

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 742**

51 Int. Cl.:

<b>A01N 25/10</b>	(2006.01)
<b>A01N 43/78</b>	(2006.01)
<b>A01N 47/12</b>	(2006.01)
<b>A01P 3/00</b>	(2006.01)
<b>B27K 3/38</b>	(2006.01)
<b>B27K 3/50</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.04.2008 PCT/EP2008/054661**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.11.2008 WO08132060**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.04.2008 E 08736324 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.02.2017 EP 2144500**

54 Título: **Formulaciones de principio activo que contienen 2-tiazol-4il-1H-benzoimidazol (tiabendazol o TBZ) para la fabricación de WPC**

30 Prioridad:  
**27.04.2007 DE 102007020450**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**29.06.2017**

73 Titular/es:  
**LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)  
Kennedyplatz 1  
50569 Köln, DE**

72 Inventor/es:  
**BÖTTCHER, ANDREAS;  
SPETMANN, PETER;  
KUGLER, MARTIN;  
JAETSCH, THOMAS;  
RENNER, GERD-FRIEDRICH y  
MATYSIAK, ROLF**

74 Agente/Representante:  
**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 620 742 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 de principio activo que contienen 2-tiazol-4il-1H-benzoimidazol (tiabendazol o TBZ) para la fabricación de WPC

5 La presente invención se refiere al uso de mezclas biocidas que contienen tiabendazol (TBZ) y 3-yodo-2-propinil-N-butilcarbamato (IPBC) para la protección de materiales compuestos de materiales que contienen celulosa (en especial madera) y plásticos (los denominados compuestos de madera y plástico, *wood plastic Composites*, WPC) así como a un procedimiento para la producción de WPC, así como al propio WPC con tratamiento biocida. Además se describen composiciones que contienen TBZ, que presentan una parte de borato (medida como B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de menos del 0,1 % en peso, así como correspondientes WPC y su producción.

15 Desde su introducción en el mercado hace algo más de 10 años, los denominados WPC (*wood plastic Composites*) han conseguido considerables cuotas de mercado para el empleo en el ámbito exterior (cubiertas (*deckings*), entablados (*sidings*)) con sustitución parcial de productos clásicos de madera maciza.

20 Una componente de la fuerza impulsora de este desarrollo del mercado es y fue seguramente la suposición de que los WPC son resistentes al ataque por hongos a causa de su parte de plástico. Sin embargo, ya poco después de la introducción en el mercado de WPC para el ámbito exterior aparecieron informes acerca de crecimiento de hongos en WPC sometidos de modo natural a la intemperie (P. I. Morris y P. Cooper, *Forest Products Journal*, 1998, 48 (1), 86-88) y posteriores investigaciones en el laboratorio mostraron inequívocamente la vulnerabilidad de WPC al crecimiento de hongos (por ejemplo P. E. Laks, *Wood Design Focus*, 2000, 11 (4), 7-14; M. Mankowski y J. J. Morrell, *Wood and Fiber Science*, 2000, 32 (3), 340-345; N. M. Stark *et al*, *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 90 (10), 2609-2617). En particular, en este caso desempeñan un papel importante hongos que decoloran la madera y que causan podredumbre mohosa y húmeda, tales como, por ejemplo, asco- y deuteromicetos. Aparte de dichos hongos, además también los hongos xilófagos tales como, por ejemplo, basidiomicetos, pueden atacar y destruir WPC. Estudios posteriores en cubiertas de WPC disponibles en el mercado además mostraron también que los WPC están en disposición de absorber cantidades de agua suficientes para el crecimiento fúngico (W. Wang y J. J. Morell, *Forest Products Journal*, 2005, 54 (12), 209-212), de tal manera que, aparte de la infestación superficial, también se tiene que partir de una  
30 puesta en riesgo de las capas más profundas del material compuesto.

Ya que, aparte de la durabilidad y la exención publicitada de mantenimiento, también la óptica, estética y háptica son responsables de la demanda de cubiertas de WPC, en particular la protección de la superficie frente a infestación por hongos representa un objetivo importante. Por tanto, la falta de resistencia que se ha mencionado anteriormente de WPC frente a infestación biológica hace imprescindible el empleo de biocidas. En este sentido se tiene que tener en cuenta que la distribución homogénea del biocida en el material es ventajosa, ya que cualquier superficie interna del material debido a mecanizado mecánico pretendido (serrado, fresado), por desgaste debido al uso así como por envejecimiento (por ejemplo, formación de fisuras) se puede convertir en una superficie exterior.

40 El fungicida empleado con mayor frecuencia actualmente en WPC es el borato de cinc (J. Simonsen *et al*, *Holzforschung*, 2004, 58, 205-208), que, no obstante, presenta una serie de desventajas. Así, por un lado, el borato de cinc presenta una mayor eficacia frente a hongos xilófagos que frente a los mohos y hongos de decoloración azul que alteran la superficie. Por otro lado, el borato de cinc a causa de su solubilidad en agua muestra un lixiviado notable. Por ello, para la protección de los WPC se requieren cantidades relativamente grandes de borato de cinc (2-10 %; M. P. Wolcott *et al*, *Forest Products Journal*, 2002, 52 (6), 21-27), lo que también tiene un efecto desventajoso sobre el medio ambiente.

