

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 676 294**

51 Int. Cl.:

A01N 47/12 (2006.01)

A01N 43/80 (2006.01)

A01N 25/02 (2006.01)

A01P 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.07.2009 PCT/EP2009/059760**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.02.2010 WO10015552**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.07.2009 E 09781205 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018 EP 2315523**

54 Título: **Formulaciones líquidas antifúngicas que contienen carbamato de 3-yodopropargilbutilo (IPBC) y n-octilisotiazolinona (NOIT)**

30 Prioridad:

05.08.2008 EP 08161821

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

18.07.2018

73 Titular/es:

**LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Kennedyplatz 1
50569 Köln, DE**

72 Inventor/es:

**GERHARZ, TANJA;
SAUER, FRANK y
UHR, HERMANN**

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 2 676 294 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 líquidas antifúngicas que contienen carbamato de 3-yodopropargilbutilo (IPBC) y n-octilisotiazolinona (NOIT)

5 La presente invención se refiere a formulaciones líquidas antifúngicas, estables, para la protección de materiales que contienen carbamato de 3-yodopropargilbutilo (IPBC) y n-octilisotiazolinona (NOIT).

10 En principio se conocen formulaciones que contienen IPBC y NOIT. Así, por ejemplo, el documento CA 2053807 divulga mezclas sinérgicas de IPBC y NOIT para combatir el crecimiento de *Klebsiella pneumoniae* especialmente en sistemas de refrigeración abiertos así como en caso de la fabricación de papel.

15 Por el documento JP 06016506 se conocen agentes que contienen agua así como xileno que contienen IPBC y NOIT, que son adecuados para proteger madera, papel, materiales textiles, adhesivos y pinturas frente a la infestación por moho.

El documento JP 2003104801 describe agentes estables que contienen derivados de haloacetileno, isotiazolinonas y compuestos epoxi.

20 Por el documento WO 2002/015693 se conocen mezclas sinérgicas de sales de piritiona y 2-alquilisotiazolinonas, que pueden contener adicionalmente también IPBC.

25 Es inconveniente en los agentes y mezclas mencionados anteriormente que o bien no están libres de VOC y/o bien presentan una estabilidad de almacenamiento insuficiente.

En el documento WO 03/049543 se describen formulaciones líquidas estables libres de VOC o con contenido reducido de VOC, que contienen el principio activo IPBC disuelto en polietilenglicol, polipropilenglicol o éster de glicerol de polipropilenglicol.

30 Las formulaciones esencialmente libres de VOC que contienen NOIT e IPBC son habitualmente difíciles de estabilizar, dado que el IPBC se descompone en presencia de calor o luz. Como consecuencia de ello tales formulaciones cambian de color y con ello ya no son adecuadas para muchas aplicaciones.

35 Una posibilidad de obtener formulaciones libres de VOC consiste en formular los principios activos como dispersiones acuosas o disolventes adicionales. Mientras que el IPBC y la NOIT pueden formularse en cada caso por sí mismo en emulsiones o dispersiones estables, no pueden obtenerse dispersiones estables que contengan los dos principios activos. En presencia de ambos principios activos se llega a una heterofloculación intensa, lo que tiene como consecuencia que se formen aglomerados tras un tiempo corto y se sedimente fuertemente la formulación o se produzca la coalescencia de la NOIT.

40 Las formulaciones líquidas de NOIT e IPBC estables esencialmente libres de VOC no se conocen hasta el momento.

45 Por lo tanto existía la necesidad de proporcionar formulaciones líquidas de NOIT e IPBC estables esencialmente libres de VOC.

Se encontraron ahora agentes líquidos que contienen al menos

- carbamato de 3-yodopropargilbutilo (IPBC)
- 50 • n-octilisotiazolinona (NOIT)
- un disolvente que presenta, con respecto a la presión estándar (1013,25 hPa), un punto de ebullición de 250 °C o más y contiene al menos dos grupos funcionales que se seleccionan de grupos éter, éster o amida o alcohol,

55 en los que

- el disolvente se selecciona del grupo de los polietilenglicoles, polipropilenglicoles, adipatos de dialquilo, succinatos de dialquilo y glutaratos de dialquilo así como mezclas de los disolventes mencionados anteriormente y
- 60 • los agentes líquidos tienen un porcentaje en peso de disolventes que, con respecto a la presión estándar, presentan un punto de ebullición inferior a 250 °C del 0 al 3 % en peso

65 y

- la suma de los contenidos en principio activo de IPBC y NOIT asciende a del 30 % al 80 % en peso.

