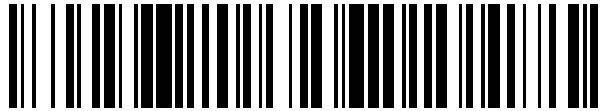


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 570 529**

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 13712767 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016 EP 2831160**

54 Título: **Composiciones estables de tiabendazol y fungicidas que contienen yodo**

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:

18.05.2016

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 2 570 529 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones estables de tiabendazol y fungicidas que contienen yodo

5 La presente invención se refiere a composiciones estables para el acabado fungicida de polímeros termoplásticos, en particular PVC, que contienen tiabendazol, al menos un fungicida que contiene yodo y al menos un epóxido y eventualmente otros principios activos fungicidas, así como a procedimientos para la preparación de estas formulaciones y a sus usos para la protección de polímeros termoplásticos contra la infestación y la destrucción mediante microorganismos. Además se refiere la invención a masas de PVC resistentes al moho, que se dotaron de una composición inventiva.

Desde la introducción de los primeros polímeros sintéticos en el siglo XIX desempeña un gran papel también la infestación y la degradación de polímeros mediante microorganismos, tal como por ejemplo hongos. La tendencia a ser atacados y eventualmente destrozados por microorganismos depende mucho de la estructura de los polímeros y de los aditivos usados. El poli(cloruro de vinilo) flexible, que se usa por ejemplo para láminas para piscinas, estanques y receptáculos, materiales textiles, cortinas de ducha, aislamientos de suelo, revestimientos de suelo y cubiertas de suelo, fundas de asiento, juntas flexibles para frigoríficos y lavadoras, aislamientos para la construcción de tejados etc., es debido a su alta proporción de plastificantes y otros aditivos especialmente sensible frente a la infestación mediante microorganismos. Para la protección frente a microorganismos se dota PVC blando, por tanto, de agentes antimicrobianos. Actualmente todavía una gran parte se dota de la 10'-oxibisfenoxiarsina (OBPA) toxicológicamente muy preocupante. Como alternativas se usan de manera creciente 2-n-octil-4-isotiazolin-3-onas (OIT) o 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-onas (DCOIT), que sin embargo las dos tienen igualmente problemas debido a sus propiedades fuertemente sensibilizadoras. (W. Paulus, Directory of microbicides for the protection of materials; Springer 2005, pág. 325 - 345; ISBN 1-4020-2817-2).

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

30 Se ha descrito ya en una pluralidad de solicitudes de patente y publicaciones el uso de tiabendazol, así como composiciones de tiabendazol con otros fungicidas para el acabado antifúngico de PVC blando.

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

35 El documento JP 02225548 reivindica derivados de tiazolilo, como también tiabendazol para el acabado contra moho de polímeros de cloruro de vinilo.

40 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 la infestación por moho.

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

45 El documento DE 10146189 reivindica composiciones de PVC libres de moho para juntas de puertas de frigoríficos que contienen como componente fungicida carbendazima, tiabendazol, tebuconazoles o zincpiritiona.

50 Como aditivo adicional se ofrecen fungicidas que contienen yodo para complementar el espectro de acción del tiabendazol.

Las mezclas de polvo de tiabendazol y fungicidas que contienen yodo, en particular en combinación con butilcarbamato de yodopropargilo se ofrecen ya como mezclas fungicidas para plásticos, sin embargo son desventajosas por motivos toxicológicos y técnicos de seguridad durante la manipulación.

55 Las mezclas de tiabendazol y plastificantes representan con frecuencia suspensiones o dispersiones, dado que tiabendazol no es soluble o sólo poco soluble en los plastificantes habituales. En estas suspensiones tiende el tiabendazol a la aglomeración y sedimentación. Por tanto ya no pueden incorporarse las correspondientes composiciones de manera uniforme en un polímero sin gasto técnico adicional.

60 Además, las mezclas de tiabendazol y fungicidas que contienen yodo en plastificantes tienden a degradaciones, dado que en particular no son estables las dispersiones o suspensiones de tiabendazol y fungicidas que contienen yodo, especialmente a temperaturas más altas. Los fungicidas que contienen yodo se degradan químicamente entonces ya tras breve tiempo.

65 Por el estado de la técnica se conocen procedimientos para impedir la degradación de compuestos de yodopropargilo en tintas que contienen resina alquídica, a base de disolventes, que contienen metales de transición

y así estabilizarlos. Según esto es la presencia de metales de transición causal para la degradación de los compuestos de yodopropargilo. Así se conoce por ejemplo la adición de reactivos de quelación (documento WO 98/22543 A), epóxidos orgánicos (documento WO 00/16628 A), 2-(2-hidroxifenil)-benzotriazoles (documento WO 2007/028527 A) o compuestos azólicos (documento WO 2007/101549 A).

Además se conocen procedimientos para reducir, mediante epóxidos (documentos US 4.276.211, US 4.297.258), eventualmente en unión con absorbedores UV (documento WO 99/29176 A) o derivados de benciliden-alcanfor (documento US 6.472.424), compuestos de tetraalquilpiperidina y/o absorbedores UV (documento EP 0 083 308 A), la decoloración fotoinducida de compuestos de yodoprogargilo en pinturas a base de agua.

La degradación de los fungicidas que contienen yodo en presencia de tiabendazol en dispersiones puede diferenciarse de la degradación inducida mediante metales de transición o luz. En presencia de tiabendazol es responsable el principio activo tiabendazol causalmente de la degradación de los fungicidas que contienen yodo.

Por consiguiente, un objetivo de la presente invención consistía en preparar una formulación estable frente a la sedimentación y al almacenamiento de tiabendazol y fungicidas que contienen yodo en plastificantes.