50 A causa de la problemática que se ha mencionado anteriormente se buscan principios activos orgánicos, en particular exentos de metales pesados, o mezclas de principios activos biocidas, que incluso a concentraciones de uso bajas protegen a los WPC frente a la infestación por hongos.

Sin embargo, el empleo de biocidas orgánicos en WPC representa un enorme desafío, ya que estos compuestos tienen que presentar una estabilidad suficiente en las condiciones de la producción de WPC (altas temperaturas). Por este motivo, hasta ahora se emplean casi en exclusiva biocidas inorgánicos.

55 Ya se han efectuado algunos intentos de facilitar biocidas alternativos para esta aplicación. Así se encuentran sustitutos parciales de biocidas inorgánicos por ejemplo en el documento WO 2006/127649 por principios activos orgánicos seleccionados, sin embargo, sin poder prescindir por completo de la base inorgánica.

60 El propio IPBC (documento US-A-2006/0229381), al igual que junto con estabilizantes (documento US-A-2006/0013847) o junto con los principios activos ziram y/o tiram (documento US-A-2005/0049224) ya se ha descrito para WPC.

65 También se han empleado ya tetrabromobisfenol A (TBBA) (documento WO-A-2004/060066), 1,2-benzisotiazolin-3-ona (BIT) (documento US-A-2004/0076847), así como algunos otros principios activos especiales para WPC.

Por el documento US-A-2006/229381 se sabe que se puede emplear IPBC para la protección de WPC, pero a causa de sus propiedades adherentes técnicamente es difícil de procesar. Para mejorar la fluidez y la procesabilidad de IPBC, por el documento US-A-2006/229381 se conoce el uso de estearato de calcio y/o cinc.

5 Sin embargo, las soluciones mencionadas todavía plantean un considerable potencial de mejora.

Ahora se ha encontrado que tiabendazol (en lo sucesivo TBZ) e IPBC en el caso del empleo en WPC presenta una suficiente resistencia a temperatura y un excelente efecto fungicida, no siendo necesario el uso conjunto de biocidas inorgánicos, en particular de boratos.

10 Por tanto, la invención se refiere a una mezcla biocida que contiene TBZ, IPBC (3-yodo-2-propinil-N-butilcarbamato) y como agente de desmoldeo al menos un ácido silícico pirógeno con un contenido de hasta el 3 % en peso en relación con la mezcla biocida.

15 Las composiciones biocidas que contienen TBZ son adecuadas para la protección de *Wood-Plastic-Composites* (WPC) que contienen polímero termoplástico y partículas de madera frente a la infestación y/o destrucción por microorganismos y las composiciones biocidas contienen una parte de borato (medida como B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de menos del 0,1 % en peso. La determinación de la parte de borato se realiza preferentemente mediante espectroscopía de absorción atómica (AAS).

20 Por "partículas de madera" se entiende en el marco de esta invención por ejemplo fibras de madera, granulado de madera, polvo de madera o cualquier otra forma particulada de madera. Las partículas de madera poseen preferentemente un tamaño de grano de menos de 3 mm, en particular de menos de 1,5 mm, de forma particularmente preferente de menos de 1 mm.

25 Por "polímero termoplástico" se entiende preferentemente PVC, PET, fluoropolímeros, HDPE, LDPE, LLDPE, PP, HDPP, LDPP, WHMWPE, MPE o mezclas de los mismos. Se pueden emplear las composiciones biocidas también en combinaciones con otros fungicidas contra basidiomicetos xilófagos y/o insecticidas y/o alguicidas.

30 Entre los fungicidas eficaces contra basidiomicetos xilófagos se incluyen por ejemplo: 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, simeoconazol, (+)-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 aductos de ácido;

35 como alguicidas cabe mencionar por ejemplo: acetocloro, acifluorofeno, aclonifeno, acroleina, alacloro, aloxidim, ametrina, amidosulfuron, amitrol, sulfamato de amonio, anilofos, asulam, atrazina, azafenidina, aziptrotrina, azimsulfuron, benazolina, benfluralina, benfuresat, bensulfuron, bensulfida, bentazon, benzofencap, bencihiazurona, bifenox, bispiribaco, bispiribaco-sodio, bórax, bromacilo, bromobutida, bromofenoxima, bromoxinilo, butacloro, butamifos, butralina, butilato, bialafos, benzoilprop, bromobutida, butroxidima,

40 carbetamida, carfentrazona-etilo, carfenstrol, clometoxifeno, clorambeno, clorbromuron, clorfloreol, cloridazon, clorimuron, clornitrofenol, ácido cloroacético, cloransulam-metilo, cinidon-etilo, clorotoluron, cloroxuron, clorprofam, clorsulfurona, clortal, clortiamida, cinmetilina, cinofulsuron, clefoxidima, cletodima, clomazona, clomeprop, clopiralida, 45 cianamida, cianazina, cicloat, cicloxidima, cloroxinilo, clodinafop-propargilo, cumilurona, clometoxifeno, cihalofop, cihalofop-butilo, clopirasuluron, ciclosulfamuron,

diclosulam, diclorprop, diclorprop-P, diclofop, dietatilo, difenoxuron, difenzoquat, diflufenican, diflufenzopir, dimefuron, dimepiperato, dimetacloro, dimetipina, dinitramina, dinoseb, acetato de dinoseb, dinoterb, difenamida, dipropetrina, diquat, ditiopir, diduron, DNOC, DSMA, 2,4-D, daimuron, dalapon, dazomet, 2,4-DB, desmedifam, desmetrina, 50 dicamba, diclobenilo, dimetamida, ditiopir, dimetametrina, eglinazina, endotal, EPTC, esprocarb, etalfluralina, etidimuron, etofumesat, etobenzanida, etoxifeno, etametsulfuron, etoxisulfuron,

