroxi-octadec-9-enoico, ácido (9Z,12R)-12-hidroxi-octadec-9-enoico o ácido 12-hidroxi-octadecanoico, ésteres o amidas del ácido ricinoleico o sus sales. Los triglicéridos de los derivados de ácido ricinoleico, del ácido ricinoleico o del ácido ricinoleico hidrogenado (ácido 12-hidroxi-octadecanoico), sus ésteres o sus amidas así como sus sales se pueden emplear en composiciones que contienen, eventualmente, otros ácidos grasos saturados, insaturados, ramificados o no ramificados. Preferentemente se emplean los triglicéridos de los derivados de ácido ricinoleico, del ácido ricinoleico o del ácido ricinoleico hidrogenado (ácido 12-hidroxi-octadecanoico), sus ésteres o sus amidas así como sus sales en las composiciones de acuerdo con la invención.

De forma muy particularmente preferente se emplea como derivado de aceite de ricino aceite de ricino hidrogenado (n.º de CAS 8001-78-3), tal como está contenido, por ejemplo, en Luvotix® R de la empresa Lehmann & Voss, Hamburgo, Alemania.

Se pueden emplear también otros agentes tixotrópicos o composiciones de agentes tixotrópicos. En general, los agentes tixotrópicos que se pueden emplear están disponibles en el mercado y se emplean normalmente también para tintas basadas en disolvente contra una sedimentación de los pigmentos.

En el caso del tiabendazol se trata de 2-(4-tiazolil)-1H-benzimidazol.

Además de tiabendazol, las composiciones pueden contener eventualmente también uno u otros principios activos fungicidas. Por ello se puede aumentar de nuevo la resistencia a moho en el PVC. En este caso se observan adicionalmente con frecuencia también efectos sinérgicos.

En general se pueden emplear para esto todos los fungicidas que tengan un efecto frente a mohos. También en este caso se pueden emplear composiciones para mejorar adicionalmente el efecto.

Preferentemente, en el caso de los fungicidas se trata de

triazoles tal como:

azaconazol, azociclotina, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, difenoconazol, diniconazol, epoxiconazol, etaconazol, fenbuconazol, fencloroazol, fenetanilo, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, furconazol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, isozofos, miclobutanilo, metconazol, paclobutrazol, penconazol, propioconazol, protioconazol, simeoconazol, (6)-cis-1-(4-clorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-cicloheptanol, 2-(1-terc-butil)-1-(2-clorofenil)-3-(1,2,4-triazol-1-il)-propan-2-ol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefon, triadimenol, triapentenol, triflumizol, triticonazol, uniconazol así como sus sales de metal y productos de adición de ácido;

imidazoles tal como:

clotrimazol, biconazol, climbazol, econazol, fenapamilo, imazalilo, isoconazol, ketoconazol, lombazol, miconazol, pefurazoat, procloroaz, triflumizol, tiazolcar 1-imidazolil-1-(4'-clorofenoxi)-3,3-dimetilbutan-2-ona así como sus sales de metal y productos de adición de ácido;

piridinas y pirimidinas tal como:

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

inhibidores de succinato deshidrogenasa tal como:

benodanilo, carboxima, sulfóxido de carboxima, ciclafluramida, fenfuram, flutanilo, furcarbanilo, fumeclorox, mebenilo, mepronilo, metfuroxam, metsulfovax, nicobifen, pirocarbolida, oxicarboxin, Shirlan, Seedvax;

derivados de naftaleno tal como:

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

sulfenamidas tal como:

diclorofluanida, tolilfluanida, folpet, fluorofolpet; captan, captofol;

benzimidazoles tal como:

carbendazima, benomilo, fuberidazol o sus sales;

5 derivados de morfolina tal como:

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

10 benzotiazoles tal como:

2-mercaptobenzotiazol;

15 dióxidos de benzotiofeno tal como:

ciclohexilamida de ácido benzo[b]tiofen-S,S-dióxido-carboxílico;

benzamidas tal como:

20 2,6-dicloro-N-(4-trifluorometilbencil)-benzamida, tecloftalam;

compuestos de boro tal como:

25 ácido bórico, éster de ácido bórico, Borax;

isotiazolinonas tal como:

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

tiocianatos tal como:

tiocianatometiltiobenzotiazol, metilbistiocianato;

35 compuestos de amonio cuaternarios y guanidinas tal como:

40 cloruro de benzalconio, cloruro de bencildimetiltetradecilamonio, cloruro de bencildimetildodecilamonio, cloruro de diclorobencildimetilalquilamonio, cloruro de didecildimetilamonio, cloruro de dioctildimetilamonio, cloruro de N-hexadeciltrimetilamonio, cloruro de 1-hexadecilpiridiniocloroide, tris(albessilato) de iminooctadina;

derivados de yodo tal como:

45 diyodometil-p-tolilsulfona, alcohol 3-yodo-2-propinílico, 4-clorofenil-3-yodopropargilformal, carbamato de 3-bromo-2,3-diyodo-2-propeniletilo, alcohol 2,3,3-triyodoalílico, alcohol 3-bromo-2,3-diyodo-2-propenílico, carbamato de 3-yodo-2-propinil-n-butilo, carbamato de 3-yodo-2-propinil-n-hexilo, carbamato de 3-yodo-2-propinilciclohexilo, carbamato de 3-yodo-2-propinil-fenílico;

fenoles tal como:

50 tribromofenol, tetraclorofenol, 3-metil-4-clorofenol, 3,5-dimetil-4-clorofenol, diclorofeno, 2-bencil-4-clorofenol, triclosan, diclosan, hexaclorofeno, éster de metilo de ácido p-hidroxibenzoico, éster de etilo de ácido p-hidroxibenzoico, éster de propilo de ácido p-hidroxibenzoico, éster de butilo de ácido p-hidroxibenzoico, éster de octilo de ácido p-hidroxibenzoico, 4-(2-terc-butil-4-metil-fenoxi)-fenol, 4-(2-isopropil-4-metil-fenoxi)-fenol, 4-(2,4-dimetil-fenoxi)-fenol y sus sales de metal alcalino y de metal alcalinotérreo;

55 piridinas tal como:

60 1-hidroxi-2-piridintona (y sus sales de Cu, Na, Fe, Mn, Zn), tetracloro-4-metilsulfonilpiridina, pirimetanol, mepanipirim, dipirition, 1-hidroxi-4-metil-6-(2,4,4-trimetilpentil)-2(1H)-piridina;

metoxiacrilatos o similares tal como:

65 azoxistrobina, aimoxistrobina, fluoxastrobina, cresoxima-metilo, metominostrobrina, orisastrobina, picoxistrobina, piraclostrobina, trifloxistrobina, 2,4-dihidro-5-metoxi-2-metil-4-[2-[[[1-[3-(trifluorometil)fenil]etilidene]amino]oxi]metil]fenil]-3H-1,2,4-triazol-3-ona (n.º de CAS 185336-79-2);

óxidos tal como:

óxidos de los metales estaño, cobre y zinc, tal como por ejemplo óxido de tributilestaño, Cu₂O, CuO, ZnO;

5 ditiocarbamatos tal como:

cufraneb, ferban, N-hidroximetil-N'-metil-ditiobarbamoto de potasio, dimetilditiocarbamoto de Na o K, macozeb, maneb, metam, metiram, tiram, zineb, ziram;

10 nitrilos tal como:

2,4,5,6-tetracloroisofalodinitrilo, ciano-ditioimidocarbamoto de disodio;

15 quinolinas tal como:

8-hidroxiquinolina y sus sales de Cu;

zeolitas que contienen Ag, Zn o Cu en solitario o incluidas en materiales poliméricos.

20 De forma muy particularmente preferente, en el caso de los fungicidas se trata de azaconazol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, diniconazol, difenconazol, hexaconazol, metaconazol, penconazol, propiconazol, tebuconazol, azoxistrobina, fludioxonilo, diclofluanida, tolifluanida, fluorofolpet, metfuroxam, carboxina, fenciclonilo, butenafina, imazalilo, N-octilisotiazolin-3-ona, dicloro-N-octolisotiazolinona, mercaptobenzotiazol, tiocianatometil-tiobenzotiazol, N-butil-benzisotiazolinona, 1-hidroxi-2-piridintiona (y sus sales de Cu, Na, Fe, Mn, Zn), tetracloro-4-
25 metilsulfonilpiridina, carbamato de 3-yodo-2-propinil-n-butilo, diyodometil-p-tolil-sulfona, betoxazina, 2,4,5,6-tetracloroisofalodinitrilo y carbendazima.

Opcionalmente, de forma adicional se pueden añadir también alguicidas para evitar el crecimiento de algas sobre las superficies de PVC o agentes que gracias a su sabor desagradable o amargo evitan, por ejemplo, que martas
30 muerdan piezas de automóviles flexibles/juntas/aislamientos.

