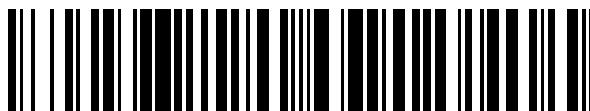


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 759 921**

51 Int. Cl.:

**C08F 2/22** (2006.01)  
**C08F 18/00** (2006.01)  
**C08F 20/00** (2006.01)  
**C08F 10/00** (2006.01)  
**C08F 12/00** (2006.01)  
**A01N 43/56** (2006.01)  
**A01N 25/10** (2006.01)  
**A01N 59/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.08.2016 PCT/EP2016/070521**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **09.03.2017 WO17037118**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2016 E 16758189 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2019 EP 3344664**

54 Título: **Mezclas biocidas**

30 Prioridad:

**02.09.2015 EP 15183408**  
**24.02.2016 EP 16157033**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**12.05.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**UHR, HERMANN y**  
**JAETSCH, THOMAS**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

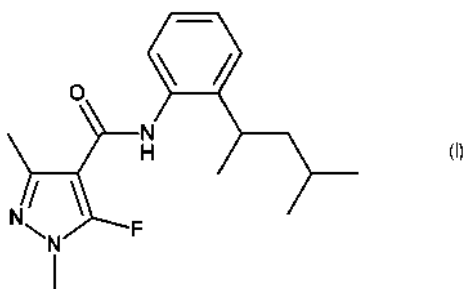
ES 2 759 921 T3

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

Mezclas biocidas

- 5 La invención se refiere a mezclas biocidas, que contienen partículas de polímero, que contienen penflufen, compuestos de cobre y alcanolaminas especiales y a su uso para la protección de madera y de productos de madera, así como a agentes protectores de la madera, que contienen mezclas biocidas, y, dado el caso, principios activos adicionales.
- 10 El penflufen (N-(2-[1,3-dimetilbutilfenil]-5-fluoro-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxamida, n.º de CAS 494793-67-8) es un principio activo fungicida de la clase de las pirazolilcarboxanilidas de fórmula (I) y se conoce por el documento WO 20031010149 A1.



- 15 En combinación con otros principios cativos fungicidas, bactericidas, alguicidas e insecticidas, puede ampliarse el espectro de acción y adaptarse a los requisitos respectivos. Por el documento WO 2012055673 A1 y el documento WO 2012055674 A1 se conoce que penflufen puede usarse en particular para combatir hongos que destruyen la madera.
- 20 Los compuestos de cobre se emplean, debido a su espectro de acción y su rentabilidad de manera variada en la protección de la madera industrial. Se emplean tanto compuestos de cobre micronizados solubles, tal como también insolubles, pero también, tal como se conoce por ejemplo por el documento US 2005/0118280 A1. Los compuestos de cobre solubles habituales, son por ejemplo complejos de Cu-amina, tales como complejos de cobre-monoetanolamina. Además, se emplean compuestos de cobre también junto con otros principios activos para ampliar el espectro de acción. Por el documento US 5635217 se conocen por ejemplo agentes protectores de la
- 25 madera de azoles, compuestos de cobre y alcanolaminas, que proporcionan un espectro de acción adecuado. No obstante, en estas mezclas biocidas es desventajoso que deben emplearse además altas cantidades de azoles tóxicos.
- 30 Existía por lo tanto además la necesidad de una combinación de principios activos que ofrezca una alta protección frente a hongos que destruyen la madera y mediante la que puedan superarse las desventajas del estado de la técnica.
- 35 Sorprendentemente se descubrió ahora una mezcla biocida que contiene partículas de polímero que contienen penflufen, compuestos de cobre y alcanolaminas especiales, que complementa el espectro de acción y es más eficaz que en el caso del uso de penflufen no encapsulado en presencia de compuestos de cobre y alcanolaminas. Además, puede incluso prescindirse del uso adicional de azoles.
- 40 Por lo tanto, es objetivo de la invención una mezcla biocida que contiene partículas de polímero que contienen penflufen, al menos una alcanolamina seleccionada del grupo monoalquilmonoaminas, monoalquildiaminas, dialquilaminas y trialquilaminas, que están sustituidas con uno, dos o tres grupos hidroxilo y al menos un compuesto de cobre o sus complejos de cobre-alcanolamina.
- 45 Como compuestos de cobre en las mezclas biocidas de acuerdo con la invención pueden emplearse compuestos de cobre inorgánicos u orgánicos, solubles en agua o insolubles en agua o sales tales como por ejemplo y preferentemente sulfato de cobre, acetato de cobre, carbonato de cobre, hidróxido de cobre, borato de cobre, fluoruro de cobre, hidróxido-carbonato de cobre, óxido de cobre y cloruro de cobre. Preferentemente se emplean sales de cobre inorgánicas, solubles en agua. De manera especialmente preferente se emplean hidróxido de cobre e
- 50 hidróxido-carbonato de cobre o mezclas de estos compuestos.
- Como alcanolaminas en las mezclas biocidas de acuerdo con la invención se emplean monoalquilmonoaminas, monoalquildiaminas, dialquilaminas y trialquilaminas, que están sustituidas con uno, dos o tres grupos hidroxilo. Por ejemplo y preferentemente se emplean como alcanolaminas isopropanolamina, 1,1-diaminoetanol, 1,2-diaminoetanol, aminoetiletanolamina, dietanolamina, trietanolamina, metiletanolamina y monoetanolamina. De
- 55

manera especialmente preferente se emplean monoalquilmonoaminas C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, monoalquildiaminas C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, y dialquilaminas C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, que están sustituidas con uno o dos grupos hidroxilo. De manera muy especialmente preferente se emplea monoetanolamina.

5 Alquilo representa en el contexto de la invención un resto alquilo lineal o cíclico, no ramificado o ramificado, con 1 a 20 átomos de carbono. Preferentemente alquilo representa un resto alquilo lineal o cíclico, ramificado o no ramificado, con 1 a 14 átomos de carbono, de manera muy especialmente preferente con 1 a 8 átomos de carbono.

10 A modo de ejemplo y preferentemente alquilo representa metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-, i-, s- o t-butilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, neopentilo, 1-etilpropilo, ciclo-hexilo, ciclo-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-decilo y n-dodecilo.

Las partículas de polímero que contienen penflufen pueden producirse a partir de partículas de polímero que se produjeron a partir de materiales naturales, semisintéticos y sintéticos.

15 En el contexto de la invención pueden emplearse como materiales naturales para las partículas de polímero por ejemplo goma arábiga, agar, agarosa, maltodextrina, alginato de sodio, alginato de calcio, dextrano, grasas, ácidos grasos, alcohol cetílico, sólidos de leche, molasas, gelatinas, gluten, albúmina, goma laca, almidones, caseinatos, estearinas, sacarosa, así como ceras, tales como cera de abejas, cera de carnauba y cera espermaceti.

20 Como materiales semisintéticos para las partículas de polímero pueden emplearse por ejemplo acetato de celulosa, acetato-butilato de celulosa, acetato-ftalato de celulosa, nitrato de celulosa, etilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, ftalato de hidroxipropilmetilcelulosa, metilcelulosa, carboximetilcelulosa de sodio, sebo hidrogenado, alcohol mirisítílico, mono- o -dipalmitato de glicerol, aceite de ricino hidrogenado, mono- o -tristearatos de glicerilo y alcohol 12-hidroxiestearilo.