fenoxaprop, fenoxaprop-P, fenuron, flamprop, flamprop-M, flazasulfuron, fluazifop, fluazifop-P, fuenacloro, flucloralina, flufenacet, flumeturon, fluorocglicofeno, fluoronitrofenol, flupropanato, flurenol, fluridona, flurocloridona, fluroxipir, fomesafen, fosamina, fosametina, flamprop-isopropilo, flamprop-isopropilo-L, flufenpir, flumicloracpentilo, 55 flurnipropina, flumioxzima, flurtamon, flumioxzima, flupirsulfuron-metilo, flutiacet-metilo,

glifosato, glufosinato-ammonio haloxifop, hexazinon,

60 imazametabenz, isoproturon, isoxabeno, isoxapirifop, imazapir, imazaquina, imazetapir, ioxinilo, isopropalina, imazosulfuron, imazomox, isoxaflutol, imazapic, ketospiradox,

lactofeno, lenacilo, linuron, MCPA, MCPA-hidrazida, MCPA-tioetilo, MCPB, mecoprop, mecoprop-P, mefenacet, mefluidida, mesosulfuron, metam, metamifop, metamitron, metazacloro, metabenzotiazuron, metazol, metoroptrina, metildimron, 65 metilisotiocianato, metabromuron, metoxuron, metribuzina, metsulfuron, molinat, monalida, monolinuron, MSMA, metolacloro, metosulam, metobenzuron,

naproanilida, napropamida, naptalam, neburon, nicosulfuron, norflurazon, clorato de sodio, oxadiazon, oxifluorfenó, oxisulfuron, orbencarb, orizalina, oxadiargilo, propizamida, prosulfocarb, pirazolato, pirazolsulfuron, pirazoxifeno, piribenzoxima, piributicarb, piridat, paraquat, pebulat, pendimetalina, pentaclorofenol, pentoxazon, pentanocloro, aceites de petróleo, fenmedifam, picloram, piperofos, pretilacloro, primisulfuron, prodiamina, profoxidima, prometrina, propacloro, propanilo, propaquizafob, propazina, profam, propisocloro, piriminobaco-metilo, ácido pelargónico, piritiobaco, piraflufen-etilo, quinmeraco, quincloamina, quizalofop, quizalofop-P, quincloraco, rimsulfuron, setoxidima, sifuron, simazina, simetrina, sulfosulfuron, sulfometuron, sulfentrazona, sulcotriona, sulfosato, aceites de alquitrán, TCA, TCA-sodio, tebutam, tebutiuron, terbacilo, terbumeton, terbutilazina, terbutrina, tiazafuorón, tifensulfuron, tiobencarb, tiocarbacilo, tralcoxidima, trialato, triasulfuron, tribenuron, triclopir, tridifano, trietazina, trifluralina, tigor, tiadiazimina, tiazopir, triflusalufuron, vernolato.

- 5  
10  
15
- De forma muy particularmente preferente, en el caso de los alguicidas se trata de compuestos de triazina, tales como, por ejemplo, terbutrina, cibutrina, propazina o terbuton, de compuestos de urea tales como, por ejemplo diuron, benztiázuron, metabenztiázuron, tebutiuron e isoproturon, o de uracilos, tales como por ejemplo terbacilo.

Como principios activos insecticidas se consideran por ejemplo:

- 20  
25
- organo(tio)fosfatos tales como acefato, azametifos, azinfos-metilo, clorpirifos, clorpirifos-metilo, clorfenvinfos, diazinon, diclorvos, dicrotofos, dimetoato, disulfoton, etion, fenitrotion, fention, isoxation, malation, metamidofos, metidation, metil-paration, mevinfos, monocrotofos, oxidemeton-metilo, paraoxon, paration, fentoato, fosalona, fosmet, fosfamidon, forato, foxima, pirimifos-metilo, profenofos, protiofos, sulprofos, triazofos, triclorfon;
- carbamatos tales como alanicarb, benfuracarb, bendiocarb, carbarilo, carbosulfan, fenoxicarb, furatiocarb, indoxacarb, metiocarb, metomilo, oxamilo, pirimicarb, propoxur, tiodicarb, triazamato;

- 30
- piretroides tales como aletrina, bifentrina, ciflutrina, cifenotrina, cipermetrina, así como los isómeros alfa, beta, theta y zeta, deltametrina, esfenvalerato, etofenprox, fenpropatrina, fenvalerato, cihalotrina, lambda-cihalotrina, imiprotrina, permetrina, praletrina, piretrina I, piretrina II, silafluofeno, tau fluvalinato, teflutrina, tetrametrina, tralometrina, transflutrina, zeta-cipermetrina;

- 35
- reguladores de crecimiento de artrópodos tales como a) inhibidores de la síntesis de quitina; por ejemplo, benzoilureas tales como clorfluazuron, ciromacina, diflubenzuron, flucicloxuron, flufenoxuron, hexaflumuron, lufenuron, novaluron, teflubenzuron, tritlumuron; buprofezina, diofenolan, hexitiazox, etoxazol, clofentazina; b) antagonistas de ecdisona tales como halofenozida, metoxifenoazida, tebufenoazida; c) juvenoides tales como piriproxifeno, metopreno, fenoxicarb; d) inhibidores de la biosíntesis lipídica tales como espiroclorfenó;

- 40
- neonicotinoides tales como flonicamida, clotianidina, dinotefuran, imidacioprid, tiametoxam, nitenpiram, nitiazina, acetamiprida, tiacioprida;

insecticidas de pirazol tales como acetoprol, etiprol, fipronilo, tebufenpirad, tolfenpirad y vaniliprol.