Se señala en este punto que el contexto de la invención comprende todas las combinaciones cualesquiera y posibles de los componentes, intervalos de valores o parámetros de procedimiento mencionados anteriormente y a continuación expuestos, mencionados en general o en intervalos preferidos.

La expresión "agente líquido" significa en el contexto de la invención, que el agente se encuentra en estado de agregado líquido a temperatura ambiente y el contenido de componentes sólidos asciende a del 0 % al 1 % en peso, preferentemente del 0 % al 0,5 % en peso. De manera especialmente preferente, los agentes líquidos están libres de componentes sólidos.

Esencialmente libre de disolventes que presentan, con respecto a la presión estándar, un punto de ebullición inferior a 250 °C, significa un porcentaje en peso de tales disolventes en la formulación desde el 0 % hasta el 3 % en peso, preferentemente del 0 % al 1 % en peso y de manera especialmente preferente del 0 % al 0,5 % en peso.

Por ejemplo, los agentes líquidos de acuerdo con la invención contienen IPBC y NOIT en una relación en peso de 90:1 a 1:90, preferentemente de 8:2 a 2:8 y de manera muy especialmente preferente de 7:3 a 3:7.

La suma de los contenidos en principio activo de IPBC y NOIT en los agentes líquidos de acuerdo con la invención puede variarse en un amplio intervalo y está limitada por arriba solamente por la solubilidad máxima de los principios activos en el disolvente seleccionado. En general pueden estar contenidos en la formulación por ejemplo del 2 % al 90 % en peso de IPBC y NOIT con respecto a la suma de sus porcentajes en peso, preferentemente del 5 % al 85 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 30 % al 80 % en peso y aún más preferentemente del 50 % al 60 % en peso.

Los agentes líquidos de acuerdo con la invención contienen al menos un disolvente que presenta, con respecto a la presión estándar (1013,25 hPa), un punto de ebullición de 250 °C o más y contiene al menos dos grupos funcionales que se seleccionan de grupos éter, éster o amida o alcohol.

Tales disolventes se seleccionan del grupo de los polietilenglicoles, adipatos de dialquilo, succinatos de dialquilo y glutaratos de dialquilo.

Son disolventes especialmente preferidos polietilenglicoles así como adipatos de dialquilo, succinatos de dialquilo y glutaratos de dialquilo así como mezclas de los disolventes mencionados anteriormente.

Preferentemente, polietilenglicoles son aquellos que tienen al menos 3 unidades de etilenglicol. Los polietilenglicoles preferidos tienen de 3 a 14, preferentemente de 3 a 12 y de manera especialmente preferente de 3 a 10 unidades de polietilenglicol. Se prefieren muy especialmente trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol 200, polietilenglicol 300, polietilenglicol 400, polietilenglicol 500 y polietilenglicol 600. En este caso puede tratarse de los compuestos puros o de sus mezclas. Los polietilenglicoles mencionados y sus mezclas pueden obtenerse comercialmente.

Pueden utilizarse glutaratos de dialquilo, succinatos de dialquilo y adipatos de dialquilo por ejemplo individualmente sin embargo preferentemente como mezcla, como se obtienen en el procedimiento de producción técnico. Preferentemente se utilizan aquellos ésteres en los que el resto alquilo es de cadena lineal o ramificado y presenta entre tres y diez átomos de carbono. De manera especialmente preferente se trata de los diésteres propílicos, n-butílicos, isobutílicos, s-butílicos, n-pentílicos, n-hexílicos, n-heptílicos, n-octílicos, 2-etilhexílicos o mezclas de los mismos, de manera muy especialmente preferente de mezclas de los diésteres diisobutílicos.

La cantidad de tales disolventes puede variarse en un amplio intervalo. En general se utilizan en las formulaciones del 5 % al 90 % en peso, preferentemente del 5 % al 48 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 40 % al 48 % en peso de disolvente.

Los agentes de acuerdo con la invención pueden contener adicionalmente dado el caso al menos un emulsionante. Son emulsionantes adecuados por ejemplo emulsionantes no iónicos y aniónicos.

Se mencionan a modo de ejemplo como emulsionantes adecuados: ésteres de ácido graso de polioxietileno o polioxipropileno, éteres de alcohol graso de polioxietileno o polioxipropileno, etoxilatos o propoxilatos de alquilfenilo, etoxilatos o propoxilatos de trisarilfenilo, polivinilpirrolidonas, poliácridatos, alquilpoliglicósidos, etoxilatos de amina graso, etoxilatos de amida de ácido graso, polímeros mixtos de alquilpolialquilenglicol, copolímeros de bloque de unidades de polioxipropileno y polioxietileno, que dado el caso están eterificados con alcoholes, grupos alquilfenilo o restos trisarilfenilo o esterificados con ácidos grasos, o tensioactivos de los grupos mencionados anteriormente que portan además aún restos sulfonato o fosfato, así como adicionalmente alquilsulfonatos, alquilsulfatos, arilsulfonatos.