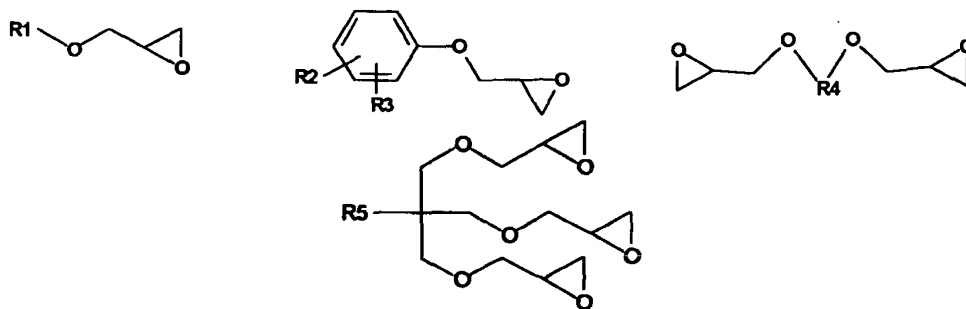
Este objetivo se soluciona ventajosamente mediante una composición de tiabendazol, sus sales o compuestos de adición de ácido, al menos un fungicida que contiene yodo y al menos un epóxido.

Por tanto son objeto de la invención composiciones que contienen tiabendazol, sus sales o compuestos de adición de ácido, al menos un fungicida que contiene yodo y al menos un epóxido.

Las composiciones en el sentido de la invención representan mezclas que pueden encontrarse en distintas formas de estado. Las composiciones de acuerdo con la invención representan preferentemente dispersiones.

En el caso de los epóxidos usados puede tratarse en general de todos los compuestos que contienen uno o varios grupos epóxido en la molécula y por lo demás son compatibles con tiabendazol, los fungicidas que contienen yodo y coadyuvantes y tienen un punto de ebullición por encima de la temperatura de procesamiento del PVC. Los compuestos que contienen uno o varios grupos epóxido en la molécula se designan a continuación como "epóxidos". Los epóxidos que pueden usarse en el contexto de la invención como estabilizadores tienen en general un punto de ebullición mayor de 180 °C y preferentemente un punto de ebullición mayor de 200 °C.

A los epóxidos preferentes que pueden usarse pertenecen los siguientes compuestos:



en los que

R¹ significa alquilo C₁-C₂₀

R² significa H, alquilo, alquilo sustituido,

R³ significa halógeno,

R⁴ significa alquilo C₁-C₂₀ y

R⁵ significa 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 (n.º de registro CAS 1195-92-2), 1-metil-4-(2-metil-2-oxiranil)-7-oxabicyclo[4.1.0]heptano (n.º de registro CAS 96-08-2), 2,2'-[1,4-ciclohexanodilbis(metilenoximetil)]bis-oxirano (n.º CAS 14228-35-5), 2,2'-[(1-metiletiliden)bis(4,1-fenilenoximetil)]bis-oxirano (n.º CAS 1675-54-3), 3-(2-oxiranil)-7-oxabicyclo[4.1.0]heptano (n.º de registro CAS 106-87-6), éster de ácido 7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-ilmetil-7-oxabicyclo[4.1.0]heptano-3-carboxílico (n.º de registro CAS 2386-87-0), éster de ácido 1,6-bis(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-ilmetil)-hexanodioico (n.º de registro CAS 3130-19-6), así como otros epóxidos que se preparan mediante la

epoxidación de enlaces dobles en ácidos grasos insaturados, ésteres de ácidos grasos y glicéridos de ácidos grasos. Como ácidos grasos epoxidados se usan preferentemente los epóxidos de 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)-tetracosa-15-enoico, o de los ácidos grasos diinsaturados, 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 triinsaturados, 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,1E,13E)-octadeca-9,11,13-trienoico, ácido (9E,11E,13E)-octadeca-9,11,13-trienoico o de 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.

De manera especialmente preferente se usan triglicéridos de ácidos grasos epoxidados, cuyos ácidos grasos presentan una longitud de carbono de 17 a 23 átomos de C y al menos un grupo epóxido.

De manera muy especialmente preferente se usan los siguientes epóxidos: 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, en particular aceite de soja epoxidado (n.º CAS 8013-07-8).

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

Como fungicidas que contienen yodo pueden mencionarse por ejemplo N-alquil(C1-C12)-yodotetrazoles, N-aril(C6-C15)-yodotetrazoles, N-arilalquil(C6-C15)-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 registro CAS: 120955-77-3), yodofenos, 3-yodo-2-propinil-2,4,5-triclorofeniléter, 3-yodo-2-propinil-4-clorofenilformal (IPCF), N-yodopropargiloxycarbonil-alanina, éster etílico 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, propil-carbamato de 3-yodo-2-propinilo, butil-carbamato de 3-yodo-2-propinilo (IPBC), m-clorofenil-carbamato de 3-yodo-2-propinilo, fenil-carbamato de 3-yodo-2-propinilo, hexil-dicarbamato de di-(3-yodo-2-propinilo), diyodometil-p-tolilsulfona, oxietanol-etilcarbamato de 3-yodo-2-propinilo, oxietanol-fenil-carbamato de 3-yodo-2-propinilo, tioxo-tioetilcarbamato de 3-yodo-2-propinilo, carbamato de 3-yodo-2-propinilo (IPC), etil-carbamato de 3-bromo-2,3-diyodo-2-propenilo, n-hexilcarbamato de 3-yodo-2-propinilo y ciclohexilcarbamato de 3-yodo-2-propinilo.

Preferentemente se usan como fungicidas que contienen yodo 3-yodo-2-propinil-2,4,5-triclorofeniléter, 3-yodo-2-propinil-4-clorofenilformal (IPCF), N-yodopropargiloxycarbonil-alanina, éster etílico 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, propil-carbamato de 3-yodo-2-propinilo, butil-carbamato de 3-yodo-2-propinilo (IPBC), m-clorofenilcarbamato de 3-yodo-2-propinilo, fenil-carbamato de 3-yodo-2-propinilo, hexil-dicarbamato de di-(3-yodo-2-propinilo), diyodometil-p-tolilsulfona, oxietanol-etilcarbamato de 3-yodo-2-propinilo, oxietanol-fenil-carbamato de 3-yodo-2-propinilo, tioxo-tioetilcarbamato de 3-yodo-2-propinilo, carbamato de 3-yodo-2-propinilo (IPC), etilcarbamato de 3-bromo-2,3-diyodo-2-propenilo, n-hexilcarbamato de 3-yodo-2-propinilo y ciclohexil-carbamato de 3-yodo-2-propinilo.

Los fungicidas que contienen yodo especialmente preferentes son butil-carbamato de 3-yodo-2-propinilo (IPBC) y diyodometil-polisulfona.