- 45
- Además abamectina, acequinocilo, amitraz, azadiractina, bifenazato, cartap, clorfenapir, clordimeform, ciromazina, diafentiuron, diofenolan, emamectina, endosulfan, fenazaquina, formetanato, clorhidrato de formetanato, hidrametilnon, indoxacarb, piperonilbutóxido, piridabeno, pimetozina, espinosad, tiametoxam, tiociclam, piridalilo, fluaciprim, milbemectina, espirosmesifeno, flupirazofos, NCS 12, flubendiamida, bistrifluron, benciotiaz, pirafluprol, piriprol, amidoflumet, flufenerina, ciflumetofeno, lepimectina, proflutrina, dimeflutrina y metaflumizona.

- 50
- Entre estos se prefieren los insecticidas que son eficaces contra insectos xilófagos y en particular contra los siguientes insectos xilófagos:

- 55
- Orden *Coleoptera* (escarabajos): *Cerambycidae* tales como *Hylotrupes bajulus*, *Callidium violaceum*; *Lyctidae* tales como *Lyctus linearis*, *Lyctus brunneus*; *Bostrichidae* tales como *Dinoderus minutus*; *Anoblidae* tales como *Anoblum punctatum*, *Xestoblum rufovillosum*; *Lymexylidae* tales como *Lymexylon navale*; *Platypodidae* tales como *Platypus cylindrus*; *Oedemeridae* tales como *Nacerda melanura*. Orden *Hymenoptera* (himenópteros): *Formicidae* tales como *Camponotus abdominalis*, *Lasius flavus*, *Lasius brunneus*, *Lasius fuliginosus*;

- 60  
65
- Orden *Isoptera* (termitas): *Calotermitidae* tales como *Calotermes flavicollis*, *Cryptothermes brevis*; *Hodotermitidae* tales como *Zootermopsis angusticollis*, *Zootermopsis nevadensis*; *Rhinotermitidae* tales como *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes lucifugus*, *Coptotermes formosanus*, *Coptotermes acinaciformis*; *Mastotermitidae* tales como *Mastotermes darwiniensis*. A esto pertenecen en particular los principios activos insecticidas de la clase de los piretroides, reguladores de crecimiento de artrópodos tales como inhibidores de la biosíntesis de quitina, antagonistas de ecdisona, juvenoides, inhibidores de la biosíntesis lipídica, neonicotinoides, insecticidas de pirazol, así como clorfenapir.

Se prefieren en particular los principios activos insecticidas del grupo de los neonicotinoides y piretroides y de forma muy en particular preferentes son principios activos insecticidas del grupo de los neonicotinoides.

5 Como agente de desmoldeo cabe mencionar ácido silícico pirógeno con un contenido de hasta el 3 % en peso, preferentemente hasta el 2,5 % en peso y de forma muy particularmente preferente hasta el 2 % en peso, en relación con la composición biocida o la mezcla biocida.

10 Una composición biocida contiene preferentemente más del 90 % en peso, preferentemente más del 95 % en peso de TBZ y dado el caso otros principios activos biocidas y agentes de desmoldeo.

Una composición biocida contiene preferentemente más del 90 % en peso, preferentemente más del 95 % en peso de TBZ y agente de desmoldeo.

15 Una composición biocida puede contener preferentemente además un agente de mejora de la conductividad (por ejemplo grafito) con un contenido de hasta el 5 % en peso, preferentemente con un contenido de hasta el 3 % en peso y de forma muy particularmente preferente con un contenido de hasta el 2,5 % en peso.

20 La composición biocida está presente preferentemente como preparación de sólidos en partículas o en forma de una solución o dispersión de la composición biocida en una matriz polimérica (en lo sucesivo mezcla madre).

La preparación de sólidos en partículas puede estar presente a este respecto como polvo o granulado. Preferentemente está presente en una forma de flujo libre. Las partículas primarias de la preparación de sólidos presentan preferentemente un tamaño de partícula de no más de 500 µm, preferentemente menos de 100 µm, de forma muy particularmente preferente menos de 50 µm.

25 En forma de granulado, la preparación de sólidos posee preferentemente un tamaño de partícula medio determinado a partir de la distribución de masa de 50 a 5000 µm, preferentemente de 100 a 2000 µm, en particular de 100 a 500 µm.

30 Las preparaciones de sólidos empleadas preferentemente son por sí mismas también objeto de la invención. Estas además están caracterizadas por que presentan una parte de borato (medida como B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de menos del 0,1 % en peso, en particular menos del 0,05 % en peso.