30 Como materiales sintéticos para las partículas de polímero pueden emplearse por ejemplo resinas aminoplásticas, tales como resinas de formaldehído-melamina, resinas de formaldehído-urea, resinas de formaldehído-urea-melamina, poliuretanos, resinas epoxídicas, polímeros y copolímeros de estireno, polímeros y copolímeros acrílicos, tales como poliacrilamida, poli(cianoacrilato de alquilo) y poli(etileno-acetato de vinilo), poli(estirenoacrilamida), monoestearato de aluminio, polímeros de carboxilo-vinilo, poliamidas, poli(metilvinil éter-anhídrido de ácido maleico), poli-(adipil-L-lisina), policarbonatos, politereftalamida, poli-(acetato-ftalato de vinilo), poli-(tereftaloil-L-lisina), poliarilsulfonas, poli-(metacrilato de metilo), poli-(ε-caprolactona), polivinilpirrolidona, polidimetilsiloxano, polioxitilenos, polipropilenos, poliésteres, poli(ácido glicólico), poli(ácido láctico) y sus copolímeros, poli(ácido glutámico), polilisina, poliiminas y poli(alcohol vinílico) o mezclas o copolímeros de los mismos.

40 Para la producción de las partículas de polímero naturales, semisintéticas o sintéticas son conocidos numerosos procedimientos (véase por ejemplo C.A. Finch, R. Bodmeier, *Microencapsulation*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición 2001, Elektronik Release; D.Crespy, K. Landfester, *Beilstein J. of Org. Chem.* **2010**, 6, 1132-1148). Las partículas de polímero que contienen penflufen pueden producirse porque el penflufen se pone en contacto ya antes de la polimerización con los monómeros, para luego polimerizarse. En cambio, estas pueden producirse también porque el penflufen se incorpora en el polímero ya existente. Esto tiene lugar o bien mediante extrusión o mediante emulsión de una solución del polímero y penflufen y la retirada del disolvente (método de emulsión-evaporación). En otra forma de realización, el penflufen puede ponerse en contacto también con las

45 partículas de polímero acabadas para unir por adsorción el penflufen. En la partícula de polímero que contiene penflufen, el penflufen puede estar rodeado por una capa polimérica (forma clásica de la encapsulación) o también al mismo tiempo estar distribuido en el polímero (matriz de polímero). El penflufen puede encontrarse finamente dispersado en el mismo de forma no disuelta, cristalina o amorfa o encontrarse disuelto en el polímero. En el caso de las soluciones en el polímero se habla en la bibliografía con frecuencia también de "soluciones solidificadas",

50 "masas fundidas solidificadas" o "matriz de polímero". En conjunto están abarcadas también formas intermedias y también son relativamente probables, tales como por ejemplo cápsulas, en las que el penflufen está rodeado en el núcleo por el polímero y en cambio adicionalmente se encuentra también penflufen en la envuelta de cápsula, pero también formas en las que por ejemplo esté disuelta una parte del penflufen en el polímero y otra parte se encuentre en forma no disuelta de manera finamente distribuida en el polímero.

55 Penflufen puede emplearse tanto como racemato, en forma enantioméricamente pura o como mezcla enantiomérica enriquecida. También es posible un uso como sal o compuesto de adición de ácido, entendiéndose por las sales en particular sales de sodio, potasio, magnesio, calcio, zinc, aluminio, hierro y cobre y por compuestos de adición de ácido en particular aductos con hidrácidos halogenados, por ejemplo cloruro de hidrógeno y bromuro de hidrógeno, ácidos carboxílicos, tales como por ejemplo ácido fórmico, ácido acético, ácido tartárico y ácido oxálico, ácidos sulfónicos, tales como por ejemplo ácido p-toluenosulfónico así como ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido nítrico. Preferentemente se emplea penflufen.

65 Preferentemente, el polímero de las partículas de polímero que contienen penflufen se compone de polímeros y copolímeros de estireno, así como polímeros y copolímeros acrílicos. De manera especialmente preferente se trata en este caso de poli(acrilatos de alquilo), poli(metacrilatos de alquilo) y copolímeros de acrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> y

metacrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>.

En general, la partícula de polímero que contiene penflufen contiene del 0,1 % en peso al 30 % en peso, preferentemente del 0,2 % en peso al 20 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 0,5 % en peso al 15 % en peso de penflufen con respecto a la cantidad total de partículas de polímero que contienen penflufen. Preferentemente, las partículas de polímero se producen a partir de polímeros a base de monómeros etilénicamente insaturados.

Los monómeros etilénicamente insaturados pueden componerse, o bien como sustancias puras o como mezclas de varios monómeros etilénicamente insaturados.

Preferentemente se trata de monómeros etilénicamente insaturados, no cargados, neutros, que reciben la denominación M1.

Los monómeros adecuados M1 comprenden preferentemente monómeros vinilaromáticos tales como estireno, divinilbenceno, ésteres de ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con 3 a 8 y en particular 3 o 4 átomos de C con alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> o con cicloalcoholes C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, en particular los ésteres del ácido acrílico, del ácido metacrílico, del ácido crotónico, los diésteres del ácido maleico, del ácido fumárico y del ácido itacónico y de manera especialmente preferente los ésteres del ácido acrílico con alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> (= acrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 3-propilheptilo y acrilato de estearilo así como los ésteres del ácido metacrílico con alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de n-hexilo y metacrilato de estearilo. Monómeros adecuados M1 son además ésteres vinílicos y alílicos de ácidos carboxílicos alifáticos con 1 a 20 átomos de C, por ejemplo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, así como los ésteres vinílicos de los ácidos Versatic® (versatatos de vinilo), haluros de vinilo tales como cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno, diolefinas conjugadas tales como butadieno e isopreno, así como olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, tales como etileno, propeno, 1-buteno y n-hexeno. Monómeros preferidos son monómeros vinilaromáticos, en particular estireno, divinilbenceno, acrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, en particular acrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> y metacrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> o mezclas de estos monómeros.

Además, son adecuados como monómeros M1 también amidas de los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados mencionados anteriormente, en particular acrilamida y metacrilamida, nitrilos etilénicamente insaturados tales como metacrilonitrilo y acrilonitrilo, ésteres hidroxialquílicos de los ácidos monocarboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> α,β-etilénicamente insaturados mencionados anteriormente y de los ácidos dicarboxílicos C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> en particular acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de 2- y 3-hidroxi-propilo, metacrilato de 2- y 3-hidroxi-propilo, ésteres de los ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados mencionados anteriormente con polialquilenglicoles C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, en particular los ésteres de estos ácidos carboxílicos con polietilenglicol o alquil-polietilenglicoles, presentando el resto (alquil)polietilenglicol habitualmente un peso molecular en el intervalo de 100 a 3000 g/mol.

Otros monómeros M1 son N-vinilamidas tales como N-vinilformamida, N-vinilpirrolidona, N-vinilimidazol y N-vinilcaprolactama.

Preferentemente, el polímero se construye por al menos el 60 % en peso de monómeros M1, con respecto a la cantidad total de los monómeros empleados. De manera especialmente preferente el porcentaje de monómeros M1 es al menos del 70 % en peso, de manera muy especialmente preferente al menos del 80 % en peso.

Además de los monómeros M1 pueden incorporarse por polimerización dado el caso también monómeros etilénicamente insaturados con grupos aniónicos o catiónicos, es decir, monómeros etilénicamente insaturados, cargados. Los monómeros etilénicamente insaturados con grupos aniónicos o catiónicos reciben la denominación M2.

Entre los monómeros M2 figuran en particular monómeros monoetilénicamente insaturados, que presentan al menos un grupo aniónico, en particular monómeros, que presentan al menos un grupo ácido, preferentemente al menos un grupo ácido sulfónico, un grupo ácido fosfónico o uno o dos grupos ácido carboxílico, así como las sales de los monómeros en particular las sales de metal alcalino, por ejemplo, las sales de sodio o de potasio así como las sales de amonio. Además ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados en particular ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-acriloxietanosulfónico y ácido 2-metacriloxietanosulfónico, ácido 3-acriloxi- y 3-metacriloxipropanosulfónico, ácido vinilbencenosulfónico y sus sales, ácidos fosfónicos etilénicamente insaturados tales como ácido vinilfosfónico y éster dimetílico de ácido vinilfosfónico y sus sales y ácidos monocarboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> y ácidos dicarboxílicos C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> α,β-etilénicamente insaturados en particular ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico. Preferentemente se emplean como monómeros M2 α ácidos monocarboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> y ácidos dicarboxílicos C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> α,β-etilénicamente insaturados.