Preferentemente, en el caso de los emulsionantes, se trata de emulsionantes no ionógenos tales como ésteres de ácido graso de polioxietileno, éteres de alcohol graso de polioxietileno, etoxilatos de alquilfenilo, etoxilatos de trisarilfenilo, polivinilpirrolidonas, poliácridatos, copolímeros de bloque de unidades de polioxipropileno y

polioxi-etileno, que están eterificados dado el caso con alcoholes, grupos alquifenilo o restos trisarifenilo o esterificados con ácidos grasos o mezclas de los emulsionantes mencionados anteriormente.

5 Los agentes líquidos de acuerdo con la invención contienen preferentemente del 0,001 % al 10 % en peso, preferentemente del 1 % al 8 % en peso y de manera muy especialmente preferente hasta del 1 % al 6 % en peso de emulsionantes.

10 Los agentes líquidos de acuerdo con la invención pueden contener dado el caso también aún principios activos adicionales tales como por ejemplo fungicidas, bactericidas, alguicidas y/o insecticidas.

Como fungicidas, bactericidas, alguicidas y/o insecticidas contenidos adicionalmente dado el caso pueden utilizarse por ejemplo:

15 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, (\pm)-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 metálicas y aductos de ácido;

20 imidazoles tales como clotrimazol, bifonazol, climbazol, econazol, fenapamilo, imazalilo, isoconazol, cetoconazol, 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;

25 piridinas y pirimidinas tales como ancimidol, butiobat, fenarimol, mepanipirina, nuarimol, piroxifur, triamirol;

inhibidores de la succinato-deshidrogenasa tales como benodanilo, carboxim, carboximsulfóxido, ciclafluramida, fenfuram, flutanilo, furcarbanilo, fumeclorox, mebenilo, mepronilo, metfuroxam, metsulfovax, nicobifeno, pirocarbolid, oxicarboxina, shirlan, seedvax;

30 derivados de naftaleno tales como terbinafina, naftifina, butenafina, 3-cloro-7-(2-aza-2,7,7-trimetil-oct-3-en-5-ina);

sulfenamidas tales como diclorofluanida, tolilfluanida, folpet, fluorofolpet; captan, captofol;

35 benzimidazoles tales como carbendazim, benomilo, fuberidazol, tiabendazol 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;

40 benzotiazoles tales como: 2-mercaptobenzotiazol;

dióxidos de benzotiofeno tales como: ciclohexilamida del ácido benzo[b]tiofen-S,S-dioxido-carboxílico;

45 benzamidas tales como: 2,6-dicloro-N-(4-trifluorometilbencil)-benzamida, tecloftalam;

compuestos de boro tales como: ácido bórico, éster de ácido bórico, bórax;

50 formaldehído y compuestos de los que se disocia formaldehído tales como mono-(poli)-hemiformal de alcohol bencílico, 1,3-bis(hidroxi-metil)-5,5-dimetil-imidazolidin-2,4-diona (DMDMH), bisoxazolidina, hemiformal de n-butanol, cloruro de cis 1-(3-cloroalil)-3,5,7-triaza-1-azoniaadamantano, 1-[1,3-bis(hidroxi-metil)-2,5-dioxoimidazolidin-4-il]-1,3-bis(hidroxi-metil)urea, dazomet, dimetilol-urea, 4,4-dimetil-oxazolidina, hemiformal de etilenglicol, 7-etil-biciclooxazolidina, hexahidro-S-triazina, hexametilentetramina, N-hidroxi-metil-N'-metiltiourea, metilénbis-morfolina, N-(hidroxi-metil)glicinato de sodio, N-metilol-cloroacetamida, oxazolidina, paraformaldehído, taurolina, tetrahidro-1,3-oxazina, N-(2-hidroxi-propil)-amino-metanol, tetrametilol-acetilen-diurea (TMAD);

55 isotiazolinonas tales como N-metilisotiazolin-3-ona, 5-cloro-N-metilisotiazolin-3-ona, 4,5-trimetilenisotiazolinona, 4,5-benzisotiazolinona;

60 aldehídos tales como cinamaldehído, formaldehído, glutardialdehído, aldehído β -bromocinámico, o-ftaldialdehído;

tiocianatos tales como: tiocianatometilbenzotiazol, metilénbistiocianato;