Además del tiabendazol y el fungicida que contiene yodo pueden contener las composiciones eventualmente también aún uno o varios principios activos fungicidas. Mediante esto puede elevarse otra vez la resistencia al moho en el PVC. Con frecuencia se observa en este caso también efectos adicionalmente sinérgicos.

En general pueden usarse todos los fungicidas con respecto a esto, que tienen una acción frente a moho. También en este caso pueden usarse composiciones para mejorar adicionalmente la acción.

Preferentemente en el caso de los fungicidas se trata de

triazoles tales como:

azaconazol, azociclotina, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, difenoconazol, diniconazol, epoxiconazol, etaconazol, fenbuconazol, fenclorazol, fenetanilo, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, furconazol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, isozofos, miclobutanilo, metconazol, paclobutrazol, penconazol, propioconazol, protioconazol, simeconazol, (±)-cis-1-(4-clorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-cicloheptanol, 2-(1-terc-butyl)-1-(2-clorofenil)-3-(1,2,4-triazol-1-il)-propan-2-ol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefona, triadimenol, triapentanol, triflumizol, triticonazol, uniconazol así como sus sales metálicas y

aductos de ácido;

imidazoles tales como:

5 clotrimazol, bifonazol, climbazol, econazol, fenapamilo, imazalilo, isoconazol, ketoconazol, lombazol, miconazol, pefurazoato, procloraz, triflumizol, tiazolcar, 1-imidazolil-1-(4'-clorofenoxi)-3,3-dimetilbutan-2-ona así como sus sales metálicas y aductos de ácido;

piridinas y pirimidinas tales como:

10 ancimidol, butiobato, fenarimol, mepanipirina, nuarimol, piroxifur, triamirol;

inhibidores de la succinato-deshidrogenasa tales como:

15 benodanilo, carboxim, carboximsulfóxido, ciclafluramida, fenfuram, flutanilo, furcarbanilo, furmeciclo, mebenilo, mepronilo, metfuroxam, metsulfovax, nicobifeno, pirocarbolido, oxicarboxina, shirlan, seedvax;

derivados de naftaleno tales como:

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

sulfenamidas tales como:

25 diclofluanida, toliifluanida, folpet, fluorfolpet; captan, captofol;

bencimidazoles tales como:

30 carbendazima, benomilo, fuberidazol o sus sales;

derivados de morfolina tales como:

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

benzotiazoles tales como:

35 2-mercaptobenzotiazol;

dióxidos de benzotiofeno tales como:

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

benzamidas tales como:

45 2,6-dicloro-N-(4-trifluorometilbencil)-benzamida, tecloftalam;

compuestos de boro tales como:

50 ácido bórico, éster de ácido bórico, boráx;

isotiazolinonas tales como:

55 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-benzoisotiazolinona;

tiocianatos tales como:

60 tiocianatometilbenzotiazol, bistiocianato de metileno;

compuestos de amonio cuaternario y guanidinas tales como:

65 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-hexadecilpiridinio, tris(albesilato) de iminoctadina;

derivados de yodo:

5 diyodometil-p-tolilsulfona, alcohol 3-yodo-2-propinílico, 4-clorofenil-3-yodopropargilformal, etilcarbamato de 3-bromo-2,3-diyodo-2-propenilo, alcohol 2,3,3-triyodoalílico, alcohol 3-bromo-2,3-diyodo-2-propenílico, n-butilcarbamato de 3-yodo-2-propinilo, n-hexilcarbamato de 3-yodo-2-propinilo, ciclohexilcarbamato de 3-yodo-2-propinilo, fenilcarbamato de 3-yodo-2-propinilo;

fenoles tales como:

10 tribromofenol, tetraclorofenol, 3-metil-4-clorofenol, 3,5-dimetil-4-clorofenol, diclorofeno, 2-bencil-4-clorofenol, triclosán, diclosán, hexaclorofeno, éster metílico del ácido p-hidroxibenzoico, éster etílico del ácido p-hidroxibenzoico, éster propílico del ácido p-hidroxibenzoico, éster butílico del ácido p-hidroxibenzoico, éster octílico del 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 alcalinotérreo;

15 piridinas tales como:

20 1-hidroxi-2-piridintiona (y sus sales de Cu, Na, Fe, Mn, Zn), tetracloro-4-metilsulfonilpiridina, pirimetanol, mepanipirim, dipiritiona, 1-hidroxi-4-metil-6-(2,4,4-trimetilpentil)-2(1H)-piridina;

metoxiacrilatos o similares tales como:

25 azoxistrobina, dimoxistrobina, fluoxastrobina, kresoxim-metilo, metominostrobin, orisastrobina, picoxistrobina, piraclostrobina, trifloxistrobina, 2,4-dihidro-5-metoxi-2-metil-4-[2-[[[1-[3-(trifluorometil)fenil]etilideno]amino]oxi]metil]fenil]-3H-1,2,4-triazol-3-ona (n.º CAS 185336-79-2);

óxidos tales como:

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

ditiocarbamatos tales como:

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

nitrilos tales como:

40 2,4,5,6-tetracloroisofalodinitrilo, ciano-ditioimidocarbamato de disodio;

quinolinas tales como:

8-hidroxiquinolina y sus sales de Cu;

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

De manera muy especialmente preferente se trata en el caso de los fungicidas de azaconazol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, diniconazol, difenconazol, hexaconazol, metaconazol, penconazol, propiconazol, tebuconazol, azoxistrobina, fludioxonilo, diclofluanida, tolilfluanida, fluorfolpet, metfuroxam, carboxina, fencpiclonilo, butenafina, imazalilo, N-octilisotiazolin-3-ona, dicloro-N-octilisotiazolinona, mercaptobenzotiazol, tiocianatometil-tiobenzotiazol, N-butyl-benzoisotiazolinona, 1-hidroxi-2-piridintiona (y sus sales de Cu, Na, Fe, Mn, Zn), tetracloro-4-metilsulfonilpiridina, n-butilcarbamato de 3-yodo-2-propinilo, diyodometil-p-tolilsulfona, betoxazina, 2,4,5,6-tetracloroisofalodinitrilo y carbendazima.