Entre los monómeros M2 pueden figurar además en particular monómeros monoetilénicamente insaturados, que

presentan al menos un grupo catiónico y/o al menos un grupo protonable en acuoso. Entre los monómeros M2 catiónicos figuran en particular aquellos que presentan un grupo amino protonable, un grupo amonio cuaternario, un grupo imino protonable o un grupo imino cuaternizado. Ejemplos de monómeros M2 con un grupo imino protonable son N-vinilimidazol y vinilpiridinas. Ejemplos de monómeros M2 con un grupo imino cuaternizado son sales de N-alquilvinilpiridinio y sales de N-alquil-N'-vinilimidazolinio tales como cloruro de cloruro de N-metil-N'-vinilimidazolinio o metosulfato.

Ejemplos de monómeros M2 con grupos amino protonables son por ejemplo y preferentemente acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, 2-(N,N-dimetilamino)etilacrilamida, 3-(N,N-dimetilamino)propilacrilamida, 3-(N,N-dimetilamino)propilmetacrilamida, 2-(N,N-dimetilamino)etilmetacrilamida, estos pueden encontrarse por ejemplo como sales de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $1/2 \text{SO}_4^{2-}$  o  $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ . Monómeros con compuestos de amonio cuaternario son por ejemplo y preferentemente cloruro de acrilato de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilo, cloruro de metacrilato de 2-(N,N,N-tri-metilamonio)etilo, cloruro de 2-(N,N,N-trimetilamonio)-etilmetacrilamida, cloruro de 3-(N,N,N-trimetilamonio)propilacrilamida, cloruro de 3-(N,N,N-tri-metilamonio)propilmetacrilamida, cloruro de 2-(N,N,N-trimetilamonio)-etil-acrilamida, así como los metosulfatos y sulfatos correspondientes.

El porcentaje de los monómeros M2 preferentemente no es superior al 35 % en peso, de manera especialmente preferente no superior al 20 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros empleados. De manera muy especialmente preferente se emplea del 80 % en peso al 99,9 % en peso de monómeros M1 y del 0,1 % en peso al 20 % en peso de monómeros M2, con respecto a la cantidad total de los monómeros empleados.

En una forma de realización preferida adicional, la cantidad de monómeros M2 cargados en el polímero es inferior al 0,01 % en peso con respecto a la cantidad total de monómeros empleados. Los monómeros se han descrito anteriormente y pueden emplearse individualmente o en mezcla.

Los iniciadores adecuados para la polimerización en emulsión son los iniciadores de polimerización adecuados para una polimerización en emulsión y usados habitualmente, que desencadenan una polimerización por radicales de los monómeros M. Entre estos figuran azocompuestos, tales como 2,2'-azobis-isobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxi)etil]propionamida, 1,1'-azobis(1-ciclohexanocarbonitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), diclorhidrato de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilen-isobutiroamidina), y diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), peróxidos orgánicos o inorgánicos tales como peróxido de diacetilo, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de diamilo, peróxido de dioctanoilo, peróxido de didecanoilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de bis(o-toluilo), peróxido de succinilo, peracetato de terc-butilo, permaleinato de terc-butilo, perisobutirato de terc-butilo, perpivalato de terc-butilo, peroctoato de terc-butilo, neodecanoato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, peróxido de terc-butilo, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumeno, hexanoato de terc-butilperoxi-2-etilo y peroxidicarbamato de diisopropilo. En cambio, pueden emplearse igualmente iniciadores de radicales solubles en agua, tales como por ejemplo sales del ácido peroxodisulfúrico y sistemas de iniciador redox o azocompuestos catiónicos, tales como por ejemplo azobis(dimetilamidinopropano). Como iniciadores solubles en agua pueden emplearse las sales del ácido peroxodisulfúrico, en particular una sal de sodio, potasio o amonio o un sistema de iniciador redox, como agentes oxidantes una sal del ácido peroxodisulfúrico, peróxido de hidrógeno o un peróxido orgánico tal como hidroperóxido de terc-butilo. Como agente reductor contienen preferentemente un compuesto de azufre que se selecciona en particular de entre hidrogenosulfito de sodio, hidroximetanosulfonato de sodio y el aducto de hidrogenosulfito en acetona. Otros agentes reductores adecuados son compuestos que contienen fósforo tales como ácido fosforoso, hipofosfitos y fosfinatos, así como hidracina o hidrato de hidrazina y ácido ascórbico. Además, los sistemas de iniciador redox pueden contener un aditivo de pequeñas cantidades de sales de metal redox tales como sales de hierro, sales de vanadio, sales de cobre, sales de cromo o sales de manganeso tales como por ejemplo el sistema de iniciador redox ácido ascórbico/sulfato de hierro(II)/peroxodisulfato de sodio.

Preferentemente se emplean iniciadores de radicales solubles en aceite. De manera muy especialmente preferente en el caso de los iniciadores de radicales se trata de 2,2'-azobis-isobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) o mezclas de estos iniciadores.

Además, pueden emplearse dado el caso otras sustancias auxiliares tales como por ejemplo coestabilizadores, sustancias activas en superficie, tales como por ejemplo coloides protectores y emulsionantes de bajo peso molecular, disolventes y plastificantes. En caso de que se empleen agentes auxiliares, estos son preferentemente coestabilizadores, emulsionantes y disolventes.

Los coestabilizadores empleados dado el caso son sustancias que estabilizan la microemulsión frente a la maduración de Ostwald y presentan una solubilidad muy baja en la fase continua. Preferentemente se trata de hidrocarburos alifáticos, lineales, cíclicos o ramificados, lineales, de cadena larga seleccionados del grupo alcanos  $\text{C}_{14}\text{-C}_{25}$  y cicloalcanos  $\text{C}_{14}\text{-C}_{25}$ . De manera especialmente preferente se trata de alcanos  $\text{C}_{14}\text{-C}_{18}$  y cicloalcanos  $\text{C}_{14}\text{-C}_{18}$ , tales como de manera muy especialmente preferente se trata de tetradecano, pentadecano, hexadecano, heptadecano, octadecano y nonadecano o mezclas de estos coestabilizadores.

Cuando se emplean coestabilizadores, entonces la cantidad se encuentra en general entre el 0,05 y el 20 % en

peso, preferentemente entre el 0,1 y el 15 % en peso y de manera muy especialmente preferente entre el 0,2 y el 10 % en peso con respecto a la cantidad total de los monómeros empleados.

5 Como disolventes y plastificantes pueden emplearse en general todas las sustancias que se comportan de forma inerte frente a los monómeros, al polímero generado y al penflufen.

10 Como disolventes preferidos se emplean disolventes orgánicos apróticos dipolares inertes, tales como en particular ésteres de ácidos carboxílicos divalentes, por ejemplo y preferentemente mezclas que contienen adipato de diisobutilo, glutarato de diisobutilo, succinato de diisobutilo (por ejemplo, Rhodiasolv DIB), tal como también alcohol bencílico, polietilenglicoles, polipropilenglicoles.