65 compuestos de amonio cuaternario y guanidinas tales como 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 tales como diyodometil-p-tolilsulfona, alcohol 3-yodo-2-propinílico, 4-clorofenil-3-yodopropargilformal, 3-bromo-2,3-diyodo-2-propenileticarbamato, alcohol 2,3,3-triyodoalílico, alcohol 3-bromo-2,3-diyodo-2-propenílico, carbamato de 3-yodo-2-propinil-n-hexilo, carbamato de 3-yodo-2-propinil-ciclohexilo, carbamato de 3-yodo-2-propinilfenilo;

fenoles tales como tribromofenol, tetraclorofenol, 3-metil-4-clorofenol, 3,5-dimetil-4-clorofenol, diclorofeno, 2-bencil-4-clorofenol, triclosán, diclosán, hexaclorofeno, éster metílico de ácido p-hidroxibenzoico, éster etílico de ácido p-hidroxibenzoico, éster propílico de ácido p-hidroxibenzoico, éster butílico de ácido p-hidroxibenzoico, éster octílico de ácido p-hidroxibenzoico, o-fenilfenol, m-fenilfenol, p-fenilfenol, 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 o alcalinotérreo;

microbicidas con grupo halógeno activado tales como bronidox, 2-bromo-2-nitro-1,3-propanodiol, 2-bromo-4'-hidroxi-acetofenona, 1-bromo-3-cloro-4,4,5,5-tetrametil-2-imidazolidinonas, β-bromo-p-nitro-estireno, cloroacetamida, cloroamina T, 1,3-dibromo-4,4,5,5-tetrametil-2-imidazolidinonas, dicloroamina T, 3,4-dicloro-(3H)-1,2-ditiol-3-ona, 2,2-dibromo-3-nitril-propionamida, 1,2-dibromo-2,4-dicianobutano, halano, halazona, ácido mucoclórico, fenil-(2-clorociano-vinil)sulfona, fenil-(1,2-dicloro-2-cianovinil)sulfona, ácido tricloroisocianúrico;

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

jabones metálicos tales como sales de los metales estaño, cobre y zinc con ácidos nafténico, resinico, grasos superiores y ácido fosfórico tales como por ejemplo naftenato, octoato, 2-etilhexanoato, oleato, fosfato, benzoato de zinc, de cobre, de estaño;

sales metálicas tales como sales de los metales estaño, cobre, zinc, así como también cromatos y dicromatos tales como por ejemplo hidroxicarbonato de cobre, dicromato de sodio, dicromato de potasio, cromato de potasio, sulfato de cobre, cloruro de cobre, borato de cobre, fluorosilicato de zinc, fluorosilicato de cobre;

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

agentes oxidantes tales como peróxido de hidrógeno, ácido peracético, persulfato de potasio;

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

nitrilos tales como 2,4,5,6-tetracloroisofalodinitrilo, ciano-ditioimidocarbamato de disodio;

quinolinas tales como: 8-hidroxiquinolina y sus sales de Cu;

otros fungicidas o bactericidas tales como betoxazina, 5-hidroxi-2(5H)-furanona; 4,5-benzoditiazolinona, 4,5-trimetilenditiazolinona, cloruro de N-(2-p-clorobenzoiletil)-hexaminio, cloruro del ácido 2-oxo-2-(4-hidroxi-fenil)acethidroxímico, tris-N-(ciclohexildiazeniodioxi)-aluminio, N-(ciclo-hexildiazeniodioxi)-tributilestaño o sales de K, bis-N-(ciclohexildiazeniodioxi)-cobre, iprovalicarb, fenhexamida, espiroxamina, carpropamida, diflumetorina, quinoxifeno, famoxadona, polioxorim, acibenzolar-S-metilo, furametpir, tifulzamida, metalaxil-M, bentiavalicarb, metrafenon, ciflufenamida, tiadinil, aceite del árbol del té, fenoxietanol,

zeolitas con contenido de Ag, Zn o Cu solas o incluidas en materiales poliméricos.