Si se emplea como fungicida adicional un compuesto que contiene yodo, entonces las composiciones, en particular dispersiones o suspensiones, en combinación con tiabendazol en el almacenamiento no son estables, en particular a
35 temperaturas mayores. Los fungicidas que contienen yodo se degradan químicamente incluso después de poco tiempo. Esto difiere de la descomposición de los fungicidas que contienen yodo inducida por metales de transición o luz. En este caso, el principio activo tiabendazol es el causante de la descomposición.

Como fungicidas que contienen yodo se han de mencionar, por ejemplo, N-(alquil C₁-C₁₂-yodotetrazoles, N-(aril C₆-
40 C₁₅)-yodotetrazoles, N-(aril C₆-C₁₅)-alquil-yodotetrazoles diyodometil-p-tolilsulfona, diyodometil-p-clorofenilsulfona, alcohol 3-bromo-2,3-diyodo-2-propenílico, alcohol 2,3,3-triyodoalílico, 4-cloro-2-(2-cloro-2-metilpropil)-5-[(6-yodo-3-piridinil)metoxi]-3(2H)-piridazinonas (n.º de CAS: 120955-77-3), yodofenfos, 3-yodo-2-propinil-2,4,5-triclorofenil éter, 3-yodo-2-propinil-4-clorofenilformal (IPCF), N-yodopropargiloxycarbonil-alanina, éster de etilo de N-yodopropargiloxycarbonil-alanina, 3-(3-yodopropargil)-benzoxazol-2-ona, 3-(3-yodopropargil)-6-clorobenzoxazol-2-ona, alcohol 3-yodo-2-propinílico, 4-clorofenil-3-yodopropargilformal, carbamato de 3-yodo-2-propinil-propilo,
45 carbamato 3-yodo-2-propinilbutilo (IPBC), carbamato de 3-yodo-2-propinil-m-clorofenilo, carbamato de 3-yodo-2-propinil-fenilo, dicarbamato de di-(3-yodo-2-propinil)hexilo, diyodometil-p-tolilsulfona, carbamato de 3-yodo-2-propiniloxietanol-etilo, carbamato de 3-yodo-2-propinil-oxietanol-fenilo, carbamato de 3-yodo-2-propinil-tioxotioetilo, éster de ácido 3-yodo-2-propinil-carbámico (IPC), carbamato de 3-bromo-2,3-diyodo-2-propeniletilo, carbamato de 3-yodo-2-propinil-n-hexilo y carbamato de 3-yodo-2-propinil-ciclohexilo.

Se prefieren los fungicidas que contienen yodo 3-yodo-2-propinil-2,4,5-triclorofenil éter, 3-yodo-2-propinil-4-clorofenilformal (IPCF), N-yodopropargiloxycarbonil-alanina, éster de etilo de N-yodopropargiloxycarbonilalanina, 3-(3-yodopropargil)-benzoxazol-2-ona, 3-(3-yodopropargil)-6-clorobenzoxazol-2-ona, alcohol 3-yodo-2-propinílico, 4-clorofenil-3-yodopropargilformal, carbamato de 3-yodo-2-propinil-propilo, carbamato de 3-yodo-2-propinil-butilo
55 (IPBC), carbamato de 3-yodo-2-propinil-m-clorofenilo, carbamato de 3-yodo-2-propinil-fenilo, dicarbamato de di-(3-yodo-2-propinil)hexilo, diyodometil-p-tolilsulfona, carbamato de 3-yodo-2-propiniloxietanol-etilo, carbamato de 3-yodo-2-propinil-oxietanol-fenilo, carbamato de 3-yodo-2-propinil-tioxo-tioetilo, éster de ácido 3-yodo-2-propinil-carbámico (IPC), carbamato de 3-bromo-2,3-diyodo-2-propeniletilo, carbamato de 3-yodo-2-propinil-n-hexilo y carbamato de 3-yodo-2-propinil-ciclohexilo.

60 Son fungicidas que contienen yodo particularmente preferentes carbamato de 3-yodo-2-propinil-propilo, carbamato de 3-yodo-2-propinil-butilo (IPBC), carbamato de 3-yodo-2-propinil-m-clorofenilo, carbamato de 3-yodo-2-propinil-fenilo, dicarbamato de di-(3-yodo-2-propinil)hexilo, carbamato de 3-yodo-2-propiniloxietanol-etilo, carbamato de 3-yodo-2-propinil-oxietanol-fenilo, carbamato de 3-yodo-2-propinil-tioxo-tioetil, éster de ácido 3-yodo-2-propinil-carbámico (IPC), carbamato de 3-bromo-2,3-diyodo-2-propeniletilo, carbamato de 3-yodo-2-propinil-n-hexilo y carbamato de 3-yodo-2-propinil-ciclohexilo, prefiriéndose aún más carbamato de 3-yodo-2-propinil-butilo (IPBC) y
65 carbamato de 3-yodo-2-propinil-ciclohexilo.

diyodometil-p-tolilsulfona.

Ahora se ha encontrado que una composición que contiene tiabendazol, sus sales o compuestos de adición de ácido, al menos un plastificante y al menos un agente tixotrópico y al menos un fungicida que contiene yodo y al menos un epóxido contrarresta la descomposición del IPBC y estabiliza la composición.

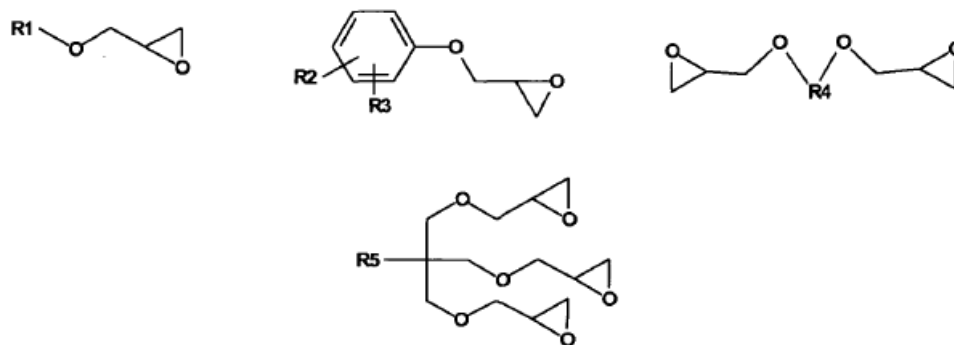
Además, la invención comprende una composición que contiene tiabendazol, sus sales o compuestos de adición de ácido, al menos un fungicida que contiene yodo y al menos un epóxido.

Por el estado de la técnica son conocidos procedimientos para evitar la degradación de compuestos de yodopropargilo en tintas que contienen metales de transición, basadas en disolvente, que contienen resina alquídica y así estabilizar los mismos. En este caso, la presencia de metales de transición es la causa de la descomposición de los compuestos de yodopropargilo. De este modo, por ejemplo, se conoce la adición de reactivos quelantes (documento WO 98/22543 A), epóxidos orgánicos (documento WO 00/16628 A, 2-(2-hidroxifenil)-benzotriazoles (documento WO 2007/028527 A) o compuestos de azol (documento WO 2007/101549 A).

Además son conocidos procedimientos para reducir mediante epóxidos (documentos US 4.276.211, US 4.297.258), eventualmente en asociación con absorbedores UV (documento WO 99/29176 A) o derivados de benciliden-alcanfor (documento US 6.472.424), compuestos de tetralquilpiperidina y/o absorbedores de UV (documento EP 0 083 308 A) la decoloración inducida por luz de compuestos de yodopropargilo en pinturas basadas en agua.

En general se puede tratar de todos los compuestos que contengan uno o varios grupos epóxido en la molécula y que, por lo demás, sean compatibles con tiabendazol, los otros fungicidas y coadyuvantes y que tengan un punto de ebullición por encima de la temperatura de procesamiento del PVC. En lo sucesivo se denominan "epóxidos" los compuestos que contienen uno o varios grupos epóxido en la molécula. En general, los epóxidos que se pueden emplear en el marco de la invención como estabilizantes tienen un punto de ebullición mayor de 180 °C y, preferentemente, un punto de ebullición mayor de 200 °C.