15 Como plastificantes se emplean preferentemente ftalatos, tales como en particular ftalato de dietilhexilo (DEHP), ftalato de dibutilo (BBP), ftalato de diisononilo (DINP), ftalato de diisodécilo (DIDP), ftalato de diisooctilo (DNOP), ftalato de diisobutilo (DIBP), ftalato de diisohexilo, ftalato de diisoheptilo, ftalato de di-n-octilo, ftalato de dioundécilo, ftalatos de diisotredécilo; adipatos, tales como en particular adipato de dietilhexilo (DEHA), adipato de diisooctilo, adipato de diisononilo, poliésteres del ácido adipico o ácido glutárico, tales como en particular Ultramoll IV® de Lanxess Deutschland GmbH; éster trialquílico del ácido cítrico o ésteres trialquílicos acetilados del ácido cítrico, tales como en particular citrato de acetiltributilo (ATBC); ésteres del ácido trimelítico, tales como en particular trimelitato de tri(2-etilhexilo), trimelitato de tri(isooctilo), trimelitato de tri(isononilo); plastificantes a base de 1,2-diciclohexilo, tales como en particular éster nonílico de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico (Hexamoll®, DINCH); ésteres de ácido alquilsulfónico del fenol, tales como en particular Mesamoll® de Lanxess Deutschland GmbH (n.º de CAS 091082-17-6); mono- y diglicéridos acetilados; diésteres de ácido benzoico, tales como en particular dialquilenglicoles, tales como en particular dibenzoato de dipropilenglicol o benzoato de isononilo; ésteres de trimetilolpropano tales como en particular mezclas de benzoato-2-etilhexanoato de trimetilolpropano; ésteres dialquílicos del ácido tereftálico, tales como en particular tereftalato de di-2-etilhexilo.

20 Como sustancias activas en superficie figuran tanto coloides protectores como emulsionantes de bajo peso molecular, presentando estos últimos a diferencia de los coloides protectores preferentemente un peso molecular inferior a 2000 g/mol, en particular inferior a 1000 g/mol (promedio en masa). Los coloides protectores y emulsionantes de bajo peso molecular pueden ser tanto de naturaleza catiónica, aniónica, neutra como zwitteriónica.

25 Ejemplos de sustancias activas en superficie aniónicas son emulsionantes de bajo peso molecular aniónicos tales como por ejemplo y preferentemente alquilfenilsulfonatos, fenilsulfonatos, alquilsulfatos, alquilsulfonatos, alquiletersulfatos, alquilfenoletersulfatos, alquilpoliglicoleterfosfatos, alquildifeniletersulfonatos, poliarilfenileterfosfatos, alquilsulfosuccinatos, olefinsulfonatos, sulfonatos de parafina, sulfonatos de petróleo, tauridas, sarcosidas, ácidos grasos, ácidos alquilnaftalenosulfónicos, ácidos naftalenosulfónicos, inclusive sus sales de metal alcalino, de metal alcalinotérreo, de amonio y de amina.

30 Coloides protectores aniónicos son por ejemplo y preferentemente ácidos lignosulfónicos, productos de condensación de naftalenos sulfonados con formaldehído o con formaldehído y fenol y dado el caso urea así como productos de condensación de ácido fenolsulfónico, formaldehído y urea, licor residual de lignina-sulfito y lignosulfonatos así como policarboxilatos tales como poliacrilatos, copolímeros de anhídrido de ácido maleico/olefina así como las sales de metal alcalino, de metal alcalinotérreo, de amonio y de amina de los coloides protectores mencionados anteriormente. Coloides protectores no iónicos son por ejemplo y preferentemente polietilenglicol, polipropilenglicol, copolímeros de bloque de polietilenglicol/polipropilenglicol, polietilenglicolalquil éter, polipropilenglicolalquil éter, copolímeros de bloque de polietilenglicol/polipropilenglicol éter y sus mezclas.

35 Otros coloides protectores, de alto peso molecular, son por ejemplo y preferentemente carboximetilcelulosa, polímeros en polvo, en grano o en forma de látex, naturales y sintéticos, tales como goma arábiga, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), así como fosfolípidos naturales, tales como cefalinas y lecitinas y fosfolípido sintético así como aceites de parafina.

40 Emulsionantes de bajo peso molecular no iónicos son por ejemplo y preferentemente alcoxilatos de alquilfenol, alcoxilatos de alcohol, alcoxilatos de amina grasa, éster de ácido graso de polioxietilenglicol, alcoxilatos de aceite de ricino, alcoxilatos de ácido graso, alcoxilatos de amida de ácido graso, polidietanolamidas de ácido graso, etoxilatos de lanolina, ésteres de poliglicol de ácido graso, alcohol isotredécílico, amidas de ácido graso, metilcelulosa, ésteres de ácido graso, aceites de silicona, alquilpoliglicósidos y ésteres de ácido graso de glicerol.

45 Emulsionantes de bajo peso molecular catiónicos son por ejemplo y preferentemente sales de amonio cuaternario, por ejemplo sales de trimetil- y trietil-alquil C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-amonio, tales como sales de cocotrimetilamonio, sales de trimetilcetilamonio, sales de dimetil- y dietil-di-alquil C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-amonio, tales como sales de didecildimetilamonio y sales de dicododimetilamonio, sales de metil- y etil-tri-alquil C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-amonio, tales como sales de metiltrioctilamonio, sales de alquil C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-di-alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-bencilamonio, tales como sales de trietilbencilamonio y sales de cocobencildimetilamonio, sales de metil- y etil-di-alquil C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-poli(oxietil)amonio, por ejemplo sales de didecilmetilpoli(oxietil) amonio, sales de N-alquil C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-piridinio, por ejemplo sales de N-laurilpiridinio, sales de N-metil- y N-etil-N'-alquil C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-morfolinio, así como sales de N-metil- y N-etil-N'-alquil C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-imidazolinio, en particular

los haluros, boratos, carbonatos, formiatos, acetatos, propionatos, hidrogenocarbonatos, sulfatos y metosulfatos.

Emulsionantes de bajo peso molecular zwitteriónicos son aquellos con estructuras betaínicas. Las sustancias de este tipo son conocidas por el experto en la materia y pueden deducirse del estado de la técnica correspondiente (véase por ejemplo R. Heusch, en Ullmanns Enciclopedia of Industrial Chemistry, 5ª. Ed. On CD-ROM, Wiley-VCH 1997, "Emulsions", capítulo 7, tabla 4).

La cantidad de emulsionante de bajo peso molecular se encuentra habitualmente en el intervalo del 0,1 % en peso al 15 % en peso, en particular en el intervalo del 0,2 % en peso al 12 % en peso y de manera especialmente preferente del 0,7 % en peso al 10 % en peso con respecto a la cantidad total de los monómeros empleados.

Para aumentar la eficacia, pero también para conservar las suspensiones generadas, las partículas de polímero que contienen penflufen pueden contener dado el caso otros compuestos de acción antimicrobiana, fungicidas, bactericidas, herbicidas, insecticidas u otros principios activos. Estas mezclas pueden tener un espectro de acción aún más amplio. Estos compuestos pueden emplearse tal como el penflufen, disueltos o dispersados en los monómeros. En muchos casos a este respecto se obtienen efectos sinérgicos, es decir la eficacia de la mezcla es mayor que la eficacia de los componentes individuales. Componentes de mezcla o biocidas especialmente favorables son por ejemplo los siguientes compuestos:

triazoles tales como:

azaconazol, azociclotina, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, difenoconazol, diniconazol, epoxiconazol, etaconazol, fenbuconazol, fenclorazol, fenetanilo, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, furconazol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, isozofós, miclobutanilo, metconazol, paclobutrazol, penconazol, propiconazol, protioconazol, simeconazol, (+)-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;

imidazoles tales como:

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

piridinas y pirimidinas tales como:

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

inhibidores de succinato deshidrogenasa tales como:

benodanilo, carboxima, carboxima sulfóxido, ciclafluramida, fenfuram, flutanilo, furcarbanilo, furmeciclox, mebenilo, mepronilo, metfuroxam, metsulfovax, nicobifeno, pirocarbolida, oxicarboxina, Suirilan, Seedvax;

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:

diclofluanida, toliifluanida, folpet, fluorofolpet, captan, captofol;

benzimidazoles tales como:

carbendazima, benomilo, fuberidazol, tiabendazol o sus sales;

derivados de morfolina tales como:

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

benzotiazoles tales como:

2-mercaptobenzotiazol;

dióxidos de benzotiofeno tales como:

S,S-dióxido de N-ciclohexil-benzo[b]tiofeno-carboxamida;

benzamidas tales como:

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

compuestos de boro tales como:

ácido bórico, éster de ácido bórico, borax;

compuestos de formaldehído y de escisión de formaldehído tales como:

mono-(poli)-hemiformal de alcohol bencílico, 1,3-bis(hidroximetil)-5,5-dimetilimidazolidin-2,4-diona (DMDMH),

- 5 bisoxazolidina, n-butanol-hemiformal, cloruro de cis 1-(3-cloroalil)-3,5,7-triaza-1-azoniaadamantano, 1-[1,3-bis(hidroxiometil-2,5-dioximidazolidin-4-il)-1,3-bis(hidroxiometil)urea, dazomet, dimetilolurea, 4,4-dimetil-oxazolidina, etilenglicol-hemiformal, 7-etilbicyclooxazolidina, hexa-hidro-S-triazina, hexametilentetramina, N-hidroxiometil-N'-metiltiurea, metilbismorfolina, N-(hidroxiometil)glicinato de sodio, N-metilolcloracetamida, oxazolidina, paraformaldehído, tauroлина, tetrahidro-1,3-oxazina, N-(2-hidroxiopropil)-amina-metanol, tetra-metilol-acetilen-diurea (TMAD);
- isotiazolinonas tales como:  
10 N-metilisotiazolin-3-ona, 5-cloro-N-metilisotiazolin-3-ona, 4,5-dicloro-N-octilisotiazolin-3-ona, 5-cloro-N-octilisotiazolinona, N-octil-isotiazolin-3-ona, 4,5-trimetilen-isotiazolinona, 4,5-benzisotiazolinona;
- aldehídos tales como:  
cinamaldehído, formaldehído, glutraralaldehído, β-bromocinamalaldehído, o-ftaldialdehído;
- 15 tiocianatos tales como:  
tiocianatometiltiobenzotiazol, metilbistiocianato;
- compuestos de amonio cuaternario y guanidinas tales como:  
20 cloruro 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;
- fenoles tales como:  
25 tribromofenol, tetraclorofenol, 3-metil-4-clorofenol, 3,5-dimetil-4-clorofenol, diclorofeno, 2-bencil-4-clorofenol, triclosán, diclosán, hexaclorofeno, éster metílico de ácido p-hidroxi benzoico, éster etílico de ácido p-hidroxi benzoico, éster propílico de ácido p-hidroxi benzoico, éster butílico de ácido p-hidroxi benzoico, éster octílico de ácido p-hidroxi benzoico, 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 y de metal alcalinotérreo;
- 30 microbicidas con grupo halógeno activado tales como:  
bronopol, bronidox, 2-bromo-2-nitro-1,3-propanodiol, 2-bromo-4'-hidroxi-acetofenona, 1-bromo-3-cloro-4,4,5,5-tetrametil-2-imidazolidinona, β-bromo-β-nitroestireno, cloracetamida, cloramina T, 1,3-dibromo-4,4,5,5-tetrametil-2-imidazolidinona, dicloroamina T, 3,4-dicloro-(3H)-1,2-ditol-3-ona, 2,2-dibromo-3-nitril-propionamida, 1,2-dibromo-2,4-dicianobutano, halano, halazonas, ácido mucoclórico, fenil-(2-cloro-cian-vinil)sulfona, fenil-(1,2-dicloro-2-cianvinil)sulfona, ácido tricloroisocianúrico;
- 35 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;
- 40 metoxiacrilatos o similares tales como:  
azoxistrobina, dimoxistrobina, fluoxastrobina, kresoxim-metilo, metominostrobina, 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);
- 45 jabones de metal tales como:  
sales de los metales estaño, cobre y zinc con ácidos naftenoicos, ácidos grasos, ácidos de resina y ácido fosfórico, superiores tales como por ejemplo naftenato, octoato, 2-etilhexanoato, oleato, fosfato, benzoato de estaño, cobre, zinc;
- 50 sales de metal 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;
- 55 óxidos tales como:  
óxidos de los metales estaño, cobre y zinc tales como por ejemplo óxido de tributilestaño, Cu<sub>2</sub>O, CuO, ZnO;
- 60 agentes oxidantes tales como:  
peróxido de hidrógeno, ácido peracético, persulfato de potasio;
- ditiocarbamatos tales como:  
cufraneb, ferban, N-hidroxiometil-N'-metil-ditiobarbamato de potasio, dimetilditiocarbamato de Na o K, mancozeb, maneb, metam, metiram, tiram, zineb, ziram;
- 65 nitrilos tales como:



2,4,5,6-tetracloroisofталodinitrilo, ciano-ditioimidocarbamato de sodio;

quinolinas tales como:

8-hidroxiquinolina y sus sales de Cu;

5

otros fungicidas y bactericidas tales como:

10 betoxaxina, 5-hidroxi-2(5H)-furanona; 4,5-benzdiazolinona, 4,5-trimetilenditiazolinona, cloruro de N-(2-p-clorobenzoilet)-hexaminio, cloruro de ácido 2-oxo-2-(4-hidroxi-fenil)acethidroxicico, tris-N-(ciclohexildiazeniodioxi)-aluminio, N-(ciclohexildiazeniodioxi)-tributilestaño o sales de K, bis-N-(ciclohexildiazeniodioxi)-cobre, iprovalicarb, fenhexamida, espiroxamina, darpropamida, diflumetorin, quinoxifen, famoxadona, polioxorim, acibenzolar-S-metilo, furametpir, tfluzamida, metalaxil-M, bentiavalicarb, metrafenona, ciflufenamida, tiadinilo, aceite de árbol de té, fenoxietanol,

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

Se prefieren muy especialmente mezclas con

20 azaconazol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, diniconazol, diuron, hexaconazol, metaconazol, penconazol, propiconazol, tebuconazol, diclofluanida, toliifluanida, fluorofolpet, metfuroxam, carboxina, ciclohexilamida de ácido benzo[b]tiofen-S,S-dióxido-carboxílico, fencpiclonilo, 4-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-4-il)-1H-pirrol-3-carbo-nitrilo, butenafina, imazalilo, N-metil-isotiazolin-3-ona, 5-cloro-N-metilisotiazolin-3-ona, N-octilisotiazolin-3-ona, dicloro-N-octilisotiazolinona, mercaptobenzotiazol, tiocianatometilbenzotiazol, tiabendazol, benzisotiazolinona, N-(2-hidroxi-propil)-amino-metanol, (hemi)formal de alcohol bencílico, N-metilolcloracetamida, N-(2-hidroxi-propil)-amin-metanol, glutaraldehído, omadina, omadina de Zn, dicarbonato de dimetilo, 2-bromo-2-nitro-1,3-propanodiol, betoxaxina, o-ftaldialdehído, 2,2-dibromo-3-nitril-propionamida, 1,2-dibromo-2,4-dicianobutano, 1,3-bis(hidroxi-metil)-5,5-dimetilimidazolidin-2,4-diona (DMDMH), tetrametilol-acetilen-diurea (TMAD), hemiformal de etilenglicol, ácido p-hidroxi-benzoico, carbendazim, clorofeno, 3-metil-4-clorofenol, o-fenilfenol.