De manera muy especialmente preferente se trata en caso de los fungicidas y bactericidas de:

azaconazol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, diniconazol, hexaconazol, metaconazol, penconazol, propiconazol, tebuconazol, diclofluanida, tolifluanida, triadimefon, fluorfolpet, metfuroxam, carboxina, ciclohexilamida del ácido benzo[b]tiofeno-S,S-dioxidocarboxílico, fenciclonilo, 4-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-4-il)-1H-pirrol-3-carbonitrilo, butenafina, imazalilo, N-metil-isotiazolin-3-ona, 5-cloro-N-metilisotiazolin-3-ona, dicloro-N-octilisotiazolinona, mercaptobenzotiazol, tiocianatometilbenzotiazol, tiabendazol, benzisotiazolinona, N-(2-hidroxi-propil)-amino-metanol, (hemi)-formal de alcohol bencilico, N-metilolcloroacetamida, N-(2-hidroxi-propil)-amino-metanol, glutaraldehído, omadina, Zn-omadina, dicarbonato de dimetilo, 2-bromo-2-nitro-1,3-propanodiol, betoxazina, o-ftaldialdehído, 2,2-dibromo-3-nitril-propionamida, 1,2-dibromo-2,4-dicianobutano, 1,3-bis(hidroximetil)-5,5-dimetilimidazolidin-2,4-diona (DMDMH), tetrametilol-acetilen-diurea (TMAD), hemiformal de etilenglicol, ácido p-

ES 2 676 294 T3

hidroxibenzoico, carbendazim, clorofeno, 3-metil-4-clorofenol, o-fenilfenol.

En caso de los alguicidas se trata preferentemente de:

- 5 acetocloro, acifluorfenol, aclonifeno, acroleína, alacloro, alloxidim, ametrina, amidosulfuron, amitrol, sulfamato de amonio, anilofos, asulam, atrazina, azafenidina, aziptrotrina, azimsulfuron,
- 10 benazolina, benfluralina, benfuresat, bensulfuron, bensulfuro, bentazona, benzofencap, benzotiazuron, bifenox, bispiribac, bispiribac-sodio, bórax, bromacilo, bromobutida, bromofenoxim, bromoxinilo, butacloro, butamifos, butralina, butilato, bialafos, benzoil-prop, bromobutida, butroxidim,
- 15 carbetamida, carfentrazona-etilo, carfenstrol, clometoxifen, cloramben, clorobromuron, cloroflurenol, cloridazon, clorimuron, cloronitrofenol, ácido cloroacético, cloroansulam-metilo, cinidon-etilo, clorotoluron, cloroxuron, clorprofam, clorsulfuron, clortal, clortiamida, cinmetilina, cinofulsuron, clefoxidim, cletodim, clomazon, clomeprop, clopiralid, cianamida, cianazina, cicloat, cicloxidim, cloroxinilo, clodinafop-propargil, cumiluron, clometoxifeno, cihalofop, cihalofop-butilo, clopirasuluron, ciclosulfamuron,
- 20 diclosulam, diclorprop, diclorprop-P, diclofop, dietatilo, difenoxuron, difenzoquat, diflufenican, diflufenzopir, dimefuron, dimepiperato, dimetacloro, dimetipin, dinitramina, dinoseb, acetato de dinoseb, dinoterb, difenamida, dipropetrina, diquat, ditiopir, diduron, DNOC, DSMA, 2,4-D, daimuron, dalapon, dazomet, 2,4-DB, desmedifam, desmetrina, dicamba, diclobenilo, dimetamida, ditiopir, dimetametrina,
- 25 eglinazina, endotal, EPTC, esprocarb, etalfluralina, etidimuron, etofumesat, etobenzanida, etoxifen, etametsulfuron, etoxisulfuron,
- 30 fenoxaprop, fenoxaprop-P, fenuron, flamprop, flamprop-M, flazasulfuron, fluazifop, fluazifop-P, fuenacloro, flucloralina, flufenacet, flumeturon, fluoroglicofeno, fluoronitrofenol, flupropanato, flurenol, fluridona, fluorocloridona, fluroxipir, fomesafeno, fosamina, fosametina, flamprop-isopropilo, flamprop-isopropilo-L, flufenpir, flumiclorac-pentilo, flumiprofin, flumioxzim, flurtamon, flumioxzim, flupirsulfuron-metilo, flutiacet-metilo,
- glifosato, glufosinato-amonio
- haloxifop, hexazinona,
- 35 imazametabenz, isoproturon, isoxaben, isoxapirifop, imazapir, imazaquin, imazetapir, ioxinilo, isopropalina, imazosulfuron, imazomox, isoxaflutol, mazapic,
- cetospiradox,
- 40 lactofeno, lenacilo, linuron,
- MCPA, MCPA-hidrazida, MCPA-tioetilo, MCPB, mecoprop, mecoprop-P, mefenacet, mefluidid, mesosulfuron, metam, metamifop, metamitron, metazaclor, metabenzotiazuron, metazol, metoroptrina, metildimron, metilisotiocianato, metabromuron, metoxuron, metribuzina, metsulfuron, molinat, monalid, monolinuron, SMA,
- 45 metolaclor, metosulam, metobenzuron,
- naproanilida, napropamida, naptalam, neburon, nicosulfuron, norflurazon, clorato de sodio,
- 50 oxadiazon, oxifluorfenol, oxisulfuron, orbencarb, orizalina, oxadiargilo,
- propizamida, prosulfocarb, pirazolato, pirazolsulfuron, pirazoxifen, piribenzoxim, piributicarb, piridat, paraquat, pebulat, pendimetalina, pentaclorofenol, pentoxazona, pentanocloro, aceites de petróleo, fenmedifam, picloram, piperofos, pretilacloro, primisulfuron, prodiamina, profoxidim, prometrina, propacloro, propanilo, propaquizafob, propazina, profam, propisocloro, piriminobac-metilo, ácido pelargónico, piritiobac, pirafufenol-etilo,
- 55 quinmerac, quinocloamina, quizalofop, quizalofop-P, quinclorac,
- rimsulfuron
- 60 setoxidim, sifuron, simazina, simetrina, sulfosulfuron, sulfometuron, sulfentrazona, sulcotriona, sulfosato,
- aceites de alquitrán, TCA, TCA-sodio, tebutam, tebutiuron, terbacil, terbumetón, terbutilazina, terbutrina, tiazafluron, tifensulfuron, tiobencarb, tiocarbazil, tralkoxidim, trialato, triasulfuron, tribenuron, triclopir, tridifano, trietazina, trifluralina, ticor, tiazimina, tiazopir, triflusulfuron,
- 65 vernolat.