A los epóxidos que se pueden emplear para la estabilización preferentes pertenecen los siguientes compuestos:



representando

R¹ alquilo C₁-C₂₀

R² H, alquilo, alquilo sustituido,

R³ halógeno,

R⁴ alquilo C₁-C₂₀ y

R⁵ H, alquilo C₁-C₂₀, preferentemente metilo o etilo,

así como preferentemente epóxidos tales como 1-metil-4-(1-metiletenil)-7-oxabicyclo[4.1.0]heptano (CAS-RN 1195-92-2), 1-metil-4-(2-metil-2-oxiranil)-7-oxabicyclo[4.1.0]heptano (CAS-RN 96-08-2), 2,2'-[1,4-ciclohexanediilbis(metileneoximetileno)]bis-oxirano (CAS-RN 14228-35-5), 2,2'-[1-metiletiliden]bis(4,1-fenileneoximetileno)]bis-oxirano (CAS-RN 1675-54-3), 3-(2-oxiranil)-7-oxabicyclo[4.1.0]heptano (CAS-RN 106-87-6), éster de ácido 7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-ilmetil-7-oxabicyclo[4.1.0]heptano-3-carboxílico (CAS-RN 2386-87-0), éster de ácido 1,6-bis(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-ilmetil)-hexanodioico (CAS-RN 3130-19-6) así como otros epóxidos, que se preparan mediante la epoxidación de dobles enlaces en ácidos grasos insaturados, ésteres de ácidos grasos y glicéridos de ácidos grasos. Los epóxidos que se pueden emplear para la estabilización de los ácidos grasos insaturados, ésteres de ácidos grasos y glicéridos de ácidos grasos se pueden usar al mismo tiempo también como plastificante. No obstante, en su función como

estabilizantes son eficaces en concentraciones sustancialmente menores.

Por tanto, los ácidos grasos epoxidados, ésteres de ácidos grasos epoxidados o glicéridos de ácidos grasos epoxidados que se pueden emplear como plastificante se pueden usar también como estabilizantes.
5 Preferentemente, los epóxidos que se pueden emplear como plastificante se usan también como estabilizantes.

Los ésteres de ácidos grasos epoxidados o glicéridos de ácidos grasos epoxidados se pueden preparar según procedimientos conocidos por el experto, tales como, por ejemplo, mediante esterificación de los ácidos grasos epoxidados con alcoholes mono-, di- o trihidroxilados tales como, en particular, glicerol.
10

Como epóxidos para la estabilización de los fungicidas que contienen yodo se emplean, de forma particularmente preferente, glicéridos de ácidos grasos epoxidados, ésteres de ácidos grasos epoxidados o ácidos grasos epoxidados, cuyos ácidos grasos presentan una longitud de carbono de 17 a 23 átomos de C y que contienen al menos un grupo epóxido.
15

De forma muy particularmente preferente, en el caso de los epóxidos para la estabilización se trata de epoxidados de aceite de linaza, epoxidados de aceite de Vernonia, epoxidados de aceite de girasol y epoxidados de aceite de soja, en particular aceite de soja epoxidado (n.º de CAS 8013-07-8).

20 En caso de que en el procedimiento de acuerdo con la invención como plastificante se empleen epóxidos, se pueden emplear otros epóxidos adicionales como estabilizantes. Entonces preferentemente no se emplean epóxidos adicionales como estabilizantes.

Para mejorar adicionalmente las propiedades tales como sensibilidad a la temperatura, estabilidad frente a UV, estabilidad frente a la oxidación de las propias dispersiones, de las dispersiones durante la inclusión en el PVC y de las preparaciones de PVC preparadas a partir de esto se pueden emplear otros estabilizantes.
25

En el caso de los otros estabilizantes que se pueden emplear eventualmente se puede tratar de antioxidantes, captadores de radicales o absorbedores UV. Eventualmente se pueden emplear una o varias de estas sustancias.
30

A modo de ejemplo se mencionan como otros estabilizantes:

fenoles con impedimento estérico, tal como

35 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 2-terc-butil-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-ciclopentil-4-metilfenol, 2-(α -metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-octadecil-4-metilfenol o 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol, (3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)fosfonato de dietilo, 2,4-dimetil-6-(1-metilpentadecil)-fenol, 2-metil-4,6-bis[(octiltio)metil]-fenol, 2,6-di-terc-butil-4-metoxifenol, 2,5-di-terc-butil-hidroquinona, 2,5-diterc-amil-hidroquinona, 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol, 2,2'-tio-bis-(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-tiobis-(4-octilfenol), 4,4'-tio-bis-(6-terc-butil-3-metilfenol), 4,4'-tio-bis-(6-terc-butil-2-metilfenol), 2,2'-metilen-bis-(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilenbis-(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etiliden-bis-(4,6-di-terc-butilfenol), 4,4'-metilen-bis-(2,6-di-terc-butilfenol), 4,4'-metilen-bis-(6-terc-butil-2-metilfenol), 1,1-bis-(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-butano, 1,1,3-tris-(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-butano, 1,3,5-tri-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, éster de isooctilo del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil-mercaptoacético, isocianurato de 1,3,5-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo), isocianurato de 1,3,5-tris-(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil), isocianurato de 1,3,5-tris[(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propioniloxietilo], éster de dioctadecilo de ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil-fosfónico, sal de calcio de éster de monoetilo de ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil-fosfónico, N,N'-di-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexametilendiamina, N,N'-di-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)-trimetilendiamina, N,N'-di-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil-propionil)-hidrazina, 3,9-bis[1,1-dimetil-2-[(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxi]etil]-2,4,8,10-tetraoxaespíro[5.5]undecano, éster de etilenglicol de ácido bis-[3,3-bis(4'-hidroxi-3'-terc-butilfenil)butanoico], 2,6-bis[[3-(1,1-dimetiletil)-2-hidroxi-5-metilfenil]octahidro-4,7-metano-1H-indenil]-4-metil-fenol (= Wingstay L), 2,4-bis(n-octiltio)-6-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilamino)-s-triazina, N-(4-hidroxifenil)octadecanamida, 3',5'-di-terc-butil-4'-hidroxibenzoato de 2,4-di-terc-butilfenilo, (ácido benzoico, 3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxi-, éster de hexadecilo), benzoato de 3-hidroxifenilo, monoacrilato de 2,2'-metilen-bis(6-terc-butil-4-metilfenol), éster de 2-(1,1-dimetiletil)-6-[1-[3-(1,1-dimetiletil)-5-(1,1-dimetilpropil)-2-hidroxifenil]etil]-4-(1,1-dimetilpropil)-fenilo,
40
45
50
55

ésteres del ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propiónico con alcoholes mono- o polihidroxilados tal como en particular con metanol, octadecanol, hexano-1,6-diol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, isocianurato de tris-hidroxietilo o diamida de ácido di-hidroxietil-oxálico, ésteres del ácido β -(5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)-propiónico con alcoholes mono- o polihidroxilados, tal como en particular con metanol, octadecanol, hexano-1,6-diol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, isocianurato de tris-hidroxietilo diamida de ácido di-hidroxietil-oxálico.
60

65 aminas impedidas tal como, malonato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil) 2-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2-butilo, decanodioato de

bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil), copolímero de succinato de dimetilo-1-(2-hidroxi-etil)-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, poli[[6-[(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino]-1,3,5-triazina-2,4-diil]((2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino)hexametilen((2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino)] (n.º de CAS 71878-19-8), 1,5,8,12-tetraquis[4,6-bis(N-butyl-N-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilamino)-1,3,5-triazin-2-il]-1,5,8,12-tetraazadodecano (n.º de CAS 106990-43-6), bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)decanodioato, malonato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil) 2-(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxibencil)-2-butilo, ácido decanodioico, éster de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo), productos de reacción con hidropéroxido de terc-butilo y octano (n.º de CAS 129757-67-1), Chimasorb 2020 (n.º de CAS 192268-64-7), poli[[6-morfolino-1,3,5-triazina-2,4-diil]((2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)imino)-1,6-hexanedil((2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)imino)], poli[[6-(4-morfolinil)-1,3,5-triazina-2,4-diil]((1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)imino)-1,6-hexanedil((1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)imino)] (9CI), 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)pirrolidina-2,5-diona, 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-il)pirrolidina-2,5-diona^a 4-octadecanoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, poli[[6-(ciclohexilamino)-1,3,5-triazina-2,4-diil]((2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)imino)-1,6-hexanedil((2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)imino)], 1H,4H,5H,8H-2,3a,4a,6,7a,8a-hexaazaciclopenta[def]fluoreno-4,8-diona, hexahidro-2,6-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)- (n.º de CAS 109423-00-9), N,N'-bis(formil)-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,6-hexanediamina, copolímero de N-(tetrametil-4-piperidinil)-maleimida-C20-24- α -olefina (n.º de CAS 199237-39-3), 1,2,3,4-butanotetracarboxilato de tetraquis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), 1,2,3,4-butanotetracarboxilato de tetraquis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), 1,2,3,4-butanotetracarboxilato de 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil-tridecilo, (ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico, éster de 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil-tridecilo), (2,4,8,10-tetraoxaesp[5.5]undecano-3,9-dietanol, $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -tetrametil-, polímero con ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico) (n.º de CAS 115055-30-6), 2,2,4,4-tetrametil-21-oxo-7-oxa-3,20-diazadiespiro[5.1.11.2]heneicosano, ácido (7-oxa-3,20-diazadiespiro[5.1.11.2]heneicosano-20-propanoico, 2,2,4,4-tetrametil-21-oxo-, éster de tetradecilo), (7-oxa-3,20-diazadiespiro[5.1.11.2]heneicosano-21-ona, 2,2,4,4-tetrametil-20-(oxiranilmetil)-), (propanamida, N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-3-[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)amino]-), (1,3-propanediamina, N,N"-1,2-etanodilbis-, polímero con 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, productos de reacción con N-butyl-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinamina) (n.º de CAS 136504-96-6), 1,1'-etilen-bis(3,3,5,5-tetrametil-2-piperazinona), (piperazinona, 1,1',1"-[1,3,5-triazina-2,4,6-triiltris(ciclohexilimino)-2,1-etanedil])tris(3,3,5,5-tetrametil-), ácido (7-oxa-3,20-diazadiespiro[5.1.11.2]heneicosano-20-propanoico, 2,2,4,4-tetrametil-21-oxo-, éster de dodecilo), 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidiloxicarbonil)-2-(4-metoxifenil)eteno, (ácido 2-propenoico, 2-metil-, éster de metilo, polímero con 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo 2-propenoato) (n.º de CAS 154636-12-1), (propanamida, 2-metil-N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-2-[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)amino]-), (D-glucitol, 1,3:2,4-bis-O-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilideno)-) (n.º de CAS 99473-08-2), N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)isofalamida, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-alil-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-bencil-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-(4-terc-butyl-2-butenil)-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-estearoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-etil-4-saliciloiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-metacriloiloxi-1,2,2,6,6-pentametilpiperidina, propionato de 1,2,2,6,6-pentametil-piperidin-4-il- β -(3,5-diterc-butyl-4-hidroxifenil), maleinato de 1-bencil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo, adipato de (di-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), sebacato de (di-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), sebacato de (di-1,2,3,3,6-tetrametil-2,6-dietil-piperidin-4-ilo), ftalato de (di-1-alil-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ilo), 1-propargil-4- β -cianoetiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, acetato de 1-acetil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo, (éster de tri-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo) del ácido trimelítico), 1-acriloil-4-benciloxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina, éster de di-(1,2,2,6,6-pentametil-piperidin-4-ilo) de ácido dibutil-malónico, éster de di-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ilo) de ácido butyl-(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxibencil)-malónico, éster de di-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ilo) de ácido dibencilmalónico, éster de di-(1,2,3,6-tetrametil-2,6-dietil-piperidin-4-ilo) de ácido dibencil-malónico, hexano-1',6'-bis-(4-carbamoiloxi-1-n-butyl-2,2,6,6-tetrametilpiperidina), tolueno-2',4'-bis-(4-carbamoiloxi-1-n-propil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina), dimetil-bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-oxi)silano, fenil-tris-(2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-oxi)silano, fosfito de tris-(1-propil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), fosfato de tris-(1-propil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), fosfonato de fenil-[bis-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ilo), sebacato de di(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ilo), NN'-bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)hexametilen-1,6-diamina, N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)hexametilen-1,6-diacetamida, 1-acetil-4-(N-ciclohexilacetamido)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-bencilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-N,N'-dibutiladipamida, N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-N,N'-diciohexil-(2-hidroxipropileno), N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-p-xililendiamina, 4-(bis-2-hidroxi-etil)-amino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidina, 4-(3-metil-4-hidroxi-5-terc-butyl-benzoicacidamido)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-metacrilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidina, 9-aza-8,8,10,10-tetrametil-1,5-dioxaespiro[5.5]undecano, 9-aza-8,8,10,10-tetrametil-3-etil-1,5-dioxaespiro[5.5]undecano, 8-aza-2,7,7,8,9,9-hexametil-1,4-dioxaespiro[4.5]decano, 9-aza-3-hidroximetil-3-etil-8,8,9,10,10-pentametil-1-5-dioxaespiro[5.5]undecano, 9-aza-3-etil-3-acetoximetil-9-acetil-8,8,10,10-tetrametil-1,5-dioxaespiro[5.5]undecano, 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-espiro-2'-(1',3'-dioxano)5'-espiro-5'-(1",3"-dioxano)2"-espiro-4"-(2"',2"',6"',6"'-tetrametilpiperidina), 3-bencil-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametil-espiro[4.5]decano-2,4-diona, 3-n-octil-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametil-espiro[4.5]decano-2,4-diona, 3-alil-1,3,8-triaza-1,7,7,9,9-pentametil-espiro[4.5]decano-2,4-diona, 3-glicidil-1,3,8-triaza-7,7,8,9,9-pentametil-espiro[4.5]decano-2,4-diona, 2-isopropil-7,7,9,9-tetrametil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxiespiro[4.5]decano, 2-butyl-7,7,9,9-tetrametil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxiespiro[4.5]decano, 2-isopropil-7,7,9,9-tetrametil-1-oxa-4,8-diaza-oxiespiro[4.5]decano, 2-butyl-7,7,9,9-tetrametil-1-oxa-4,8-diaza-3-oxiespiro[4.5]decano, sebacato de bis- β -(2,2,6,6-tetrametilpiperidino)-etilol, éster de n-octilo de ácido α -(2,2,6,6-tetrametilpiperidino)-acético, 1,4-bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperidino)-2-buteno, N-hidroximetil-N'-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il-urea, N-metoximetil-N'-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il-urea, N-

metoximetil-N'-n-dodecil-N'-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il-urea, O-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-N-metoximetil-uretano.

fosfitos y fosfonatos tal como,

- 5 fosfito de tri(nonilfenilo), fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo), difosfito de bis(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)pentaeritritol, fosfito de 2,2'-metilenobis(4,6-di-terc-butilfenil)octilo, bisfosfonito de tetraquis(2,4-di-terc-butilfenil)[1,1'-bifenil]-4,4'-diilo, fluorofosfito de 2,2'-etilidenobis(4,6-di-terc-butilfenilo), difosfonito de dioctadecil pentaeritritol, 2-[[2,4,8,10-tetraquis(1,1-dimetiletil)dibenzo[d,f]-[1,3,2]dioxafosfepin-6-il]oxi]-N,N-bis[2-[[2,4,8,10-tetraquis(1,1-dimetiletil)dibenzo-[d,f][1,3,2]dioxafosfepin-6-il]oxi]etil]etanamina (n.º de CAS 80410-33-9), fosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)etilo, fosfito de 2,4,6-tri-terc-butilfenil-2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol,

hidroxilaminas tales como

- 15 aminas, bis(alquilo de sebo hidrogenado), oxidadas,

arilaminas secundarias tal como

- 20 N-(2-naftil)-N-fenilamina, polímero de 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (n.º de CAS 26780-96-1), N-2-propil-N'-fenil-p-fenilenodiamina, N-(1-naftil)-N-fenilamina, (bencenamina, N-fenilo, productos de reacción con 2,4,4-trimetilpenteno) (n.º de CAS 68411-46-1), 4-(1-metil-1-feniletil)-N-[4-(1-metil-1-feniletil)fenil] anilina.

lactonas y benzofuranonas tal como

- 25 Irganox HP 136 (n.º de CAS 181314-48-7)

tioéteres y tioésteres tal como

- 30 3,3-tiodipropionato de diestearilo, 3,3'-tiodipropionato de dilaurilo, tiodipropionato de ditetradecilo, di-n-octadecil disulfuro.

absorbedores UV tal como

- 35 (metanona, [metilenobis(hidroxi-metoxifenileno)]bis[fenilo], (metanona, [1,6-hexanodilbis[oxi(2-hidroxi-4,1-fenileno)]bis[fenilo], 2-benzoil-5-metoxifenol, 2,4-dihidroxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-octiloxibenzofenona, 2-hidroxi-4-dodeciloxibenzofenona, 2-(2-hidroxi-4-hexiloxifenil)-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2,4-bis(2,4-dimetilfenil)-6-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-1,3,5-triazina, bisanilida de ácido 2-etoxi-2'-etiloxálico, N-(5-terc-butil-2-etoxifenil)-N'-(2-etilfenil)oxamida, malonato de dimetil(p-metoxibenzilideno), 2,2'-(1,4-fenilen)bis[3,1-benzoxazin-4-ona], N'-(4-etoxicarbonilfenil)-N-metil-N-fenilformamida, éster de 2-etilhexilo de ácido 4-metoxicinámico, éster de isoamilo de ácido 4-metoxicinámico, ácido 2-fenilbenzimidazol-5-sulfónico, éster de 2-etilhexilo de ácido 2-ciano-3,3-difenilacrílico, salicilato de 2-etilhexilo, 3-(4-metilbencilideno)bornan-2-ona.

- 45 Las composiciones de acuerdo con la invención presentan una viscosidad a 20 °C de 100 a 3000 mPas, preferentemente de 150 a 2500 mPas, medida con una fuerza de cizalla aplicada de 30 s⁻¹. En general son tixotrópicas, es decir, la viscosidad se reduce con aumento de la fuerza de cizalla.

Gracias al uso de las composiciones de acuerdo con la invención, el PVC está protegido frente al ataque por mohos.