30 Además, junto a los fungicidas y bactericidas mencionados anteriormente se producen también mezclas muy efectivas con otros principios activos:

Insecticidas / acaricidas / nematocidas:

35 abamectina, acefato, acetamiprid, acetoprol, acrinatrina, alanicarb, aldicarb, aldoxicarb, aldrina, aletrina, alfa-cipermetrina, amidoflumet, amitraz, avermectina, azadiractina, azinfós A, azinfós M, azociclotina,

40 Bacillus thuringiensis, bartrina, 4-bromo-2(4-clorofenil)-1-(etoximetil)-5-(trifluorometil)-1H-pirrol-3-carbonitrilos, bendiocarb, benfuracarb, bensultap, betaciflutrina, bifentrina, bioresmetrina, bioaletrina, bistriflurona, bromorfos A, bromorfos M, bufencarb, buprofezina, butatofós, butocarboxina, butoxicarboxima,

45 cadusafos, carbarilo, carbofurano, carbofenotona, carbosulfano, cartap, quinometionato, cloetocarb, clordano, cloretoxifos, clorfenapir, clorfenvinfos, clorfluazurón, clormefos, N-[(6-cloro-3-piridinil)metil]-N'-ciano-N-metil-etanoimid-amida, clorpicrina, clorpirifos A, clorpirifos M, cis-resmetrina, clocitrina, clotiazobeno, cipofenotrina, clofentezina, coumafos, cianofos, cicloprotrina, ciflutrina, cihalotrina, cihexatina, cipermetrina, ciromazina,

50 decametrina, deltametrina, demetón M, demetón S, demetón-S-metilo, diafentiurona, dialifos, diazinona, 1,2-dibenzoil-1-(1,1-dimetil)hidrazina, DNOC, diclofentona, diclorvos, diclifos, dicrotfos, difetialona, diflubenzurona, dimetoato, carbamato de 3,5-dimetilfenil-metilo, dimetil-(fenil)-silil-metil-3-fenoxibencil éter, dimetil(4- etoxifenil)-sililmetil-3-fenoxibencil éter, dimetilvinfos, dioxatión, disulfoton,

eflusilano, emamectina, empenetrina, endosulfan, EPN, esfenvalerato, etiofencarb, etiión, etofenprox, etrimfos, etoxazol, etobenzanida,

55 fenamifos, fenazaquina, óxido de fenbutatina, fenflutrina, fenitrotión, fenobucarb, fenotiocarb, fenoxicarb, fenpropatrina, fenpirad, fenpiroximato, fensulfotión, fentiión, fenvalerato, fipronilo, flonicamida, fluacipirim, fluazurón, flucicloxurón, flucitrinato, flufenerim, flufenoxurón, flupirazofos, flufenzina, flumetrina, flufenprox, fluvalinato, fonofos, formetanato, formotión, fosmetilan, fostiazato, fubfenprox, furatiocarb

60 halofenocida, HCH (n.º de CAS: 58-89-9), heptenofos, hexaflumurón, hexitiazox, hidrametilnona, hidropreno,

imidacloprid, imiprotrina, indoxicarb, iprinomectina, iprobenfos, isazofos, isoamidofos, isofenfos, isoprocarb, isoprotiolano, isoxatión, ivermectina, lama-cihalotrina, lufenurón,

65 cadedrina,

lambda-cihalotrina, lufenurón,

malatión, mecarbam, mervinfos, mesulfenfos, metaldehído, metacrifos, metamidofos, metidatión, metiocarb, metomilo, metalcarb, milbemectina, monocrotofos, moxiectina,

5 naled, NI 125, nicotina, nitenpiram, noviflumurón,

ometoato, oxamilo, oxidemetón M, oxideprofos,

10 paratión A, paratión M, penflurón, permetrina, etilcarbamato de 2-(4-fenoxifenoxi)-etilo, fentoato, forato, fosalona, fosmet, fosfamidón, foxim, pirimicarb, pirimifos M, pirimifos A, praletrina, profenofos, promecarb, propafos, propoxur, protiofos, protoato, pimetrozina, piraclafos, piridafentión, piresmetrina, piretro, piridabén, piridalilo, pirimidifen, piriproxifén, pirtiobac-sódico,

15 quinalfos,

resmetrina, rotenona,

salitión, sebufos, silafluofén, espinosad, espirodiclofén, espiromesifén, sulfotep, sulprofos,

20 tau-fluvalinato, aceites de alquitrán, tebufenozida, tebufenpirad, tebupirimfos, teflubenzurón, teflutrina, temefos, terbam, terbufos, tetraclorvinfos, tetrametrina, tetrametacarb, tiaclopid, tiafenox, tiametoxam, tiapronilo, tiodicarb, tiofanox, tiazofos, tiociclam, tiometón, tionazina, turingiensina, tralometrina, transíltrina, triaratén, triazofos, triazamato, triazurón, triclorfon, triflumurón, trimetacarb,

25 vamidotión, xililcarb, zetametrina;

molusquicidas:  
acetato de fentina, metaldehído, metiocarb, niclosamida;

30 herbicidas y alguicidas:

acetoclor, acifluorfen, aclonifen, acroleína, alaclor, aloxidima, ametrina, amidosulfurón, amitrol, sulfamato de amonio, anilofos, asulam, atrazina, azafenidina, aziptrotrina, azimsulfurón,

35 benazolina, benfluralina, benfuresato, bensulfurón, bensulfuro, bentazona, benzofencap, benzotiazurón, bifenox, bispiribac, bispiribac-sódico, bórax, bromacilo, bromobutida, bromofenoxima, bromoxinilo, butaclor, butamifos, butralina, butilato, bialafos, benzoil-prop, bromobutida, butroxidima,

40 carbetamida, carfentrazona-etilo, carfenstrol, clometoxifén, clorambén, clorbromurón, clorflurenol, cloridazón, clorimurón, clornitrofen, ácido cloroacético, cloransulam-metilo, cinidon-etilo, clorotolurón, cloroxurón, clorprofam, clorsulfurón, clortal, clortiamida, cinmetilina, cinofulsurón, clefoxidim, cletodima, clomazona, clomeprop, clopiralida, cianamida, cianazina, cibufrina, cicloato, cicloxidima, cloroxinilo, clodinafop-propargilo, cumilurón, clometoxifén, cihalofop, cihalofop-butilo, clopirasulurón, ciclosulfamurón,

45 diclosulam, diclorprop, diclorprop-P, diclofop, dietatilo, difenoxurón, difenzoquat, diflufenicán, diflufenzopir, dimefurón, dimepiperato, dimetaclor, dimetipina, dinitramina, dinoseb, acetato de dinoseb, dinoterb, difenamida, dipropetrina, diquat, ditiopir, diurón, DNOC, DSMA, 2,4-D, daimurón, dalapon, dazomet, 2,4-DB, desmedifam, desmetrina, dicamba, diclobenilo, dimetamida, ditiopir, dimetametrina,

50 eglinazina, endotal, EPTC, esprocarb, etalfluralina, etidimurón, etofumesato, etobenzanida, etoxifén, etametsulfurón, etoxisulfurón,

fenoxaprop, fenoxaprop-P, fenurón, flamprop, flamprop-M, flazasulfurón, fluazifop, fluazifop-P, fuenaclor, flucloralin, flufenacet, flumeturón, fluorocglicofén, fluoronitrofen, flupropanato, flurenol, fluridona, flurocloridona, fluroxipir, fomesafén, fosamina, fosametina, flamprop-isopropilo, flamprop-isopropil-L, flufenpir, flumiclorac-pentilo, flumipropin, flumioxzim, flurtamona, flumioxzim, flupirsulfurón-metilo, flutiacet-metilo,

55 glifosato, glufosinato-amonio,

60 haloxifop, hexazinona,

imazametabenz, isoproturón, isoxabén, isoxapirifop, imazapir, imazaquin, imazetapir, ioxinilo, isopropalin, imazosulfurón, imazomox, isoxaflutol, imazapic,

65 cetospiradox,

lactofén, lenacilo, linurón,

5 MCPA, MCPA-hidrazida, MCPA-tioetilo, MCPB, mecoprop, mecoprop-P, mefenacet, mefluidida, mesosulfurón, metam, metamifop, metamitrón, metazaclor, metabenzotiazurón, metazol, metoroptrina, metildimrón, isotiocianato de metilo, metobromurón, metoxurón, metribuzina, metsulfurón, molinato, monalida, monalinurón, MSMA, metolaclor, metosulam, metobenzurón,

10 naproanilida, napropamida, naptalam, neburón, nicosulfurón, norflurazon, clorato sódico,

oxadiazón, oxifluorfén, oxisulfurón, orbencarb, orizalina, oxadiargilo,

15 propizamida, prosulfocarb, pirazolato, pirazolsulfurón, pirazoxifén, piribenzoxim, piributicarb, piridato, paraquat, pebulato, pendimetalina, pentaclorofenol, pentoxazona, pentanoclor, aceites de petróleo, fenmedifam, picloram, piperofos, pretilaclor, primisulfurón, prodiamina, profoxidim, prometrina, propaclor, propanilo, propaquizafob, propazina, profam, propisoclor, piriminobac-metilo, ácido pelargónico, piritiobac, piraflufén-etilo,

20 quinmerac, quincloamina, quizalofop, quizalofop-P, quinclorac,

rimsulfurón,

setoxidim, sifurón, simazina, simetrina, sulfosulfurón, sulfometurón, sulfentrazona, sulcotriona, sulfosato,

25 aceites de alquitrán, TCA, TCA-sódico, tebutam, tebutiurón, terbacilo, terbumetón, terbutilazina, terbutrina, tiazafurón, tifensulfurón, tiobencarb, tiocarbazilo, tralcoxidim, trialato, triasulfurón, tribenurón, triclopir, tridifano, trietazina, trifluralina, tior, tidiazimina, tiazopir, triflusulfurón, vernolato.