De manera muy especialmente preferente se trata en el caso de los alguicidas de compuestos de triazina, tales como por ejemplo terbutrina, cibutrina, propazina o terbuton, de compuestos de urea, tales como por ejemplo diuron, benzotiazuron, metabenzotiazuron, tebutiuron e isoproturon, o de uracilos tales como por ejemplo terbacilo.

- 5 Dado el caso, los agentes líquidos de acuerdo con la invención pueden contener adicionalmente estabilizadores de la clase de los inhibidores de la oxidación, neutralizadores de radicales y agentes absorbedores de UV o en cada caso no independientemente entre sí.

- 10 En una forma de realización preferida, los agentes líquidos de acuerdo con la invención no contienen ningún fungicida, bactericida, alguicida y/o insecticida adicional.

En una forma de realización preferida adicional, los agentes líquidos de acuerdo con la invención no contienen ningún epóxido.

- 15 En una forma de realización preferida adicional, los agentes líquidos de acuerdo con la invención no contienen ningún estabilizador del grupo de ácido fórmico, sales de formiato o ésteres de formiato.

- 20 En una forma de realización especialmente preferida, los agentes líquidos de acuerdo con la invención contienen del 20 % al 35 % en peso de IPBC, del 10 % al 25 % en peso de NOIT, del 40 % al 48 % en peso de disolvente y del 1 % al 6 % en peso de un emulsionante, ascendiendo la suma de los cuatro componentes mencionados anteriormente a del 90 % al 100 %, preferentemente del 95 % al 100 % en peso y de manera especialmente preferente del 98 % al 100 % en peso con respecto a la masa total de los agentes líquidos.

- 25 En una forma de realización aún más preferida, los agentes líquidos mencionados anteriormente no comprenden ningún principio activo adicional, ningún epóxido y ningún estabilizador del grupo del ácido fórmico, sales de formiato o ésteres de formiato.

- 30 Los agentes líquidos de acuerdo con la invención pueden producirse por ejemplo de una manera en sí conocida mezclando los componentes individuales.

- 35 La invención se refiere además al uso de los agentes líquidos de acuerdo con la invención para proteger materiales técnicos. Como materiales técnicos se tienen en cuenta especialmente adhesivos, pegamentos, papel, cartón, cuero, madera, materiales derivados de la madera, materiales compuestos de madera y plástico, agentes de pintura, agentes de recubrimiento, revoques, lubricantes refrigerantes y líquidos de transmisión térmica. De manera muy especialmente preferente son agentes de pintura, agentes de recubrimiento, revoques, madera y materiales derivados de la madera.

- 40 La invención se refiere además a un procedimiento para proteger materiales técnicos frente a la infestación y/o destrucción por microorganismos, que se caracteriza porque se dejan actuar los agentes líquidos de acuerdo con la invención no diluidos o diluidos sobre los microorganismos o su hábitat.