- 50 Se mencionan a modo de ejemplo mohos de los siguientes géneros:

Alternaria, tal como Alternaria tenuis,

- 55 Aspergillus, tal como Aspergillus niger,

Chaetomium, tal como Chaetomium globosum,

Coniophora, tal como Coniophora puetana,

- 60 Lentinus, tal como Lentinus tigrinus,

Penicillium, tal como Penicillium glaucum,

- 65 Polyporus, tal como Polyporus versicolor,

Aureobasidium, tal como Aureobasidium pullulans,

Sclerophoma, tal como Sclerophoma pityophila,

5 Trichoderma, tal como Trichoderma viridae.

Las composiciones de la invención contienen preferentemente al menos:

- 10 a. 2 - 70 % en peso de tiabendazol como principio activo
b. 20 - 97 % en peso de uno o varios plastificantes
c. 0,05 - 10 % en peso de uno o varios agentes tixotrópicos

15 y opcionalmente

0 - 40 % en peso de uno o varios fungicidas adicionales,

20 0 - 30 % en peso de uno o varios epóxidos como estabilizadores,

así como opcionalmente estabilizadores adicionales y coadyuvantes.

En una forma de realización especialmente preferida de la invención la composición contiene al menos:

25 d. 4 - 50 % en peso de tiabendazol como principio activo

e. 20 - 95 % en peso de uno o varios plastificantes

30 f. 0,05 - 5 % en peso de uno o varios agentes tixotrópicos

y opcionalmente

0 - 30 % en peso de uno o varios fungicidas,

35 0 - 20 % en peso de uno o varios epóxidos como estabilizadores,

así como opcionalmente estabilizadores adicionales y coadyuvantes.

40 En el caso del material a acabar se trata, preferentemente, de compuestos de vinilo que contienen halógeno poliméricos tales como, por ejemplo, poli(cloruro de vinilo) (PVC) y poli(cloruro de vinilideno) o copolímeros de cloruro de vinilo/cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo/acetato de vinilo, cloruro de vinilideno/acetato de vinilo.

45 Las composiciones de los compuestos de vinilo que contienen halógeno poliméricos pueden contener también otros plásticos que, por ejemplo, actúan como coadyuvantes de procesamiento poliméricos o mejoradores de resistencia a impacto. Estos otros plásticos se seleccionan del grupo compuesto de los homo- y copolímeros a base de etileno, propileno, butadieno, acetato de vinilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, acrilatos y metacrilatos con componentes de alcohol de alcoholes C₁ a C₁₀ ramificados o no ramificados, estireno o acrilonitrilo. Se ha de mencionar en particular poli(acrilatos con restos alcohol iguales o distintos del grupo de los alcoholes C₄ a C₈, en particular del butanol, hexanol, octanol y 2-etilhexanol, poli(metacrilato de metilo), copolímeros de metacrilato de metilo-acrilato de butilo, copolímeros de metacrilato de metilo-metacrilato de butilo, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, polietileno clorado, caucho de nitrilo, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-propileno-dieno, copolímeros de estireno-acrilonitrilo, goma de acrilonitrilo-butadieno, elastómeros de estireno-butadieno y copolímeros de metacrilato de metilo-estireno-butadieno.

55 Las composiciones de acuerdo con la invención, no obstante, también son adecuadas para el acabado de otros plásticos termoplásticos tales como, por ejemplo, polietileno (PE), polipropeno (PP), poliestireno (PS), poli(acrilonitrilo) (PAN), poliamidas (PA), poliéster (PES), poli(acrilatos o composiciones de los mismos).

60 Las composiciones de acuerdo con la invención se pueden incluir según procedimientos conocidos en el PVC, por ejemplo, mediante extrusión o calandrado. En este caso, las composiciones se pueden mezclar con los coadyuvantes (plastificantes, estabilizantes, tintas y pigmentos, cargas, etc.) de la preparación de PVC y después incluirse. Pero también es posible incluir las composiciones en el PVC ya terminado. Los procedimientos para esto son estado de la técnica y se emplean ampliamente a nivel industrial.

65 La invención comprende así mismo un procedimiento para la preparación de productos poliméricos a partir de poli(cloruro de vinilo), al menos un agente tixotrópico, tiabendazol y al menos un plastificante, en el que mediante

extrusión, calandrado o combinación, la composición de acuerdo con la invención de al menos un agente tixotrópico, tiabendazol y al menos un plastificante se incluye en poli(cloruro de vinilo).

5 La invención comprende así mismo un procedimiento para la preparación de las composiciones de acuerdo con la invención en el que se mezclan al menos un agente tixotrópico, tiabendazol y al menos un plastificante. El proceso de mezcla se puede llevar a cabo mediante agitación o molienda y mediante todos los procedimientos de combinación habituales conocidos por el experto del estado de la técnica. Preferentemente se mezclan las composiciones mediante dispersión. De forma particularmente preferente se mezclan las composiciones mediante dispersión y en otra etapa se muelen mediante aparatos de dispersión. Son conocidos por el experto por el estado de la técnica procedimientos y aparatos correspondientes tales como, por ejemplo, molinos de perlas o aparatos de dispersión de estator-rotor.

15 En general, la composición de acuerdo con la invención que contiene tiabendazol, al menos un plastificante y al menos un agente tixotrópico se emplea en una cantidad del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente de 0,2 al 5,0 % en peso, en relación con el polímero que va a protegerse.

20 En general, la composición de acuerdo con la invención que contiene tiabendazol, al menos un plastificante y al menos un agente tixotrópico se emplea en una cantidad del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,2 al 5,0 % en peso, en relación con el poli(cloruro de vinilo) que va a protegerse.

Además, la invención comprende productos poliméricos que contienen polímeros termoplásticos, tiabendazol, al menos un plastificante y al menos un agente tixotrópico. En particular, la invención comprende una mezcla de poli(cloruro de vinilo), tiabendazol, al menos un plastificante y al menos un agente tixotrópico.

25 La mezcla de acuerdo con la invención o el producto polimérico de al menos un polímero termoplástico, en particular poli(cloruro de vinilo), tiabendazol, al menos un plastificante y al menos un agente tixotrópico se continua procesando según los procedimientos conocidos. Se usa para la producción de conducciones tubulares, cables, envueltas de alambres, en el revestimiento interior, en la construcción de vehículos y muebles, en revestimientos de suelo, artículos médicos, envases de alimentos, juntas, lonas, láminas, láminas compuestas, láminas para vidrio laminar de seguridad, en particular para el ámbito automovilístico y el sector de la arquitectura, cuero sintético, juguetes, recipientes de envasado, láminas de cinta adhesiva, vestimenta, revestimientos así como fibras para tejidos.

35 La composición de acuerdo con la invención es particularmente adecuada para la preparación de mezclas o productos poliméricos de poli(cloruro de vinilo), tiabendazol, al menos un plastificante y al menos un agente tixotrópico, ya que las composiciones de acuerdo con la invención presentan una elevada estabilidad a sedimentación y, por tanto, se pueden emplear sin más tratamiento técnico en polímeros, en particular en poli(cloruro de vinilo). Además, la distribución mejorada de los principios activos en los polímeros posibilita una protección mejorada frente al ataque o la destrucción de los polímeros por microorganismos.

40 Por tanto, la invención comprende así mismo el uso de la composición de acuerdo con la invención para la protección de polímeros, en particular para la protección de poli(cloruro de vinilo) contra el ataque o la destrucción por microorganismos.

45 Como aclaración se señala que el alcance de la invención abarca, en cualquier combinación, todas las definiciones y los parámetros indicados, generales o mencionados en intervalos preferentes

Ejemplos

50 Materiales y abreviaturas

Luvotix® R = aceite de ricino hidrogenado n.º de CAS 8001-78-3 de la empresa Lehmann & Voss, Hamburgo, Alemania

55 Mesamoll® = éster de ácido alquilsulfónico del fenol

DINP = ftalato de diisononilo

DIDP = ftalato de diisodécilo

60 ESBO = aceite de soja epoxidado n.º de CAS 8013-07-8; Baerostab LSA, empresa Baerlocher, Lingen, Alemania

BHT = 2,6-di-terc-butyl-p-cresol

65 Ultranox® 668 = fosfito de tris(2,4-ditbutilfenilo)

Tinivin® 292 = composición de sebacato de bis (1,22,66-pentametil-4-piperidilo) (n.º de CAS 4155-26-7) y 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilsebacato de metilo (n.º de CAS 82919-37-7)

5 Tinuvin® 384-2 = ácido bencenopropanoico, 3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1-dimetiletil)-4-hidroxi-, ésteres de alquilo lineales y ramificados C7-9 (n.º de CAS 127519-17-9)

Vinnolit S 4170 = PVC en suspensión para el procesamiento termoplástico de la empresa Vinnolit GmbH & Co. KG, Alemania

10 Irgastab® CZ 11= estabilizante de PVC a base de carboxilato de calcio-zinc

TBZ = tiabendazol

15 OIT = octilisotiazolinona

DCOIT = diclorooctilisotiazolinona

Ejemplo comparativo 1

20 Se disuelven 140,4 g de diclorooctilisotiazolinona (DCOIT) con agitación en 559,6 g de ftalato de diisononilo (DINP). Se obtienen 700 g de una solución amarilla con un contenido de DCOIT del 20 % (HPLC).