55 Opcionalmente pueden añadirse adicionalmente también algicidas para impedir el crecimiento de algas sobre las superficies de PVC o agentes que impiden mediante su sabor desagradable o amargo por ejemplo que las mareas muerdan piezas de automóviles flexibles / juntas / aislamientos.

60 Los epóxidos que pueden usarse de los ácidos grasos insaturados, ésteres de ácidos grasos y glicéridos de ácidos grasos pueden usarse al mismo tiempo también como plastificantes. Los ésteres de ácidos grasos epoxidados o glicéridos de ácidos grasos epoxidados pueden prepararse según procedimientos conocidos por el experto, tal como por ejemplo mediante esterificación de los ácidos grasos epoxidados con alcoholes monohidroxilados, dihidroxilados o trihidroxilados, tal como en particular glicerina.

65 Como epóxidos se usan de manera especialmente 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. Estos epóxidos sirven entonces también

preferentemente como plastificantes.

De manera muy especialmente preferente se trata en el caso de los epóxidos de epoxidados de aceite de linaza, epoxidados de aceite de vernonia, epoxidados de aceite de girasol y epoxidados de aceite de soja.

Los epóxidos y los fungicidas que contienen yodo se usan en una proporción de 10:1 a 1:10, preferentemente se usan los epóxidos en una proporción de 5:1 a 1:5, de manera especialmente preferente se usan los epóxidos y los fungicidas que contienen yodo en una proporción de 2:1 a 1:2. Como plastificantes se prefieren ftalatos tal 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 adípico o ácido glutárico tal como en particular Ultramoll® IV de Lanxess Deutschland GmbH; ésteres trialquílicos del ácido cítrico o ésteres trialquílicos acetilados del ácido cítrico, tal como en particular citrato de acetiltributilo (ATBC); ésteres del ácido trimelítico, tal como en particular trimelitato de tri(2-etilhexilo), trimelitato de tri(isooctilo), trimelitato de tri(isononilo); plastificantes a base de 1,2-diciclohexilo tales como en particular ésteres noílicos del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico (Hexamoll®, DINCH); ésteres de ácidos alquilsulfónicos del fenol, tales como en particular Mesamoll® de Lanxess Deutschland GmbH (n.º CAS 091082-17-6); monoglicéridos y diglicéridos acetilados; diésteres de ácido benzoico, en particular de dialquilenglicoles, tales como en particular dibenzoato de dipropilenglicol, o benzoato de isononilo; ésteres de trimetilopropano tal como en particular mezclas de benzoato-2-etilhexanoato de trimetilopropano; ésteres dialquílicos del ácido tereftálico, tal como en particular tereftalato de di-2-etilhexilo.

Sin embargo, preferentemente no se usan plastificantes adicionales, sino que se usan glicéridos de ácidos grasos epoxidados, ésteres de ácidos grasos epoxidados o ácidos grasos epoxidados, que como epóxidos estabilizan la composición de TBZ y IPBC y además adoptan la función del plastificante.

Los plastificantes pueden usarse según esto o bien como componente individual o sin embargo pueden estar constituidos también por composiciones de varios plastificantes.

Además pueden añadirse otros coadyuvantes tales como por ejemplo agentes tixotrópicos y estabilizadores de la mezcla. Como agente tixotrópico puede tratarse en general de todas las sustancias que pueden estabilizar dispersiones de tiabendazol y eventualmente otros fungicidas en plastificantes y por consiguiente que pueden proteger de una sedimentación a los principios activos.

Preferentemente, en el caso de los agentes tixotrópicos se trata de agentes tixotrópicos inorgánicos tales como silicatos estratificados modificados, ácidos silícicos pirogénicos o ácidos silícicos de precipitación o de agentes tixotrópicos orgánicos, tales como derivados de aceite de ricino o de mono-, di- o triglicéridos de derivados de ácido ricinoleico, en particular mono-, di- o triglicéridos de ácido (12R)-cis-12-hidroxiotadec-9-enoico, ácido (9Z,12R)-12-hidroxiotadec-9-enoico o ácido 12-hidroxiotadecanoico, ésteres o amidas del ácido ricinoleico o sus sales, poliamidas o amidas de ácido graso modificadas, ceras de poliamida modificadas, tales como en particular Luvotix® HP de la empresa Lehmann & Voss, Hamburgo, Alemania, poliolefinas de acción tixotrópica, tales como en particular Luvotix® P25x de la empresa Lehmann & Voss, Hamburgo, Alemania, derivados de urea o resinas alquídicas especialmente modificadas o composiciones de las mismas.

De manera especialmente preferente, en el caso de los agentes tixotrópicos se trata de derivados de aceite de ricino, tales como por ejemplo aceite de ricino hidrogenado, aceites de ricino sulfatado (CAS 8002-33-3), con poliamidas o amidas de ácido graso de aceite de ricino derivatizado, en particular Luvotix® HT de la empresa Lehmann & Voss, Hamburgo, Alemania, aceite de ricino modificado de manera inorgánica, 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 de acción tixotrópica tales como en particular Luvotix® P25x o Luvotix® P50 de la empresa Lehmann & Voss, Hamburgo, Alemania, resinas alquídicas de acción tixotrópica 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-hidroxiotadec-9-enoico, ácido (9Z,12R)-12-hidroxiotadec-9-enoico o ácido 12-hidroxiotadecanoico, 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-hidroxiotadecanoico) sus ésteres o sus amidas así como sus sales pueden usarse con las composiciones para la protección de polímeros termoplásticos, que contienen eventualmente otros ácidos grasos saturados, insaturados, ramificados o no ramificados. Preferentemente se usan los triglicéridos de los derivados de ácido ricinoleico, del ácido ricinoleico o del ácido ricinoleico hidrogenado (ácido 12-hidroxiotadecanoico), sus ésteres o sus amidas así como sus sales con las composiciones para la protección de polímeros termoplásticos.

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

Alemania.

Pueden usarse también otros agentes tixotrópicos o composiciones de agentes tixotrópicos. Los agentes tixotrópicos que pueden usarse en general pueden obtenerse comercialmente y se usan normalmente también para pinturas a base de disolventes contra una deposición de los pigmentos. Para mejorar aún 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 introducción en el PVC y de las preparaciones de PVC preparadas a partir de las mismas, pueden usarse estabilizadores.