35 La mezcla madre está caracterizada preferentemente por un polímero, preferentemente uno seleccionado del grupo PVC, PET, fluoropolímero, HDPE, LDPE, LLDPE, PP, HDPP, LDPP, WHMWPE, MPE o una mezcla de los mismos y la mezcla de acuerdo con la invención, y dado el caso otros principios activos, así como dado el caso otros aditivos, presentando también las mezclas madre una parte de borato (medida como B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de menos del 0,1 % en peso, en particular menos del 0,05 % en peso.

40 La propia mezcla madre también es objeto de la invención y contiene preferentemente del 20 al 99 % en peso de polímero, en particular del 40 a 70 % en peso y del 1 al 80 % en peso de TBZ, en particular del 30 al 60 % en peso.

Un procedimiento para la preparación de una mezcla madre es que

45 a) se mezclan un polímero y una composición biocida que contiene TBZ y se extruyen conjuntamente o

b) el polímero hinchado en un disolvente se mezcla con una solución de la composición biocida que contiene TBZ y se separan, preferentemente por destilación, los disolventes de la mezcla conjunta.

50 La vía a) se realiza preferentemente mediante combinación y extrusión de composiciones biocidas, por ejemplo de las preparaciones de sólidos que se han descrito anteriormente en polímeros, tales como por ejemplo PET, PVC, fluoropolímeros, HDPE, LDPE, LLDPE, PP, HDPP, LDPP, WHMWPE, MPE, así como mezclas de los mismos, presentando los principios activos contenidos preferentemente un contenido de hasta el 60 % en peso, preferentemente hasta el 50 % en peso, en particular de hasta el 40 % en peso en relación con la mezcla madre.

55 La vía b) se realiza preferentemente mediante la incorporación de soluciones de las composiciones biocidas, en particular de las preparaciones de sólidos que se han descrito anteriormente, en polímeros preinchados, tales como por ejemplo PET, PVC, fluoropolímeros, HDPE, LDPE, LLDPE, PP, HDPP, LDPP, WHMWPE, MPE o mezclas de los mismos y retirada posterior, en particular separación de los disolventes.

60 Un procedimiento para la preparación de un *Wood-Plastic-Composite* (WPC) es que se mezclan partículas de madera, un polímero termoplástico y una composición biocida que contiene TBZ con energía térmica, en particular se extruyen o moldean por inyección, caracterizado por que la composición presenta una parte de borato (medida como B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de menos del 0,1 % en peso, en particular menos del 0,05 % en peso, en particular menos del 0,01 % en peso.

65 Para la preparación de *Wood-Plastic-Composites* se aplican preferentemente los procedimientos de dos pasos derivados de la tecnología de plásticos. En este sentido se preparan preferentemente en primer lugar granulados de

polímero termoplástico, madera y diversos aditivos tal como ya se ha descrito anteriormente (por ejemplo pigmentos, agentes de adherencia, etc.) por ejemplo mediante el uso de mezcladoras de calentamiento-enfriamiento y al procesar a continuación hasta las piezas de moldeo en sí, por ejemplo, mediante extrusión o moldeo por inyección.

- 5 En la preparación de los WPC se aplican preferentemente las temperaturas aplicadas habitualmente para los polímeros termoplásticos usados de 120 a 300 °C en la mezcla térmica, en particular la extrusión o el moldeo por inyección.

10 La adición de la composición biocida se puede realizar a este respecto en el marco de diferentes etapas de producción de un WPC.

Se pueden añadir composiciones biocidas en el marco de la combinación de partículas de madera y polímero termoplástico por ejemplo en la mezcladora de calentamiento-enfriamiento.

- 15 Las composiciones biocidas antes de la combinación de partículas de madera, por ejemplo, fibras de madera y polímero termoplástico se pueden mezclar con las fibras de madera o el granulado de madera o el polvo de madera o se pueden mezclar antes de la combinación de partículas de madera y polímero termoplástico con el granulado de plástico.

- 20 Las composiciones biocidas se pueden traspasar mediante el uso de disolventes adecuados y coadyuvantes de formulación, por ejemplo, emulsionantes, en soluciones, emulsiones, suspensiones o suspoemulsiones y tratarse con las mismas las partículas de madera que se tienen que combinar con el polímero termoplástico, por ejemplo, mediante aplicación por pulverización o embebido y secarse dado el caso.

- 25 Para la preparación se emplea preferentemente del 28 al 70 % en peso de polímero termoplástico (por ejemplo, PE, PP, PET, HDPE, HDPP, PVC), del 28 al 70 % en peso de partículas de madera y del 0,05 al 2 % en peso, preferentemente del 0,1 al 0,5 % en peso de la composición biocida, así como dado el caso otros aditivos.

- 30 Los *Wood-Plastic-Composites* (WPC), que contienen polímero termoplástico y partículas de madera, pueden contener TBZ y presentar una parte de borato (medida como B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de menos del 0,1 % en peso, en particular menos del 0,05 % en peso, en particular menos del 0,01 % en peso.

- 35 Los WPC pueden contener aparte de partículas de madera, polímero termoplástico y el TBZ otros aditivos, por ejemplo, del grupo de los agentes de adherencia, lubricantes, estabilizantes UV, antioxidantes, pigmentos, agentes ignífugos, agentes de mejora de la conductividad, estabilizantes de plástico, aplicándose evidentemente la anterior medida en relación con la parte de borato.