La invención se refiere además a materiales técnicos, que pueden obtenerse mediante tratamiento de materiales técnicos con los agentes líquidos de acuerdo con la invención.

- 45 En el caso de pinturas y materiales de recubrimiento se protegen tanto el sistema aún líquido como el seco frente a la infestación por microorganismos, especialmente hongos y algas.

- 50 Como microorganismos que pueden provocar una degradación o una alteración de los materiales técnicos se citan por ejemplo bacterias, hongos, levaduras, algas y microorganismos mucilaginosos. Preferentemente se utilizan los agentes líquidos de acuerdo con la invención frente a hongos, especialmente moho, hongos que cambian el color de la madera y que destruyen la madera (basidiomicetos) así como frente a algas.

Se mencionan por ejemplo microorganismos del siguiente género:

- 55 *Alternaria*, tal como *Alternaria tenuis*, *Aspergillus*, tal como *Aspergillus niger*, *Chaetomio*, tal como *Chaetomium globosum*, *Coniophora*, tal como *Coniophora puetana*, *Lentinus*, tal como *Lentinus tigrinus*, *Penicilium*, tal como *Penicillium glaucum*, *Polyporus*, tal como *Polyporus versicolor*, *Aureobasidio*, tal como *Aureobasidium pullulans*, *Sclerophoma*, tal como *Sclerophoma pityophila*, *Trichoderma*, tal como *Trichoderma viride*, *Escherichia*, tal como *Escherichia coli*, *Pseudomonas*, tal como *Pseudomonas aeruginosa* y estafilococos, tal como *Staphylococcus aureus*.

- 65 La cantidad de aplicación de los agentes líquidos de acuerdo con la invención se ajusta al tipo y a la incidencia de los microorganismos contra los que va a lucharse así como a la composición del material que va a protegerse. La cantidad de utilización óptima puede determinarse mediante series de pruebas fácilmente y de una manera suficientemente conocida por el experto. En general se utilizan del 0,001 % al 5 % en peso del agente líquido de acuerdo con la invención, preferentemente del 0,01 % al 1,0 % en peso, con respecto al material que va a

protegerse.

La ventaja especial de los agentes líquidos de acuerdo con la invención es que son muy estables en almacenamiento a temperaturas elevadas y tampoco cristalizan a temperaturas por debajo de 0 °C. Además se encontró que las formulaciones cambian de color solo de manera reducida con el almacenamiento y pueden incorporarse de la manera más sencilla en el material técnico que va a protegerse. Además, los agentes de acuerdo con la invención permiten la formulación de concentraciones de principio activo de IPBC y NOIT inesperadamente altas.

10 Ejemplos

Ejemplo 1

Se mezcló una solución compuesta por 6,7 g de Rhodiasolv DIB (una mezcla de los diésteres isobutílicos de ácido glutárico, succínico y adípico), 15,22 g de polietilenglicol 300 y 2,50 g de Antarox B 500 (copolímero de bloque de butilpolioxipropileno-polioxietileno, n.º de CAS 9038-95-3) con IPBC y NOIT (relación en peso de 5:3) a temperatura ambiente hasta que no se disolvió más. La solución resultante contenía 34,51 g de NOIT (29,5 % con respecto a la solución total) y 57,95 g (49,9 % con respecto a la solución total) de IPBC. En el plazo de una semana a temperatura ambiente no se observó ninguna precipitación.

Ejemplo 2

Se mezcló una solución compuesta por 15,22 g de polietilenglicol 300 y 2,50 g de Antarox B 500 con IPBC y NOIT (relación en peso de 5:3) a temperatura ambiente hasta que no se disolvió más. La solución resultante contenía 25,9 g de NOIT (29,7 % con respecto a la solución total) y 43,6 g (50,0 % con respecto a la solución total) de IPBC. En el plazo de una semana a temperatura ambiente no se observó ninguna precipitación.

Ejemplo 3

Se dispusieron 15,22 g de polietilenglicol 300 y se mezclaron con IPBC y NOIT (relación de 5:3) a temperatura ambiente hasta que no se disolvió más. La solución resultante contenía 25,8 g de NOIT (29,7 % con respecto a la solución total) y 43,6 g (51,5 % con respecto a la solución total) de IPBC. En el plazo de una semana a temperatura ambiente no se observó ninguna precipitación.

35 Ejemplos 4 a 6

Las soluciones indicadas en la tabla se produjeron mediante mezclado, se almacenaron 2 semanas a 54 °C y tras esto se evaluaron analítica y ópticamente.