En el caso de los estabilizadores que pueden usarse eventualmente puede tratarse de antioxidantes, agentes captadores de radicales o absorbedores UV. Eventualmente pueden usarse una o varias de estas sustancias.

A modo de ejemplo se mencionan como estabilizadores:

fenoles estéricamente impedidos, tales como

2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 2-terc-butil-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-ciclopentil-4-metilfenol, 2-(α -metil-ciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-octadecil-4-metilfenol o 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol, fosfonatos de dietil-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencilo), 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-di-terc-amil-hidroquinona, 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol, 2,2'-tio-bis-(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-tio-bis-(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'-metilen-bis-(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-hidroxi-bencil)-2,4,6-trimetilbenceno, éster isooctílico del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil-mercaptoacético, isocianurato de 1,3,5-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencilo), isocianurato de 1,3,5-tris-(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencilo), isocianurato de 1,3,5-tris[(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil)propioniloxietil], éster dioctadecílico del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil-fosfónico, sal de calcio del éster monoetilico del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil-fosfónico, N,N'-di-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil)propionil-hexametilendiamina, N,N'-di-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil)propionil-trimetilendiamina, N,N'-di-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil)propionil-hidrazina, 3,9-bis[1,1-dimetil-2-[(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxietil]-2,4,8,10-tetraoxaespиро[5.5]undecano, éster de etilenglicol del 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-octiltil)-6-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencilamino)-s-triazinas, N-(4-hidroxi-bencil)octadecanoamidas, 3',5'-di-terc-butil-4'-hidroxibenzoatos de 2,4-di-terc-butilfenil, (ácido benzoico, éster 3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxi-hexadecílico), benzoatos de 3-hidroxi-bencilo, monoacrilatos de 2,2'-metilen-bis(6-terc-butil-4-metilfenol), éster 2-(1,1-dimetiletil)-6-[1-[3-(1,1-dimetilpropil)-2-hidroxi-bencil]etil]-4-(1,1-dimetilpropil)fenílico,

ésteres del ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil)propiónico con alcoholes monohidroxilados o polihidroxilados tales como en particular con metanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, isocianurato de tris-hidroxi-etilo o diamida del ácido di-hidroxi-etil-oxálico,

ésteres del ácido β -(5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico con alcoholes monohidroxilados o polihidroxilados, tales como en particular con metanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, isocianurato de tris-hidroxi-etilo o diamida del ácido di-hidroxi-etil-oxálico.

Aminas impedidas tales como,

2-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil)-2-butil-malonato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), decanodioato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), 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-triazin-2,4-diil]((2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino)hexametilen((2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino)] (n.º CAS 71878-19-8), 1,5,8,12-tetrakis[4,6-bis(N-butil-N-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilamino)-1,3,5-triazin-2-il]-1,5,8,12-tetraazadodecano (n.º CAS 106990-43-6), decanodioato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), 2-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil)-2-butil-malonato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), ácido decanodioico, éster bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)ico, productos de reacción con hidroperóxidos de terc-Bu y octano (n.º CAS 129757-67-1), Chimasorb 2020 (n.º CAS 192268-64-7), poli[[6-morfolino-1,3,5-triazina-2,4-diil]((2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino)-1,6-hexanodil]((2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino)], poli[[6-(4-morfolinil)-1,3,5-triazina-2,4-diil]((1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)imino)-1,6-hexanodil]((1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)imino)] (9CI), 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-dionas, 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-il)pirrolidin-2,5-diona, 4-octadecanoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, poli[[6-(ciclohexilamino)-1,3,5-triazina-2,4-diil]((2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino)-1,6-hexanodil]((2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino)], 1H,4H,5H,8H-

2,3a,4a,6,7a,8a-hexaazaciclopenta[def]fluoren-4,8-diona, hexahidro-2,6-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-(n.º CAS 109423-00-9), N,N'-bis(formil)-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,6-hexanodiamina, copolímero de N-(tetrametil-4-piperidinil)maleimida- α -olefina C20-24 (n.º CAS 199237-39-3), 1,2,3,4-butanotetracarboxilato de tetrakis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), 1,2,3,4-butanotetracarboxilato de tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), 1,2,3,4-butanotetracarboxilato de 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidiniltridecilo, (ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico, éster 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil-tridecílico), (2,4,8,10-tetraoxaespiro[5.5]undecano-3,9-dietanol, $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -tetrametilo, polímero con ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico) (n.º 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, éster 2,2,4,4-tetrametil-21-oxo-tetradecílico), (7-oxa-3,20-diazadiespiro[5.1.11.2]heneicosano-21-ona, 2,2,4,4-tetrametil-20-(oxiranilmetil)-), (propanoamida, N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-3-[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)amino]-), (1,3-propanodiamina, N,N'-1,2-etanodilbis-, polímero con 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, productos de reacción con N-butil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinamina) (n.º CAS 136504-96-6), 1,1'-etilenbis(3,3,5,5-tetrametil-2-piperazinona), (piperazinona, 1,1',1"-[1,3,5-triazina-2,4,6-triiltris(ciclohexilimino)-2,1-etanodil]tris[3,3,5,5-tetrametil-], (ácido 7-oxa-3,20-diazadiespiro[5.1.11.2]heneicosano-20-propanoico, éster 2,2,4,4-tetrametil-21-oxo-dodecílico), 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidiloxicarbonil)-2-(4-metoxifenil)eteno, (ácido 2-propenoico, éster 2-metil-metilico, polímero con 2-propenoato de 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo) (n.º 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-piperidiniliden)-) (n.º 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-butil-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-pentametilpiperidin-4-il- β -(3,5-diterc-butil-4-hidroxifenilo), 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 tri-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilico) del ácido trimelítico, 1-acriloil-4-benciloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, éster di-(1,2,2,6,6-pentametil-piperidin-4-ilico) del ácido dibutil-malónico, éster di-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ilico) del ácido butil-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-malónico, éster di-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ilico) del ácido dibencil-malónico, éster di-(1,2,3,6-tetrametil-2,6-dietil-piperidin-4-ilico) del ácido dibencil-malónico, hexano-1',6'-bis-(4-carbamoiloxi-1-n-butil-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-tetrametilpiperidin-4-oxi)silano, fenil-tris-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-oxi)silano, fosfitos de tris-(1-propil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), fosfatos de tris-(1-propil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), fosfonatos de fenil-[bis-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ilo), sebacato de di(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ilo), N,N'-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'-diciclohexil-(2-hidroxi-propileno), N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-p-xililenediamina, 4-(bis-2-hidroxi-etil)-amino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidina, 4-(3-metil-4-hidroxi-5-terc-butil-benzoicadamido)-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-hidroxi-metil-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-tetrametilpiperidin-4-espiro-2'-(1',3'-dioxano)5'-espiro-5"-(1",3"-dioxano)-2"-espiro4"-(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-butil-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-butil-7,7,9,9-tetrametil-1-oxa-4,8-diaza-3-oxiespiro[4.5]decano, sebacato de bis- β -(2,2,6,6-tetra-metilpiperidino)-etilo, éster n-octílico del ácido α -(2,2,6,6-tetrametilpiperidino)-acético, 1,4-bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperidino)-2-buteno, N-hidroxi-metil-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 tales como,