- 40 Además, la invención se refiere al uso de una mezcla biocida que contiene IPBC y TBZ y al menos un ácido silícico pirógeno con un contenido de hasta el 3 % en peso en relación con la mezcla biocida para la protección de *Wood-Plastic-Composites* (WPC), que contienen polímero termoplástico y partículas de madera, frente a la infestación y/o destrucción por microorganismos.

- 45 Una mezcla de este tipo actúa también contra géneros importantes de hongos, tales como por ejemplo *Alternaria*, *Ulocladium* y *Phoma*. Las combinaciones de TBZ con IPBC además satisfacen las exigencias para la protección de WPC contra asco- y deuteromicetos. Aparte de un marcado aumento sinérgico de la eficacia frente a asco- y deuteromicetos en la mezcla de ambos principios activos se encontró además, de forma sorprendente y completamente inesperada, que por TBZ aparece evidentemente una estabilización de IPBC frente a las altas temperaturas que aparecen en la producción de los WPC.

- 50 Preferentemente, este uso está caracterizado por que la mezcla biocida contiene los principios activos IPBC y TBZ en una relación de 1:99 a 99:1, preferentemente en la relación 20:80 a 80:20 y de forma muy particularmente preferente en la relación 30:70 a 70:30.

- 55 Asimismo, la mezcla biocida contiene un agente de desmoldeo. Las indicaciones en relación con el agente de desmoldeo, que ya se han hecho en relación con la composición biocida, se aplican también en este caso. En este sentido se prefiere que la mezcla biocida esté compuesta en más de un 90 % en peso, preferentemente más de un 95 % en peso por IPBC, TBZ y dado el caso otros principios activos biocidas y agentes de desmoldeo.

- 60 En particular, la mezcla biocida está compuesta en más del 90 % en peso, preferentemente más de un 95 % en peso de IPBC, TBZ y agentes de desmoldeo.

Además, se prefiere el empleo de una mezcla biocida, que presenta una parte de borato (medida como B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de menos del 0,1 % en peso, en particular menos del 0,05 % en peso, en particular menos del 0,01 % en peso.

- 65 La mezcla biocida se puede emplear también en combinaciones con otros fungicidas contra basidiomicetos xilófagos y/o insecticidas y/o alguicidas. Como tales se consideran los que ya se han mencionado anteriormente.

Asimismo, se prefiere el uso de acuerdo con la invención, en el que la mezcla biocida contiene adicionalmente un agente de mejora de la conductividad (por ejemplo grafito) con un contenido de hasta el 5 % en peso, preferentemente con un contenido de hasta el 3 % en peso y de forma muy particularmente preferente con un contenido de hasta el 2,5 % en peso.

5 La mezcla biocida empleada se encuentra preferentemente como preparación de sólidos en partículas o en forma de una solución o dispersión de la mezcla biocida en una matriz polimérica (en lo sucesivo mezcla madre).

10 La preparación de sólidos en partículas puede estar presente a este respecto como polvo o granulado. Preferentemente está presente en una forma de flujo libre. Las partículas primarias de la preparación de sólidos presentan preferentemente un tamaño de partícula de no más de 500 µm, preferentemente menos de 100 µm, de forma muy particularmente preferente menos de 50 µm.

15 En la forma de granulado, la preparación de sólidos posee preferentemente un tamaño de partícula medio, determinado a partir de la distribución de masa, de 50 a 5000 µm, preferentemente de 100 a 2000 µm, en particular de 100 a 500 µm.

20 Las preparaciones de sólidos empleadas preferentemente de tales mezclas biocidas son por sí mismas asimismo objeto de la invención, no aplicándose la anterior medida de la parte de borato, sin embargo, siendo desde luego preferente.

25 La mezcla madre está caracterizada preferentemente por un polímero, preferentemente uno seleccionado del grupo PVC, PET, fluoropolímero, HDPE, LDPE, LLDPE, PP, HDPP, LDPP, WHMWPE, MPE o una mezcla de los mismos y TBZ, dado el caso agente de desmoldeo y dado el caso otros principios activos, así como dado el caso otros aditivos.

La propia mezcla madre también es objeto de la invención y contiene preferentemente del 20 al 99 % en peso de polímero, en particular del 40 al 70 % en peso y del 1 al 80 % en peso de TBZ e IPBC, en particular del 30 al 60 % en peso.

30 La invención se refiere además a un procedimiento para la preparación de la mezcla madre de acuerdo con la invención, que está caracterizado por que

a) se mezclan el polímero y la mezcla biocida de acuerdo con la invención, que contiene TBZ e IPBC, y se extruyen conjuntamente o

35 b) el polímero hinchado en un disolvente se mezcla con una solución de la mezcla biocida de acuerdo con la invención que contiene TBZ e IPBC y se separan, preferentemente por destilación, los disolventes de la mezcla conjunta.

40 Los demás parámetros preferentes del procedimiento que ya se han descrito anteriormente se aplican también en este caso.

45 La invención se refiere además a un procedimiento para la preparación de un *Wood-Plastic-Composite* (WPC), caracterizado por que se mezclan partículas de madera, un polímero termoplástico y la mezcla biocida que contiene TBZ e IPBC, con energía térmica, en particular se extruyen o moldean por inyección.