- \ N.º de Ejemplo	4	5	6
IPBC	32,16	32,16	32,16
NOIT	19,09	19,09	19,09
Rhodiasolv DIB ¹⁾	13,40	-	13,40
Polietilenglicol 300	30,43	43,83	30,43
Antarox B 500	5,0	5,0	5,0
Contenido de IPBC (tras 2 semanas a 55 °C)	32,0	30,5	32,0
Contenido de NOIT (tras 2 semanas a 55 °C)	19,1	18,9	19,1
Aspecto (tras 2 semanas a 54 °C)	Solución de color amarillo claro, transparente	Solución de color amarillo claro, transparente	Solución de color amarillo claro, transparente
Aspecto (tras una semana a -4 °C)	Solución incolora, transparente	Solución incolora, transparente	Solución incolora, transparente

Todos los datos de los componentes en % en peso.

Ejemplo 7 (para comparación)

Solubilidad de IPBC en Rhodiasolv DIB y PEG 300

Se dispuso el disolvente a temperatura ambiente y se añadió IPBC hasta que siguió existiendo un precipitado. Se agitó posteriormente aún 12 h, se separó por centrifugación la materia sólida y el sobrenadante que quedó se analizó por medio de HPLC. Según esto se determinó una solubilidad de IPBC en Rhodiasolv DIB del 36,1 % en peso y en polietilenglicol 300 del 44,9 % en peso.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Agentes líquidos, que contienen al menos
- carbamato de 3-yodopropargilbutilo (IPBC)
 - n-octilisotiazolinona (NOIT)
- 10 • un disolvente que presenta, con respecto a la presión estándar, un punto de ebullición de 250 °C o más y contiene al menos dos grupos funcionales que se seleccionan de grupos éter, éster o amida o alcohol,
- en los que
- 15 • el disolvente se selecciona del grupo de los polietilenglicoles, polipropilenglicoles, adipatos de dialquilo, succinatos de dialquilo y glutaratos de dialquilo así como mezclas de los disolventes mencionados anteriormente y
- 20 • los agentes líquidos tienen un porcentaje en peso de disolventes que, con respecto a la presión estándar, presentan un punto de ebullición inferior a 250 °C del 0 al 3 % en peso
- y
- 25 • la suma de los contenidos de principio activo de IPBC y NOIT asciende a del 30 % al 80 % en peso.
2. Agente líquido según la reivindicación 1, caracterizado por que el contenido de disolvente asciende a del 40 % al 48 % en peso.
- 30 3. Agente líquido según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que contiene además al menos un emulsionante.
4. Agente líquido según la reivindicación 3, caracterizado por que el contenido de al menos un emulsionante asciende a del 0,001 % al 10 % en peso.
- 35 5. Agente líquido según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que no contiene ningún principio activo adicional.
6. Agente líquido según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que no contiene ningún epóxido ni ningún estabilizador del grupo de ácido fórmico, sales de formiato o ésteres de formiato.
- 40 7. Agente líquido según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que contiene del 20 % al 35 % en peso de IPBC, del 10 % al 25 % en peso de NOIT, del 40 % al 48 % en peso de disolvente y del 1 % al 6 % en peso de emulsionantes, ascendiendo la suma de los cuatro componentes mencionados anteriormente a del 90 % al 100 % con respecto a la masa total del agente líquido.
- 45 8. Uso de agentes líquidos según una de las reivindicaciones 1 a 7 para proteger materiales técnicos.
9. Uso según la reivindicación 8, caracterizado por que materiales técnicos son adhesivos, pegamentos, papel, cartón, cuero, madera, materiales derivados de la madera, materiales compuestos de madera y plástico, agentes de
- 50 pintura, agentes de recubrimiento, revoques, lubricantes refrigerantes y líquidos de transmisión térmica.
10. Material técnico que puede obtenerse mediante tratamiento de materiales técnicos con un agente líquido según una de las reivindicaciones 1 a 7.
- 55 11. Procedimiento para proteger materiales técnicos frente a la infestación y/o la destrucción por microorganismos, caracterizado por que se dejan actuar los agentes líquidos de acuerdo con la invención no diluidos o diluidos sobre los microorganismos o su hábitat.
- 60 12. Uso de NOIT, IPBC y disolventes seleccionados del grupo de los polietilenglicoles, polipropilenglicoles, adipatos de dialquilo, succinatos de dialquilo y glutaratos de dialquilo así como mezclas de los disolventes mencionados anteriormente para la producción de agentes líquidos según una de las reivindicaciones 1 a 7.
13. Uso de emulsionantes para la producción de agentes líquidos según una de las reivindicaciones 3 a 7.