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'-metilenbis(4,6-di-terc-butilfenil)octilo, 4,4'-diilbisfosfonito de tetrakis(2,4-di-terc-butilfenil)[1,1'-bifenilo], fluorofosfito de 2,2'-etilidenbis(4,6-di-terc-butilfenilo), difosfonito de dioctadecil-pentaeritritol, 2-[[2,4,8,10-tetrakis(1,1-dimetiletiletil)dibenzo-[d,f][1,3,2]dioxafosfepin-6-il]oxi]-N,N-bis[2-[[2,4,8,10-tetrakis(1,1-dimetiletiletil)dibenzo-[d,f][1,3,2]dioxafosfepin-6-il]oxi]etil]etanoamina (n.º 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,

aminas, bis(alquil de sebo hidrogenado), oxidado,

arilaminas secundarias tales como,

N-(2-naftil)-N-fenilamina, polímero de 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (n.º CAS: 26780-96-1), N-2-propil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1-naftil)-N-fenilamina, (benzoenammina, N-fenil-, productos de reacción con 2,4,4-trimetilpenteno) (n.º CAS: 68411-46-1), 4-(1-metil-1-feniletíl)-N-[4-(1-metil-1-feniletíl)fenil]anilina.

Lactonas y benzofuranonas tales como,

irganox HP 136 (n.º CAS 181314-48-7)

tioéteres y tioésteres tales como,

3,3-tiodipropionato de diestearilo, 3,3'-tiodipropionato de dilaurilo, tiodipropionato de ditradecilo, disulfuro de di-n-octadecilo.

Absorbedores UV tales como,

(metanona, [metileno(bis(hidroximetoxifenil))]bis[fenil-), (metanona, [1,6-hexanodiilbis[oxi(2-hidroxi-4,1-fenil)]]bis[fenil-), 2-benzoil-5-metoxifenol, 2,4-dihidroxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-metoxi-benzofenona, 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-butyl-2-etoxifenil)-N'-(2-etilfenil)-oxamida, (p-metoxi-benciliden)malonato de dimetilo, 2,2'-(1,4-fenil)bis[3,1-benzoxazin-4-ona], N'-(4-etoxicarbonilfenil)-N-metil-N-fenilformamidina, éster 2-etilhexílico del ácido 4-metoxicinámico, éster isoamílico del ácido 4-metoxicinámico, ácido 2-fenilbencimidazol-5-sulfónico, éster 2-etilhexílico del ácido 2-ciano-3,3-difenilacrílico, salicilato de 2-etilhexilo, 3-(4-metilbenciliden)bornan-2-ona.

Mediante el uso de las composiciones de acuerdo con la invención se protege el PVC frente a la infestación mediante mohos.

Se mencionan por ejemplo mohos de los siguientes géneros:

Alternaria, tal como *Alternaria tenuis*,

Aspergillus, tal como *Aspergillus niger*,

Chaetomium, tal como *Chaetomium globosum*,

Coniophora, tal como *Coniophora puetana*,

Lentinus, tal como *Lentinus tigrinus*,

Penicillium, tal como *Penicillium glaucum*,

Polyporus, tal como *Polyporus versicolor*,

Aureobasidium, tal como *Aureobasidium pullulans*,

Sclerophoma, tal como *Sclerophoma pityophila*,

Trichoderma, tal como *Trichoderma viridae*

Las composiciones de acuerdo con la invención son adecuadas para el acabado de plásticos termoplásticos.

En el caso del material que va a acabarse se trata preferentemente de compuestos de vinilo que contiene 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.

Las composiciones de los compuestos de vinilo que contienen halógeno poliméricos pueden contener también otros plásticos, que actúan por ejemplo como coadyuvantes de procesamiento poliméricos o mejoradores de la resistencia al choque. Estos plásticos adicionales se seleccionan del grupo que está constituido por los homopolímeros y