50 Para la preparación de *Wood-Plastic-Composites* se aplican preferentemente los procedimientos de dos pasos derivados de la tecnología de plásticos. En este caso se preparan preferentemente en primer lugar granulados a partir de polímero termoplástico, madera y diversos aditivos (por ejemplo pigmentos, agentes de adherencia, etc.) por ejemplo mediante el uso de mezcladoras de calentamiento-enfriamiento y al procesarse a continuación hasta las piezas de moldeo en sí, por ejemplo mediante extrusión o moldeo por inyección.

55 Las demás indicaciones anteriores en cuanto a la producción de WPC se aplican también en este caso para la mezcla biocida de acuerdo con la invención que contiene IPBC y TBZ, no siendo obligatoria la medida de la cantidad de borato en este caso, sin embargo, siendo preferente.

La invención se refiere además a *Wood-Plastic-Composite* (WPC), que contienen polímero termoplástico y partículas de madera, caracterizados por que contienen la mezcla de acuerdo con la invención que contiene TBZ e IPBC. Las indicaciones de cantidades preferentes ya se han mencionado anteriormente.

## 60 Ejemplos

**Las indicaciones en % significan % en peso.**

### 65 Ejemplo 1: Preparación de probetas de WPC de acuerdo con la invención

En una mezcladora de calentamiento-enfriamiento se mezcló el 64 % de polvo de madera (pino), el 30 % de HDPE, el

0,2 % de una mezcla de sólidos (49,25 % de TBZ, 49,25 % de IPBC y el 1,5 % de ácido silícico pirógeno, así como otros aditivos (cera EBS, resina de fenol-formaldehído, PMDI) durante 10 minutos. A continuación, esta mezcla se cargó en el embudo de llenado de una extrusora de doble tornillo sinfín de marcha contraria equipada con una matriz de ranura (Cincinnati Milacron 55 mm). Las cintas extruidas con una temperatura de árbol o cilindro de 164 °C y una temperatura de la matriz de 172 °C se refrigeraron después de abandonar la herramienta mediante agua con una temperatura de 20 °C.

**Ejemplo 2: Comprobación de la resistencia frente a infestación biológica**

La comprobación de la resistencia frente a hongos destructores de material de relevancia práctica se realizó empleando el ensayo de difusión en agar basándose en la norma ISO 846. Para esto se recortaron de las cintas preparadas de forma análoga según el ejemplo 1 probetas con la dimensión 5 cm x 5 cm. Las probetas se sometieron por riego con un cambio continuo de agua (120 h; 20 °C; caudal 12 l/h) a una solicitud por lavado. Para la comprobación en cuanto a la resistencia contra hongos, las muestras tanto regadas como las no regadas se colocaron en cada caso sobre un medio nutriente de extracto de malta y se cultivaron después de la inoculación durante un periodo de tiempo de 3 semanas a una temperatura de 26 °C. Las inoculaciones usadas tenían los siguientes patógenos: *Penicillium funiculosum*, *Chaetomium globosum*, *Gliocladium virens*, *Paecilomyces variotii* y *Aspergillus niger*.

Se emplearon como formulaciones de acuerdo con la invención:

- Formulación 1: 49,25 % de TBZ, 49,25 % de IPBC y 1,5 % de ácido silícico pirógeno.
- Formulación 2: 32,8 % de TBZ, 65,7 % de IPBC y 1,5 % de ácido silícico pirógeno.

Como WPC de acuerdo con la invención se emplearon:

- WPC1: muestra nula.
- WPC2: 0,2 % de la Formulación 1.
- WPC3: 0,15 % de la Formulación 2.

Después de la comprobación en cuanto a resistencia contra hongos según el esquema que se ha mencionado anteriormente se obtuvieron los siguientes resultados:

	Inhibición de crecimiento (sin riego)	Inhibición de crecimiento (con riego)
WPC 1	0 / 0 <sup>2</sup> / 0 <sup>2</sup>	0 <sup>1</sup> / 0 <sup>2</sup> / 0 <sup>2</sup>
WPC 2	3 (2-3 mm) / 3 (2-3 mm) / 3 (2-3 mm)	2 / 2 / 2
WPC 3	3 (2-3 mm) / 3 (2-3 mm) / 3 (2-3 mm)	2 / 2 / 2
† <i>Aspergillus</i> y <i>Penicillium</i> ; <i>Chaetomium globosum</i>		

El siguiente esquema de valoración se basa en los resultados que se han mencionado anteriormente:

0	Resistencia insuficiente. Infestación de la muestra >10 %.
1	Resistencia moderada. Infestación de la muestra ≤ 10 %.
2	Buena resistencia. Ninguna infestación de la muestra.
3	Buena resistencia. Ninguna infestación de la muestra. Aparición de un halo de inhibición en el medio nutriente (indicación de la extensión del halo de inhibición en mm).

**Ejemplo 3: Comprobación de la resistencia frente a infestación biológica**

De forma análoga al ejemplo 2 se realizó la comprobación de resistencia de los WPC de acuerdo con la invención también contra los siguientes hongos destructores de material de relevancia práctica: *Fusarium* sp., *Bipolaris* sp., *Ascomycetes* sp., *Fusarium* sp y *Aspergillus niger*.