Ejemplo comparativo 2

25 Se disuelven 140,0 g de octilisotiazolinona (OIT) con agitación en 560,0 g de ftalato de diisononilo (DINP). Se obtienen 700 g de una solución amarillo claro con un contenido de OIT del 20 % (HPLC)

Ejemplo 3

30 Se disuelven 3 g de Luvotix® R (Lehmann & Voss, Hamburgo; aceite de ricino hidrogenado n.º de CAS 8001-78-3) en 87 g de ftalato de diisodecilo (DIDP), se incluyen 210 g de tiabendazol (TBZ) y otros 300 g de DIDP en el disolventador y se continua agitando durante 45 min a 4000 rpm. La dispersión previa líquida entonces se muele dos veces a través de un molino de bolas (molino DYNO Multi Lab). Se obtiene una dispersión intensamente tixotropizada, pero procesable después de la agitación. Contenido de principio activo: 35,2 % (HPLC).

35 Después de 2 meses de almacenamiento a 40 °C no se puede observar ninguna sedimentación.

Ejemplo 4

40 Se disuelven 0,6 g de Luvotix® R (Lehmann & Voss, Hamburgo; aceite de ricino hidrogenado n.º de CAS 8001-78-3) en 79,4 g de Mesamoll®, se incluyen 210 g de tiabendazol (TBZ) y otros 400 g de Mesamoll® en el disolventador y se continua agitando durante 45 min a 4000 rpm. La dispersión previa líquida se muele entonces dos veces a través de un molino de bolas (molino DYNO Multi Lab). Se obtiene una dispersión tixotropizada, pero bien procesable después de la agitación. Contenido de principio activo: 20,0 % (HPLC); viscosidad: 1533 mPas/30, 1 s.

45 Después de 2 meses de almacenamiento a 40 °C no se puede observar ninguna sedimentación.

Ejemplo 5

50 Se disuelven 2,8 g de Luvotix® R (Lehmann & Voss, Hamburgo; aceite de ricino hidrogenado n.º de CAS 8001-78-3) y 116,62 g de N-octilisotiazolinona en 930,58 g de ftalato de diisononilo (DINP), se incluyen 350 g de tiabendazol (TBZ) en el disolventador y se continua agitando durante 45 min a 4000 rpm. La dispersión previa líquida se muele entonces dos veces a través de un molino de bolas (molino DYNO Multi Lab). Se obtiene una dispersión intensamente tixotropizada, pero procesable después de la agitación.

55 Rendimiento: 1229 g

Viscosidad: 1000 mPas (30 1/s)

60 Contenido (HPLC): 8,3 % de N-octilisotiazolinona / 25,3 % de TBZ

Después de 2 meses de almacenamiento a 4 0 °C se puede observar sedimentación < 2 % (sobrenadante claro en relación con la altura de carga total).

Ejemplo 6

Se disuelven 2,8 g de Luvotix® R (Lehmann & Voss, Hamburgo; aceite de ricino hidrogenado n.º de CAS 8001-78-3) y 98 g de N-octilisotiazolinona en 1005,2 g de Mesamoll®, se incluyen 294 g de tiabendazol (TBZ) en el disolvedor y se continua agitando durante 45 min a 4000 rpm. La dispersión previa líquida se muele entonces dos veces a través de un molino de bolas (molino DYNO Multi Lab). Se obtiene una dispersión intensamente tixotropizada, pero procesable después de la agitación.

Rendimiento: 1228 g

Viscosidad: 1078 mPas (30 1/s)

Contenido (HPLC): 7,0 % de N-octilisotiazolinona / 20,9 % de TBZ

Después de 2 meses de almacenamiento a 40 °C no se puede observar ninguna sedimentación.

Ejemplo 7

Se disuelven 1,40 g de Luvotix® R (Lehmann & Voss, Hamburgo; aceite de ricino hidrogenado n.º de CAS 8001-78-3), 28,13 g de ESBO (aceite de soja epoxidado; n.º de CAS 8013-07-8) y 27 g de carbamato de yodopropargilbutilo (IPBC) en 559,13 g de ftalato de diisononilo (DINP), se incluyen 135 g de tiabendazol (TBZ) en el disolvedor y se continua agitando durante 45 min a 4000 rpm. La dispersión previa líquida se muele entonces dos veces a través de un molino de bolas (molino DYNO Multi Lab). Se obtiene una dispersión intensamente tixotropizada, pero procesable después de la agitación.

Rendimiento: 602 g

Viscosidad: 1000 mPas (30 1/s)

Contenido (HPLC): 3,5 % de IPBC / 18,4 % de TBZ

Después de 2 meses de almacenamiento a 40 °C no se puede observar ninguna sedimentación.

Ejemplo 8

Se disuelven 0,75 g de Luvotix® R (Lehmann & Voss, Hamburgo; aceite de ricino hidrogenado n.º de CAS 8001-78-3), 21,0 g de ESBO y 21,6 g de IPBC en 1251,6 g de Mesamoll®, se incluyen 105 g de tiabendazol (TBZ) en el disolvedor y se continua agitando durante 45 min a 4000 rpm. La dispersión previa líquida se muele entonces dos veces a través de un molino de bolas (molino DYNO Multi Lab). Se obtiene una dispersión intensamente tixotropizada, pero procesable después de la agitación.

Rendimiento: 1300 g

Viscosidad: 270 mPas (30 1/s)

Contenido (HPLC): 1,5 % de IPBC / 7,7 % de TBZ

Después de 2 meses de almacenamiento a 40 °C no se puede observar ninguna sedimentación.

Ejemplo 9

Se disuelven 1,13 g de Luvotix® R (Lehmann & Voss, Hamburgo; aceite de ricino hidrogenado n.º de CAS 8001-78-3), 2,25 g de BHT (2,6-di-terc-butyl-p-cresol), 11,25 g de ESBO y 11,25 g de IPBC en 667,9 g de Mesamoll®, se incluyen 56,25 g de tiabendazol (TBZ) en el disolvedor y se continua agitando durante 45 min a 4000 rpm. La dispersión previa líquida se muele entonces dos veces a través de un molino de bolas (molino DYNO Multi Lab). Se obtiene una dispersión intensamente tixotropizada, pero procesable después de la agitación.

Rendimiento: 618 g

Viscosidad: 243 mPas (30 1/s)

Contenido (HPLC): 1,48 % de IPBC / 7,7 % de TBZ

Después de 2 meses de almacenamiento a 40 °C no se puede observar ninguna sedimentación.

Ejemplo 10

Se disuelven 1,5 g de Luvotix® R (Lehmann & Voss, Hamburgo; aceite de ricino hidrogenado n.º de CAS 8001-78-3),

0,75 g de Ultranox 668, 11,25 g de ESBO y 11,25 g de IPBC en 669 g de Mesamoll®, se incluyen 56,25 g de tiabendazol (TBZ) en el disolvedor y se continua agitando durante 45 min a 4000 rpm. La dispersión previa líquida se muele entonces dos veces a través de un molino de bolas (molino DYNO Multi Lab). Se obtiene una dispersión intensamente tixotropizada, pero procesable después de la agitación.

5

Rendimiento: 604 g

Viscosidad: 272 mPas (30 1/s)

10 Contenido (HPLC): 1,5 % de IPBC / 7,7 % de TBZ

Después de 2 meses de almacenamiento a 40 °C no se puede observar ninguna sedimentación.

Ejemplo 11

15

Se disuelven 0,75 g de Luvotix® R (Lehmann & Voss, Hamburgo; aceite de ricino hidrogenado n.º de CAS 8001-78-3), 0,75 g de Tinuvin 292, 11,25 g de ESBO y 11,25 g de IPBC en 669,8 g de Mesamoll®, se incluyen 56,25 g de tiabendazol (TBZ) en el disolvedor y se continua agitando durante 45 min a 4000 rpm. La dispersión previa líquida se muele entonces dos veces a través de un molino de bolas (molino DYNO Multi Lab). Se obtiene una dispersión intensamente tixotropizada, pero procesable después de la agitación.

20

Rendimiento: 618 g

Viscosidad: 275 mPas (30 1/s)

25

Contenido (HPLC): 1,5 % de IPBC / 7,7 % de TBZ

Después de 2 meses de almacenamiento a 40 °C no se puede observar ninguna sedimentación.