- 5 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. Pueden mencionarse en particular poli(acrilatos con restos alcohol iguales o distintos del grupo de los alcoholes C₄ a C₈, especialmente del butanol, hexanol, octanol y 2-etilhexanol, poli(metacrilato de metilo),
- 10 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, caucho de acrilonitrilo-butadieno, elastómeros de estireno-butadieno y copolímeros de metacrilato de metilo-estireno-butadieno.
- 15 Las composiciones de acuerdo con la invención son adecuadas sin embargo también para el acabado de otros plásticos termoplásticos, tales como por ejemplo polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli(acrilonitrilo (PAN), poliamidas (PA), poliésteres (PES), poli(acrilatos o composiciones de los mismos.
- 20 Las composiciones de acuerdo con la invención pueden incorporarse según procedimientos conocidos en el PVC, por ejemplo mediante extrusión o calandrado. Según esto pueden mezclarse las composiciones o bien con los coadyuvantes (agentes tixotrópicos, plastificantes, estabilizadores, colorantes y pigmentos, cargas etc.) de la preparación de PVC y entonces pueden incorporarse. Sin embargo es también posible incorporar las composiciones en el PVC ya acabado. Los procedimientos para ello son estado de la técnica y se usan ampliamente en la industria.
- 25 La invención comprende igualmente un procedimiento para la preparación de productos poliméricos compuestos de polímeros termoplásticos, en particular de poli(cloruro de vinilo), al menos un epóxido, tiabendazol y al menos un fungicida que contiene yodo, en el que mediante extrusión, calandrado o preparación de mezclas se incorpora la composición de acuerdo con la invención compuesta de al menos un epóxido, tiabendazol y al menos un fungicida que contiene yodo en el polímero termoplástico, en particular en poli(cloruro de vinilo).
- 30 Por la invención está comprendido igualmente un procedimiento para la preparación de las composiciones de acuerdo con la invención, en el que se mezcla al menos un epóxido, tiabendazol y al menos un fungicida que contiene yodo. El proceso de mezclado puede realizarse mediante agitación o molienda y mediante todos los procedimientos de preparación de mezclas familiares para el experto conocidos por el estado de la técnica. Preferentemente se mezclan las composiciones mediante dispersión. De manera especialmente preferente se mezclan las composiciones mediante dispersión y en otra etapa se muelen mediante aparatos de dispersión. Los correspondientes procedimientos y aparatos, tales como por ejemplo molinos de perlas o aparatos de dispersión de estator-rotor, los conoce el experto a partir del estado de la técnica.
- 35 En general se usa la composición de acuerdo con la invención que contiene tiabendazol, al menos un epóxido y al menos un fungicida que contiene yodo en una cantidad del 0,1 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,2 % al 5,0 % en peso, con respecto al polímero que va a protegerse.
- 40 En general se usa la composición de acuerdo con la invención que contiene tiabendazol, al menos un epóxido y al menos un fungicida que contiene yodo en una cantidad del 0,1 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,2 % al 5,0 % en peso, con respecto al poli(cloruro de vinilo) que va a protegerse.
- 45 Además están comprendidos por la invención productos poliméricos que contienen polímeros termoplásticos, tiabendazol, al menos un epóxido y al menos un fungicida que contiene yodo. En particular está comprendida por la invención una mezcla de poli(cloruro de vinilo), tiabendazol, al menos un epóxido y al menos un fungicida que contiene yodo.
- 50 La mezcla de acuerdo con la invención o el producto polimérico compuesto de al menos un polímero termoplástico, en particular poli(cloruro de vinilo), tiabendazol, al menos un epóxido y al menos un fungicida que contiene yodo se procesa adicionalmente según los procedimientos conocidos. Se usa para la preparación de tuberías, cables, envolturas de filamentos, en el interiorismo, en la construcción de automóviles y muebles, en revestimientos de suelo, artículos médicos, envases para alimentos, juntas, toldos, láminas, láminas de material compuesto, láminas para vidrio de seguridad de material compuesto, en particular para el sector del automóvil y el sector de la
- 55 arquitectura, cuero sintético, juguete, recipientes de envase, láminas de bandas adhesivas, revestimiento, recubrimientos, así como fibras para tejidos.
- 60 La composición de acuerdo con la invención es adecuada especialmente para la preparación de mezclas o productos poliméricos compuestos de poli(cloruro de vinilo), tiabendazol, al menos un epóxido y al menos un fungicida que contiene yodo, dado que las composiciones presentan una alta estabilidad. Dado que se reduce la degradación del fungicida que contiene yodo, las mezclas de acuerdo con la invención presentan igualmente una actividad mejorada.
- 65 Por la invención está comprendido igualmente 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 la infestación o la destrucción mediante microorganismos.

Además permite la invención que mediante el uso de los epóxidos de los ácidos grasos insaturados, ésteres de ácidos grasos y glicéridos de ácidos grasos puede prescindirse del uso adicional de plastificantes eventualmente tóxicos, tales como por ejemplo ftalatos.

- 5 Para la aclaración se menciona que por el contexto de la invención están comprendidas todas las definiciones y parámetros expuestos, mencionados en general o en intervalos de preferencia en combinaciones discrecionales.

Ejemplos

10 **Materiales y abreviaturas**

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

- 15 Mesamoll® = éster de ácido alquilsulfónico del fenol

DINP = ftalato de diisononilo

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

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

- 25 Irgastab® CZ 11 = estabilizador de PVC a base de carboxilato de calcio-zinc

TBZ = tiabendazol

Ejemplo de comparación 1

- 30 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 de comparación 2

- 35 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 amarilla clara con un contenido de OIT del 20 % (HPLC)

Ejemplo 3

- 40 Se disuelven 1,40 g de Luvotix® R (Lehmann & Voss, Hamburgo; aceite de ricino hidrogenado n.º CAS 8001-78-3), 28,13 g de ESBO (aceite de soja epoxidado; n.º CAS 8013-07-8) y 27 g de butilcarbamato de yodopropargilo (IPBC) en 559,13 g de ftalato de diisononilo (DINP), se incorporan 135 g de tiabendazol (TBZ) en el aparato agitador y se agitan posteriormente durante 45 min a 4000 r/min. La dispersión previa líquida se muele entonces dos veces por medio de un molino de bolas (molino DYNO Multi Lab). Se obtiene una dispersión muy tixotrópica, que puede procesarse sin embargo tras agitación.

Rendimiento: 602 g

- 50 Viscosidad: 1000 mPas (30 l/s)

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

Tras almacenamiento de 2 meses a 40 °C no puede observarse ninguna sedimentación.

- 55 **Ejemplo 4** (estabilización de fungicidas que contienen yodo)

Dispersión 1

- 60 Se disuelven 0,6 g de Luvotix® R en 79,4 g de Mesamoll® 1, a este se añaden 120 g de TBZ, otros 400 g de Mesamoll® y se incorporan en el aparato agitador. Se agita posteriormente durante 45 min a 4000 r/min.

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

- 65 Se obtienen 414 g de una dispersión blanca, muy tixotrópica.

Viscosidad: 1533 mPas/30,1 s

Contenido (HPLC): 20 % de TBZ

5 Dispersión madre (ejemplo 4-1)

Se mezclan 50 g de dispersión 1 con 80 g de una solución al 2,5 % de IPBC en Mesamoll®.

Se obtienen 130 g de una dispersión.