Después de la comprobación en cuanto a la resistencia contra hongos según el esquema que se ha mencionado anteriormente (ejemplo 2) se obtuvieron los siguientes resultados:

## ES 2 620 742 T3

	Inhibición de crecimiento (sin riego)	Inhibición de crecimiento (con riego)
WPC 1	0 / 0 / 0	0 / 0 / 0
WPC 2	3 <sub>(3-4 mm)</sub> / 3 <sub>(3-4 mm)</sub> / 3 <sub>(3-4 mm)</sub>	2 / 2 / 2
WPC 3	3 <sub>(3-4 mm)</sub> / 3 <sub>(3-4 mm)</sub> / 3 <sub>(3-4 mm)</sub>	2 / 2 / 2

Ejemplo 4 (No de acuerdo con la invención)

**De forma análoga al ejemplo 2 se preparó y empleó la siguiente formulación.**

5

Como formulaciones se emplearon:

- Formulación 1: 98,5 % de TBZ y 0,5 % de estearato de MG y 1 % de ácido silícico pirógeno.

10 Como WPC de acuerdo con la invención se emplearon:

- WPC1: Muestra nula.
- WPC2: 0,25 % de la formulación 1.
- WPC3: 0,2 % de la formulación 1.

15

Después de la comprobación se ensayó en cuanto a resistencia contra los siguientes patógenos: *Penicillium funiculosum*, *Chaetomium globosum*, *Gliocladium virens*, *Paecilomyces variotii* y *Aspergillus niger*.

20

Después de la comprobación se obtuvieron los siguientes resultados.

	Inhibición de crecimiento (sin riego)	Inhibición de crecimiento (con riego)
WPC 1	0 / 0 <sup>2</sup> / 0 <sup>2</sup>	0 <sup>1</sup> / 0 <sup>2</sup> / 0 <sup>2</sup>
WPC 2	3 <sub>(2-3 mm)</sub> / 3 <sub>(2-3 mm)</sub> / 3 <sub>(2-3 mm)</sub>	2 / 2 / 2
WPC 3	3 <sub>(2 mm)</sub> / 3 <sub>(2 mm)</sub> / 3 <sub>(2 mm)</sub>	2 / 2 / 2
<sup>1</sup> <i>Aspergillus</i> y <i>Penicillium</i> ; <sup>2</sup> <i>Chaetomium globosum</i>		

REIVINDICACIONES

- 5 1. Mezcla biocida que contiene IPBC, TBZ y como agente de desmoldeo al menos un ácido silícico pirógeno con un contenido de hasta el 3 % en peso en relación con la mezcla biocida.
2. Preparación de sólidos en partículas que contiene una mezcla biocida de acuerdo con la reivindicación 1.
- 10 3. Preparación de sólidos en partículas de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizada por que** está compuesta en más del 90 % en peso, preferentemente en más del 95 % en peso por IPBC, TBZ y agente de desmoldeo.
4. Preparación de sólidos de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizada por que** está presente como granulado con un tamaño de partícula medio, determinado a partir de la distribución de masa, de 50 a 5000 µm, preferentemente de 100 a 2000 µm, en particular de 100 a 500 µm.
- 15 5. Uso de una mezcla biocida de acuerdo con la reivindicación 1 para la protección de compuestos de madera y plástico (WPC), que contienen polímero termoplástico y partículas de madera, frente a la infestación y/o la destrucción por microorganismos.
- 20 6. Uso de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado por que** la mezcla biocida contiene los principios activos IPBC y TBZ en una relación de 1:99 a 99:1, preferentemente en una relación 20:80 a 80:20 y de forma muy particularmente preferente en una relación 30:70 a 70:30.
- 25 7. Uso de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado por que** la mezcla biocida presenta una parte de borato (medida como B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de menos del 0,1 % en peso, en particular de menos del 0,05 % en peso, en particular de menos del 0,01 % en peso.
- 30 8. Uso de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado por que** la mezcla biocida está compuesta en más del 90 % en peso, preferentemente en más del 95 % en peso por IPBC, TBZ y agente de desmoldeo.
- 35 9. Uso de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado por que** la mezcla biocida se emplea como preparación de sólidos en partículas o como mezcla madre.
10. Procedimiento para la fabricación de un compuesto de madera y plástico (WPC), **caracterizado por que** se mezclan partículas de madera, un polímero termoplástico y una mezcla biocida de acuerdo con la reivindicación 1 con energía térmica, en particular se extruyen o se moldean por inyección.
- 40 11. Compuestos de madera y plástico (WPC), que contienen polímero termoplástico y partículas de madera, **caracterizados por que** contienen una mezcla biocida de acuerdo con la reivindicación 1.
- 45 12. Compuestos de madera y plástico de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizados por que** presentan una parte de borato (medida como B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de menos del 0,1 % en peso, en particular de menos del 0,05 % en peso, en particular de menos del 0,01 % en peso.
- 50 13. Mezcla madre que contiene polímero y mezclas biocidas de acuerdo con la reivindicación 1.
14. Mezcla madre de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizada por que** como polímero se considera un PVC, fluoropolímero, HDPE, LDPE, LLDPE, PP, HDPP, LDPP, WHMWPE, MPE o una mezcla de los mismos.
- 55 15. Procedimiento para la fabricación de una mezcla madre de acuerdo con las reivindicaciones 13 o 14, **caracterizado por que**
- a) se mezclan el polímero y una mezcla biocida de acuerdo con la reivindicación 1 y se extruyen conjuntamente o
- b) el polímero hinchado en un disolvente se mezcla con una solución de una mezcla biocida de acuerdo con la reivindicación 1 y se separa el disolvente de la mezcla conjunta.