Ejemplo 12

30

Se disuelven 0,75 g de Luvotix® R (Lehmann & Voss, Hamburgo; aceite de ricino hidrogenado n.º de CAS 8001-78-3), 0,75 g de Tinuvin 384-2, 11,25 g de ESBO y 11,25 g de IPBC en 669,8 g de Mesamoll®, se incluyen 56,25 g de tiabendazol (TBZ) en el disolvedor y se continua agitando durante 45 min a 4000 rpm. La dispersión previa líquida se muele entonces dos veces a través de un molino de bolas (molino DYNO Multi Lab). Se obtiene una dispersión intensamente tixotropizada, pero procesable después de la agitación.

35

Rendimiento: 615 g

40

Viscosidad: 270 mPas (30 1/s)

Contenido (HPLC): 1,5 % de IPBC / 7,5 % de TBZ

Después de 2 meses de almacenamiento a 40 °C se puede observar sedimentación < 2 % (sobrenadante claro en relación con la altura de carga total).

45

Ejemplo 13

50

Se disponen 479,9 g de Mesamol y se disuelve con agitación Luvotix® R. Después se añaden 60 g de propiconazol (aceite viscoso) y se incluyen en el disolvedor a 4000 rpm. Después se aportan 60 g de tiabendazol y se dispersan durante 20 min a 4000 rpm y entonces se agitan otros 60 min a 3000 rpm. La dispersión previa líquida se muele entonces dos veces a través de un molino de bolas (molino DYNO Multi Lab). Se obtiene una dispersión tixotropizada. Contenidos de principio activo:

55

Rendimiento: 458,6 g

Viscosidad: 462,8 mPas (30 1/s)

Contenido (HPLC): 9,8 % de propiconazol / 9,9 % de tiabendazol

60

Después de 2 meses de almacenamiento a 40 °C se puede observar sedimentación < 2 % (sobrenadante claro en relación con la altura de carga total).

Ejemplo 14

65

Se disponen 50 g de propiconazol, se introducen mediante agitación en el Dispermat 96,5 g de DINP y después se

añaden 0,5 g de Luvotix® R, 50 g de tiabendazol y 300 g de DINP adicional y se agita adicionalmente durante 45 min a 4000 rpm en el disolventor.

5 La dispersión previa líquida se muele entonces dos veces a través de un molino de bolas (molino DYNO Multi Lab). Se obtiene una dispersión muy fluida, ligeramente tixotrópica.

Viscosidad: 323 mPas (30 1/s)

Contenido (HPLC): 9,9 % de tiabendazol / 10,0 % de propiconazol

10 Después de 2 meses de almacenamiento a 4 0 °C se puede observar sedimentación < 2 % (sobrenadante claro en relación con la altura de carga total).

15 **Ejemplo 15**

Dispersión 1

Se disuelven 0,6 g de Luvotix® R en 46,3 g de Mesamoll®, se añaden 153,1 g de tebuconazol, otros 400 g de Mesamoll® y se incluyen en el disolventor. Se continúa agitando durante 45 min a 4000 rpm.

20 La dispersión previa líquida se pasa entonces dos veces a través de un molino de bolas (molino DYNO Multi Lab).

Se obtienen 443 g de una dispersión blanca.

25 Viscosidad: 2277 mPas/30,1s

Contenido (HPLC): 25,2 % de tebuconazol

Dispersión 2

30 Se disuelven 0,6 g de Luvotix® R en 79,4 g de Mesamoll®, se añaden 120 g de tiabendazol, otros 400 g de Mesamoll® y se incluyen en el disolventor. Se continúa agitando durante 45 min a 4000 rpm.

35 La dispersión previa líquida se muele entonces dos veces a través de un molino de bolas (molino DYNO Multi Lab).

Se obtienen 414 g de una dispersión blanca intensamente tixotrópica.

Viscosidad: 1533 mPas/30,1s

40 Contenido (HPLC): 20 % de tiabendazol

25 g de Dispersión 1, 6,25 g de Mesamoll® y 31,25 g de Dispersión 2 se mezclan y se homogenizan mediante agitación.

45 Contenido (HPLC): 9,9 % de tiabendazol / 10,0 % de tebuconazol

Después de 6 meses de almacenamiento a temperatura ambiente no se observa ninguna sedimentación.

50 **Ejemplo 16**

Dispersión 1

Se disuelven 0,6 g de Luvotix® R en 69,4 g de DINP, se añaden 180 g de tiabendazol, otros 350 g de DINP y se incluyen en el disolventor. Se continúa agitando durante 45 min a 4000 rpm.

55 La dispersión previa líquida se pasa entonces dos veces a través de un molino de bolas (molino DYNO Multi Lab).

Se obtienen 438,2 g de una dispersión blanca intensamente tixotrópica.

60 Viscosidad: 3538 mPas/30,1s

Contenido (HPLC): 29,8 % de TBZ

Dispersión 2

65 Se disuelven 0,6 g de Luvotix® R en 114,8 g de DNIP, se añaden 183, 67 g de tebuconazol, otros 300 g de DINP y

se incluyen en el disolvedor. Se continúa agitando durante 45 min a 4000 rpm.

La dispersión previa líquida se pasa entonces dos veces a través de un molino de bolas (molino DYNO Multi Lab).

5 Se obtienen 439 g de una dispersión líquida blanca.

Viscosidad: 2017 mPas/30,1s

Contenido (HPLC): 30,1 % de tebuconazol

10

30 g de Dispersión 1 y 30 g de Dispersión 2 se mezclan y se homogenizan mediante agitación.

Contenido (HPLC): 15,1 % de tiabendazol / 14,7 % de tebuconazol

15 Después de 6 meses de almacenamiento a temperatura ambiente no se observa ninguna sedimentación.

Ejemplo 17

20 Se agitan 0,6 g de Luvotix® R con 100 g de Mesamoll®, se añaden 100 g de tiabendazol y 20 g de fludioxonilo así como otros 379,4 g de Mesamoll® y se incluyen en el disolvedor. Se agita durante otros 45 min a 4000 rpm. La dispersión previa líquida se muele entonces dos veces a través de un molino de bolas (molino DYNO Multi Lab). Se obtienen 455 g de una dispersión ligeramente tixotrópica líquida.

Viscosidad: 1103 mPas (30 1/s)

25

Contenido (HPLC): 16,6 % de tiabendazol, 3,3 % de fludioxonilo

Después de 6 meses de almacenamiento a temperatura ambiente no se observa ninguna sedimentación.

Ejemplo 18

30 Se agitan 0,6 g de Luvotix® R con 100 g de DNIP, se añaden 125 g de tiabendazol y 25 g de fludioxonilo así como otros 349,4 g de DINP y se incluyen en el disolvedor. Se agita durante otros 45 min a 4000 rpm. La dispersión previa líquida se muele entonces dos veces a través de un molino de bolas (molino DYNO Multi Lab). Se obtienen 446,8 g de una dispersión ligeramente tixotrópica líquida.

35

Viscosidad: 769 mPas (30, 1/s)

Contenido (HPLC): 20,9 % de tiabendazol, 4,1 % de fludioxonilo

40

Después de 6 meses de almacenamiento a temperatura ambiente no se observa ninguna sedimentación.

Ejemplo 19

45 Se agitan inicialmente 0,6 g de Luvotix® R en 100 g de Mesamoll®, se añaden 90 g de tiabendazol y 30 g de fludioxonilo así como otros 379,4 g de Mesamoll® y se incluyen en el disolvedor. Se agita durante otros 45 min a 4000 rpm. La dispersión previa líquida se muele entonces dos veces a través de un molino de bolas (molino DYNO Multi Lab). Se obtienen 447 g de una dispersión ligeramente tixotrópica líquida.

50

Viscosidad: 992 mPas (30, 1/s)

Contenido (HPLC): 15,1 % de tiabendazol, 4,9 % de fludioxonilo

Después de 6 meses de almacenamiento a temperatura ambiente no se observa ninguna sedimentación.

55

Ejemplo 20

60 Se agitan 0,6 g de Luvotix® R con 100 g de DNIP, se añaden 112,5 g de tiabendazol y 37,5 g de fludioxonilo así como otros 349,4 g de DINP y se incluyen en el disolvedor. Se agita durante otros 45 min a 4000 rpm. La dispersión previa líquida se muele entonces dos veces a través de un molino de bolas (molino DYNO Multi Lab). Se obtienen 449 g de una dispersión ligeramente tixotrópica líquida.

Viscosidad: 751 mPas (30, 1/s)

65

Contenido (HPLC): 18,8 % de tiabendazol, 6,2 % de fludioxonilo

Después de 6 meses de almacenamiento a temperatura ambiente no se observa ninguna sedimentación.

Ejemplo 21 (inclusión de las dispersiones en PVC)

- 5 100 partes de Vinnolit S 4170
- 3,0 partes de Irgastab CZ 11
- 4,0 partes de ESBO (aceite de soja epoxidado)
- 10 54 partes de DINP (ftalato de diisononilo)
- X partes de la dispersión de acuerdo con la invención (véase la Tabla 3)
- 15 se mezclan de forma intensa entre sí en un recipiente de plástico y a continuación se homogenizan a través de una calandria caliente a 180 °C. De las hojas refrigeradas obtenidas se preparan a continuación probetas de 200 x 200 x 2 mm.