30 Tidiazimina, tiazopir, triflusulfurón, vernolato.

La producción de partículas de polímero que contienen penflufen tiene lugar preferentemente en una polimerización en emulsión de aceite en agua por radicales en la que se polimeriza al menos un monómero etilénicamente insaturado en presencia de penflufen o sus sales y compuestos de adición de ácido y en presencia de un iniciador de radicales.

35 Habitualmente para la producción de las partículas de polímero que contienen penflufen de acuerdo con la invención se produce en primer lugar una emulsión. En general, para la producción de esta emulsión se mezclan en primer lugar los monómeros y penflufen o sus sales y compuestos de adición de ácido, dado el caso en presencia de sustancias auxiliares adicionales. La adición puede tener lugar a este respecto de modo que en una etapa se añade la cantidad completa de los monómeros y del penflufen a la solución acuosa. Pero esta puede tener lugar también de forma dosificada. En el caso de la adición dosificada, la adición tiene lugar por regla general al menos a lo largo de un periodo de tiempo de 0,5 h. Preferentemente, la adición tiene lugar en un periodo de tiempo de 0,5 a 5 horas. Dado el caso se ajusta un valor de pH neutro. La emulsión de aceite en agua de monómeros, penflufen y dado el caso emulsionantes de bajo peso molecular, coloides protectores y coestabilizadores se convierte por regla general con la generación de altas fuerzas de cizalladura en una emulsión con partículas del tamaño deseado. Para generar altas fuerzas de cizalladura, se usan en general sistemas de roto estator tales como Ultraturrax, ultrasonidos, dispersadores de alta presión o unidades de boquilla de flujo axial. Habitualmente se añade entonces el iniciador de radicales. El iniciador de radicales puede en cambio haberse añadido de manera igualmente adecuada a la mezcla de monómeros y penflufen, antes de emulsionarse la mezcla. Por regla general, la emulsión generada se calienta entonces. Habitualmente, la emulsión calentada se agita posteriormente durante un periodo de tiempo de 1 a 20 horas, preferentemente de 8 a 15 horas. La suspensión generada de las partículas de polímero que contienen penflufen no necesita por regla general ningún procesamiento adicional. Las partículas de polímero que contienen penflufen pueden, en cambio, también aislarse y secarse y después procesarse adicionalmente. El aislamiento de las partículas de polímero que contienen penflufen puede tener lugar por ejemplo mediante filtración y evaporación del agua, por ejemplo, en el secador por pulverización. En caso de que, dentro del procedimiento de producción de las partículas de polímero que contienen penflufen tenga que ajustarse el valor de pH, entonces tiene lugar el ajuste del valor de pH habitualmente con el uso de sales de metal alcalino de carbonatos hidrogenocarbonatos, fosfatos, hidrogenofosfatos, dihidrogenofosfatos, citratos o mediante el uso de compuesto de metal alcalino de ácidos orgánicos débiles.

60 Preferentemente, la producción de las partículas de polímero que contienen penflufen tiene lugar de modo que se dispone previamente en primer lugar la solución acuosa, que contiene preferentemente emulsionantes de bajo peso molecular. Una mezcla adicional, que contiene los monómeros y los principios activos, en particular penflufen, y dado el caso sustancias auxiliares adicionales, e iniciadores de radicales solubles en aceite se añade entonces de forma dosificada o también esencialmente en una cantidad, a la solución acuosa. Después se añade preferentemente el iniciador de radicales soluble en aceite. Preferentemente se emulsiona después la emulsión bajo

65

altas fuerzas de cizalladura, para llegar al tamaño de partícula deseado. La emulsión se calienta preferentemente después y se agita posteriormente durante un periodo de tiempo de preferentemente 8 a 15 horas. Preferentemente, la suspensión acuosa de las partículas de polímero que contienen penflufen se procesa entonces para dar mezclas biocidas de acuerdo con la invención.

5 La polimerización tiene lugar en general a temperaturas entre 50 °C y 90 °C. En cambio, la polimerización puede llevarse a cabo también a temperaturas más altas o más bajas. Preferentemente, la polimerización tiene lugar a de 60 °C a 80 °C.

10 En general se emplean del 0,1 % en peso al 30 % en peso, preferentemente del 0,2 % en peso al 20 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 0,5 % en peso al 15 % en peso de penflufen con respecto a la cantidad total de los monómeros en el procedimiento de producción de las partículas de polímero que contienen penflufen.

15 Los pesos moleculares de las partículas de polímero que contienen penflufen pueden variar en un intervalo muy amplio, preferentemente tienen un peso molecular de 10.000 a 100.000 g/mol.

20 Las partículas de polímero que contienen penflufen presentan habitualmente un diámetro de partícula medio inferior a 1,5 µm, preferentemente de 20 nm a 1 µm, de manera especialmente preferente de 50 nm a 600 nm. La determinación del diámetro de partícula medio tiene lugar mediante difracción láser de acuerdo con la norma ISO 13320-1.

25 Cuando dentro de la solicitud de patente se hace referencia a una fase de aceite, quiere entonces expresarse en ese caso la fase en la que se han disuelto mutuamente los compuestos empleados, esencialmente insolubles en agua. La fase de aceite contiene en general el o los monómeros, penflufen, iniciador de radicales soluble en aceite, dado el caso un coestabilizador, dado el caso principios activos adicionales y dado el caso otras sustancias auxiliares.

La fase acuosa contiene en general uno o varios emulsionantes y/o coloides protectores y dado el caso sales y captadores de radicales, que impedirán que la polimerización comience en la fase acuosa.

30 La relación de fase de aceite con respecto a la fase acuosa puede variarse en un gran intervalo. En general, la relación asciende a de 10:1 a 1:10, preferentemente de 5:1 a 1:5.

35 Las partículas de polímero que contienen penflufen se mezclan entonces en general con los compuestos de cobre y las alcanolaminas para dar las mezclas biocidas de acuerdo con la invención. En cambio, pueden mezclarse asimismo los compuestos de cobre en primer lugar con las alcanolaminas y luego agregarse a las partículas de polímero que contienen penflufen y de esta manera producirse las mezclas biocidas de acuerdo con la invención. Preferentemente, pueden añadirse disolventes a las alcanolaminas y/o a los compuestos de cobre. Preferentemente se emplea agua disolvente. Preferentemente se mezclan en primer lugar los compuestos de cobre con las alcanolaminas y dado el caso el disolvente y luego se añaden a las partículas de polímero que contienen penflufen.

40 En el contexto del mezclado de los compuestos de cobre con las alcanolaminas se generan complejos de cobre-alcanolamina. Estos pueden producirse por separado o emplearse también *in situ* sin separación adicional.

45 El complejo de cobre-alcanolamina contiene habitualmente una alcanolamina soluble en agua. Los complejos de cobre-alcanolamina adecuados incluyen complejos de etanolamina-cobre, complejos de dietanolamina-cobre, complejos de trietanolamina-cobre, y cualquier combinación de cualesquiera de los mencionados anteriormente.