10

Contenido (HPLC): 7,69 % de TBZ / 1,54 % de IPBC

15

Para la comprobación de la acción de estabilización de ESBO (aceite de soja epoxidado) se incorporan para ello las cantidades mencionadas a continuación de ESBO y se almacenan las dispersiones obtenidas de manera comparativa a 40 °C:

Tabla 1 (composición de las dispersiones que contienen ESBO)

Ejemplo	Cantidad de dispersión madre [g]	Cantidad de ESBO [g]
4-1	20	-
4-2	20	0,31
4-3	20	0,155
4-4	20	0,10
4-5	20	0,62
4-6	20	1,24

Tabla 2 (almacenamiento de las formulaciones de la tabla 1 a 40 °C)

	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5	4-6
contenido de IPBC (inicio) [%]	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
contenido de IPBC (1 mes a 40 °C) [%]	1,0	1,5	1,5	1,4	1,5	1,4
contenido de IPBC (2 mese a 40 °C) [%]	0,02	1,5	1,5	1,5	1,5	1,4
contenido de TBZ (inicio) [%]	7,6	7,7	7,7	7,8	7,6	7,6
contenido de TBZ (1 mes a 40 °C) [%]	7,9	7,7	7,7	7,7	7,5	7,2
contenido de TBZ (2 meses a 40 °C) [%]	7,6	7,5	7,7	7,5	7,5	7,3

20

La dispersión 4-1 (sin ESBO) muestra ya tras almacenamiento de un mes a 40 °C una fuerte decoloración marrón, mientras que las dispersiones acabadas con ESBO incluso tras almacenamiento de 3 meses a 40 °C se decoloraron de manera amarillenta sólo débilmente.

25 Ejemplo 5 (incorporación de las dispersiones en PVC)

100 partes de Vinnolit S 4170

3,0 partes de Irgastab CZ 11

30

4,0 partes de ESBO (aceite de soja epoxidado)

54 partes de DINP (ftalato de diisononilo)

35

X partes de la dispersión de acuerdo con la invención (véase la tabla 3)

se mezclan intensivamente entre sí en un vaso de plástico y a continuación se homogeneizan por medio de una calandra caliente a 180 °C. A partir de las pieles obtenidas, enfriadas se fabrican a continuación probetas de 200 x 200 x 2 mm.

40

Tabla 3 (fabricación de las probetas de PVC)

N.º de ejemplo	Dispersión usada del n.º de ejemplo	Partes en la formulación de PVC (véase anteriormente)	Contenido total de principio activo en ppm
5-1	ninguna	0	0
5-2	1	0,81	1000
5-3	1	0,60	750

5-4	2	0,81	1000
5-5	2	0,60	750
5-18	3	1,43	2000
5-19	3	1,07	1500
5-20	3	0,72	1000

Ejemplo 6 (resistencia al moho de las muestras de PVC)

Las muestras se sometieron a prueba de acuerdo con la norma ISO 846 en relación a su acción biológica.

5 Las muestras de PVC del ejemplo 26 se cortan en cada caso en piezas de 2 x 2 cm, se envejece una probeta durante 120 h en agua corriente, la otra se proporciona a la prueba sin tratamiento previo.

10 Las probetas se colocan sobre un medio Malzagar (en caja Petri), que está contaminado con una suspensión de esporas mixtas compuesta 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 un 80 % de humedad relativa del aire.

15 A continuación se somete a estudio el crecimiento de hongos sobre las placas de agar bajo un estereomicroscopio y se evalúan de acuerdo con el siguiente esquema:

Tabla 4 (esquema de evaluación)

Evaluación	Descripción
0	resistencia al moho insuficiente, muestra incrustada > 10 %
1	resistencia al moho moderada, la muestra está incrustada hasta como máximo el 10 %
2	buen resistencia al moho, muestra no cubierta o sólo en el borde, ningún halo de inhibición para la probeta
3	muy buen resistencia al moho, muestra no cubierta, puede observarse un halo de inhibición para la probeta

Para las muestras sometidas a prueba se obtuvieron las siguientes valoraciones:

20

Tabla 5 (evaluación biológica de la resistencia al moho)

Muestra del n.º de ejemplo	Evaluación sin riego	Evaluación tras riego (120 h)	Contenido total de principio activo en ppm
5-1 (muestra cero)	0	0	0
5-2 (comparación 1)	0	0	1000
5-4 (comparación 2)	1-2	0-1	1000
5-20	3	3	1000

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición que contiene tiabendazol, sus sales o compuestos de adición de ácido, al menos un fungicida que contiene yodo seleccionado del grupo de butilcarbamato de 3-yodo-2-propinilo (IPBC) y diyodometil-p-tolilsulfona o de mezclas de estos fungicidas y al menos un epóxido seleccionado del grupo de los triglicéridos de ácidos grasos epoxidados, cuyos ácidos grasos presentan una longitud de carbono de 17 a 23 átomos de C y contienen al menos un grupo epóxido.
- 10 2. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada por que** los epóxidos se seleccionan del grupo de 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.
- 15 3. Producto polimérico que contiene un polímero termoplástico y la composición de acuerdo con la reivindicación 1.
- 15 4. Producto polimérico de acuerdo con la reivindicación 3 que contiene al menos un plastificante y al menos un agente tixotrópico.
- 20 5. Producto polimérico de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado por que** como agente tixotrópico se usan triglicéridos de los derivados de ácido ricinoleico, del ácido ricinoleico o del ácido ricinoleico hidrogenado (ácido 12-hidroxioceta-decanoico), sus ésteres o sus amidas así como sus sales.
- 25 6. Producto polimérico según al menos una de las reivindicaciones 3 a 5, **caracterizado por que** el polímero termoplástico es poli(cloruro de vinilo).
- 25 7. Procedimiento para la preparación de los polímeros de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 a 6, **caracterizado por que** las composiciones de acuerdo con la reivindicación 1 se mezclan con el polímero termoplástico y se le incorporan.
- 30 8. Uso de la composición de acuerdo con la reivindicación 1 para la preparación de productos poliméricos, a base de polímeros termoplásticos, protegidos contra la infestación y la destrucción por parte de microorganismos.
- 30 9. Uso de las composiciones de acuerdo con la reivindicación 1 para la protección de poli(cloruro de vinilo) contra la infestación y la destrucción por parte de microorganismos.