Tabla 3 (fabricante de las probetas de PVC)

n.º de ejemplo	Dispersión empleada de ejemplo n.º	Partes en la formulación de PVC (véase anteriormente)	Contenido de principio activo total en ppm
21-1	ninguna	0	0
21-2	1	0,81	1000
21-3	1	0,60	750
21-4	2	0,81	1000
21-5	2	0,60	750
21-6	13	1,64	2000
21-7	13	1,21	1500
21-8	13	0,81	1000
21-9	14	1,61	2000
21-10	14	1,21	1500
21-11	14	0,81	1000
21-12	15	1,61	2000
21-13	15	1,21	1500
21-14	15	0,81	1000
21-15	16	1,61	2000
21-16	16	1,07	1500
21-17	16	0,54	1000
21-18	7	1,43	2000
21-19	7	1,07	1500
21-20	7	0,72	1000
21-21	17	0,81	1000
21-22	17	1,21	1500
21-23	17	1,61	2000
21-24	18	0,64	1000
21-25	18	0,97	1500
21-26	18	1,29	2000
21-27	19	0,81	1000
21-28	19	1,21	1500
21-29	19	1,61	2000
21-30	20	0,64	1000
21-31	20	0,97	1500
21-32	20	1,29	2000
21-45	6	0,58	1000
21-46	6	0,86	1500
21-47	6	1,15	2000
21-48	5	0,48	1000
21-49	5	0,73	1500
21-50	5	0,97	2000

Ejemplo 23 (resistencia a moho de las muestras de PVC)

Las muestras se comprobaron siguiendo la norma ISO 846 en relación con su eficacia biológica.

Las muestras de PVC del Ejemplo 26 se cortan respectivamente en trozos de 2 x 2 cm, una probeta se envejece durante 120 h en agua corriente, la otra se pone en la comprobación sin tratamiento previo.

5 Las probetas se colocan sobre un agar de malta (en placas de Petri) que está contaminado con una suspensión de esporas mixta de *Penicillium funiculosum* (ATCC 36839), *Chaetomium globosum* (ATCC 6205), *Trichoderma longibrachiatum* (ATCC 9645), *Paecilomyces variotii* (ATCC 18502) y *Aspergillus niger* (ATCC 6275) y se incuban durante dos semanas a 26 °C y una humedad relativa del aire del 80 %.

10 A continuación se examina el crecimiento de hongos sobre las placas de agar bajo un microscopio estereoscópico y se valora de acuerdo con el siguiente esquema:

Tabla 4 (esquema de valoración)

Valoración	Descripción
0	Resistencia a moho insuficiente Muestra cubierta > 10 %
1	Resistencia a moho moderada Muestra está cubierta como máximo hasta el 10 %
2	Buena resistencia a moho Muestra no cubierta o solo en el borde, ningún halo de inhibición alrededor de la probeta
3	Resistencia a moho muy buena Muestra no cubierta, se puede observar un halo de inhibición alrededor de la probeta

Para las muestras comprobadas se obtuvieron las siguientes valoraciones:

15

Tabla 5 (valoración biológica de la resistencia a moho)

Muestra del ejemplo n.º	Valoración sin riego	Valoración después de riego (120 h)	Contenido de principio activo total en ppm
21-1 (muestra cero)	0	0	0
21-2 (comparación 1)	0	0	1000
21-3 (comparación 1)	0	0	750
21-4 (comparación 2)	1-2	0-1	1000
21-9	2	2	2000
21-10	2	2	1500
21-11	2	2	1000
21-17	2	2	1000
22-20	3	3	1000
21-24	2	2	1000
21-25	2	2	1500
21-26	2	2	2000
21-30	2	2	1000
21-31	2	2	1500
21-32	2	2	2000
21-48	2	2	1000
21-49	2	2	1500
21-50	2	2	2000

REIVINDICACIONES

1. Composición que contiene tiabendazol, sus sales o sus compuestos de adición de ácido, al menos un plastificante y al menos un agente tixotrópico que contiene derivado de aceite de ricino.
- 5 2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** como derivados de aceite de ricino se utilizan mono-, di- o triglicéridos del ácido (12*R*)-*cis*-12-hidroxi-octadec-9-enoico, del ácido (9*Z*,12*R*)-12-hidroxi-octadec-9-enoico o del ácido 12-hidroxi-octadecanoico, ésteres o amidas del ácido ricinoleico o sus sales, aceite de ricino hidrogenado, aceite de ricino sulfatado (CAS 8002-33-3), aceite de ricino derivatizado con poliamidas o amidas de ácido graso, aceite de ricino modificado de manera inorgánica o aceite de ricino modificado con silicato.
- 10 3. Composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada por que** como agente tixotrópico se utiliza aceite de ricino hidrogenado o sulfatado (CAS 8002-33-3).
- 15 4. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** la composición contiene adicionalmente al menos un fungicida que contiene yodo y al menos un epóxido.
5. Composición de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizada por que** el fungicida que contiene yodo es carbamato de 3-yodo-2-propinil-propilo, carbamato de 3-yodo-2-propinil-butilo (IPBC), carbamato de 3-yodo-2-propinil-*m*-clorofenilo, carbamato de 3-yodo-2-propinil-fenilo, dicarbamato de di-(3-yodo-2-propinil)hexilo, carbamato de 3-yodo-2-propiniloxietanol-etilo, carbamato de 3-yodo-2-propinil-oxietanol-fenilo, carbamato de 3-yodo-2-propinil-tioxi-tioetilo, éster de ácido 3-yodo-2-propinil-carbámico (IPC), carbamato de 3-bromo-2,3-diyodo-2-propeniletilo, carbamato de 3-yodo-2-propinil-*n*-hexilo, carbamato de 3-yodo-2-propinil-ciclohexilo o diyodometil-*p*-tolilsulfona.
- 20 6. Composición de acuerdo con las reivindicaciones 4 o 5, **caracterizada por que** el epóxido se selecciona del grupo de epoxidados de aceite de linaza, epoxidados de aceite de Vernonia, epoxidados de aceite de girasol y epoxidados de aceite de soja.
- 25 7. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 4 a 6, **caracterizada por que** se utilizan estabilizadores adicionales seleccionados del grupo de las aminas y los fenoles con impedimento estérico, ésteres del ácido β -(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxifenil)-propiónico con alcoholes mono- o polihidroxilados, ésteres del ácido β -(5-*tert*-butil-4-hidroxil-3-metilfenil)-propiónico con alcoholes mono- o polihidroxilados, fosfitos, fosfonatos, absorbedores UV, arilaminas secundarias, lactonas, benzofuranonas, tioéteres y tioésteres.
- 30 8. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada por que** la composición contiene al menos un fungicida adicional seleccionado del grupo de azaconazol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, diniconazol, difenconazol, hexaconazol, metaconazol, penconazol, propiconazol, tebuconazol, azoxistrobina, fludioxonilo, diclofluanida, toliifluanida, fluorofolpet, metfuroxam, carboxina, fempiclonilo, butenafina, imazalilo, *N*-octilisotiazolin-3-ona, dicloro-*N*-octilisotiazolinona, mercaptobenzotiazol, tiocianatometil-tiobenzotiazol, *N*-butil-benzisotiazolinona, 1-hidroxi-2-piridintiona (y sus sales de Cu, Na, Fe, Mn, Zn), tetracloro-4-metilsulfonilpiridina, carbamato de 3-yodo-2-propinil-*n*-butilo, diyodometil-*p*-tolilsulfona, betoxazina, 2,4,5,6-tetracloroisoftalodinitrilo y carbendazima.
- 35 9. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada por que** la composición contiene al menos el 2 - 70 % en peso de tiabendazol, el 20 - 97 % en peso de al menos un plastificante y el 0,05 - 10 % en peso de al menos un agente tixotrópico que contiene derivado de aceite de ricino.
- 45 10. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** como plastificante se utiliza al menos un glicérido de ácido graso epoxidado, éster de ácido graso epoxidado o ácido graso epoxidado o una mezcla de estos compuestos.
- 50 11. Producto polimérico que contiene al menos un polímero termoplástico y una composición de acuerdo con la reivindicación 1.
- 55 12. Producto polimérico de acuerdo con la reivindicación 11 que contiene poli(cloruro de vinilo) como polímero termoplástico.
- 60 13. Procedimiento para la preparación del producto polimérico de acuerdo con las reivindicaciones 11 o 12, **caracterizado por que** las composiciones de acuerdo con la reivindicación 1 se mezclan con el polímero termoplástico y se incorporan al mismo.
14. Uso de la composición de acuerdo con la reivindicación 1 para la producción de productos poliméricos a base de polímeros termoplásticos protegidos contra el ataque y la destrucción por microorganismos.