50 La relación molar de los compuestos de cobre con respecto a penflufen puede variarse en un amplio intervalo. En general se emplea cobre en exceso. Preferentemente, la relación molar de los compuestos de cobre con respecto a penflufen se encuentra en un intervalo de 150:1 a 2:1. De manera especialmente preferente, la relación molar se encuentra entre 120:1 y 3:1 y de manera muy especialmente preferente entre 90:1 y 5:1.

55 La relación molar de alcanolaminas con respecto a penflufen puede variarse en un amplio intervalo. Preferentemente, la relación molar de alcanolaminas con respecto a penflufen se encuentra en un intervalo de 600:1 a 8:1. De manera especialmente preferente, la relación molar de alcanolaminas con respecto a penflufen se encuentra entre 480:1 y 15:1 y de manera muy especialmente preferente entre 360:1 y 20:1.

60 La relación molar de alcanolaminas con respecto a cobre puede variarse en un amplio intervalo. Preferentemente, la relación molar de alcanolaminas con respecto a cobre se encuentra en un intervalo de 10:1 a 1:1. De manera especialmente preferente, la relación molar de alcanolaminas con respecto a cobre se encuentra entre 8:1 y 2:1.

65 La relación molar de cobre con respecto a penflufen puede variarse en un amplio intervalo. En general se emplea cobre en exceso. Preferentemente, la relación molar de cobre con respecto a penflufen se encuentra en un intervalo de 600:1 a 8:1. De manera especialmente preferente, la relación molar de cobre con respecto a penflufen se encuentra entre 600:1 y 20:1 y de manera muy especialmente preferente entre 600:1 y 40:1.

Las mezclas biocidas de acuerdo con la invención pueden convertirse mediante adición de agentes auxiliares

- adicionales, tales como por ejemplo disolventes y diluyentes, antioxidantes, captadores de radicales, estabilizadores UV, tales como absorbedores UV y quelantes, antiespumantes, así como otros biocidas, espesantes y agentes conservantes de estructura para dar agentes protectores de la madera o también emplearse directamente sin adición adicional de estos ingredientes. Preferentemente, a las mezclas biocidas de acuerdo con la invención
- 5 pueden añadirse, disolventes y diluyentes y dado el caso después espesantes, antiespumantes, biocidas adicionales y agentes conservantes de estructura.
- Como disolventes y diluyentes se tienen en cuenta esencialmente: compuestos aromáticos, tales como xileno, tolueno o alquilnaftalenos, compuestos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados, tales como
- 10 clorobenzenos o cloroetilenos, hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano o parafinas, por ejemplo, fracciones de petróleo, alcoholes, tales como butanol o glicol así como sus éteres y ésteres, así como agua.
- Como espesantes se emplean a modo de ejemplo polisacáridos, goma xantana, silicatos de sodio o magnesio, heteropolisacáridos, alginatos, carboximetilcelulosa, goma arábiga o poli(ácidos acrílicos). Preferentemente se
- 15 emplea como espesante goma xantana.
- Como agentes conservantes de estructura se emplean por ejemplo y preferentemente biocidas, bactericidas y fungicidas.
- 20 Como antiespumantes pueden emplearse en general sustancias tensioactivas que solo son débilmente solubles en la solución tensídica. Antiespumantes preferidos son aquellos que se derivan de grasas y aceites naturales, derivados de petróleo o aceites de silicona.
- Los agentes protectores de la madera de acuerdo con la invención podrían también colorearse. Como colorantes pueden usarse pigmentos inorgánicos, tales como por ejemplo óxido de hierro, óxido de titanio, azul de ferrociano y colorantes orgánicos, tales como colorantes de alizarina, azo y ftalocianina de metal y oligoelementos, tales como
- 25 sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.
- Los agentes protectores de la madera de acuerdo con la invención contienen en general entre el 0,05 y el 20 por ciento en peso de partículas de polímero que contienen penflufen con respecto a la cantidad total de agente protector de la madera empleado, preferentemente entre el 0,2 y el 5 por ciento en peso. Los agentes protectores de la madera de acuerdo con la invención contienen en general entre el 0,2 y el 50 por ciento en moles de cobre con respecto a la cantidad total de agente protector de la madera empleado, preferentemente entre el 1 y el 20 por ciento
- 30 en moles.
- Los agentes protectores de la madera de acuerdo con la invención pueden contener además también biocidas o agentes auxiliares adicionales tales como reforzadores del efecto. En el caso de emplearse triazoles como biocidas, la cantidad de estos triazoles es en general inferior al 3,5 % en peso con respecto a la cantidad total de agente protector de la madera empleado. Preferentemente, la cantidad de triazoles empleados, en caso de que los triazoles
- 35 se empleen como biocidas, se encuentra entre el 0,01 % en peso y el 3 % en peso. De manera especialmente preferente, la cantidad de los triazoles es inferior al 0,01 % en peso con respecto a la cantidad total de agente protector de la madera empleado.
- Los agentes protectores de la madera de acuerdo con la invención pueden proporcionarse asimismo como
- 40 concentrados.
- Para el tratamiento de la madera puede diluirse el concentrado hasta un intervalo de concentración de aproximadamente el 0,02 a aproximadamente el 50 %. Diluciones de uso de la composición comprenden normalmente una cantidad de efecto biocida de complejo de cobre-alcanolamina y partículas de polímero que
- 45 contienen penflufen. Preferentemente, las diluciones de uso comprenden de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 2,0 % en peso de los concentrados mencionados anteriormente.
- La mezcla biocida y/o el agente protector de la madera de acuerdo con la invención pueden aplicarse mediante procedimientos de tratamiento de la madera conocidos, inclusive, pero no limitados a, aplicación con cepillo,
- 50 sumersión, empapado, impregnación a vacío (por ejemplo, técnica de vacío doble) y tratamiento de presión con el uso de distintos ciclos.
- La invención abarca también el uso de las mezclas biocidas y agente protector de la madera para la protección de
- 60 madera, productos de madera y materiales compuestos de madera-plástico contra microorganismos.
- Como microorganismos que pueden provocar una degradación de madera, productos de madera y materiales compuestos de madera-plástico, se mencionan por ejemplo bacterias, hongos, levaduras, algas y organismos mucilaginosos. Preferentemente, penflufen actúa contra hongos, en particular mohos, hongos que decoloran la
- 65 madera y que destruyen la madera (basidiomicetos) así como contra organismos mucilaginosos y algas. Además, se descubrió que las microcápsulas y agentes protectores de la madera que contienen penflufen de acuerdo con la invención, presentan una protección excelente de la madera contra hongos que destruyen la madera

(basidiomicetos).

Se mencionan por ejemplo microorganismos de los siguientes géneros:

- 5        *Altemaria*, tal como *Altemaria tenuis*,  
          *Aspergillus*, tal como *Aspergillus niger*,  
          *Chaetomium*, tal como *Chaetomium globosum*,  
10        *Coniophora*, tal como *Coniophora puteana*,  
          *Fomitopsis*, tal como *Fomitopsis palustris*  
15        *Gloeophyllum*, tal como *Gloeophyllum trabeum*,  
          *Lentinus*, tal como *Lentinus tigrinus*,  
          *Poria*, tal como *Poria placenta*,  
20        *Penicillium*, tal como *Penicillium glaucum*,  
          *Polyporus*, tal como *Polyporus versicolor*,  
25        *Aureobasidium*, tal como *Aureobasidium pullulans*,  
          *Sclerophoma*, tal como *Sclerophoma pityophila*,  
          *Stereum*, tal como *Stereum sanguinolentum*.  
30        *Trichoderma*, tal como *Trichoderma viride*,  
          *Escherichia*, tal como *Escherichia coli*,  
35        *Pseudomonas*, tal como *Pseudomonas aeruginosa*,  
          *Staphylococcus*, tal como *Staphylococcus aureus*.

40        Como basidiomicetos que destruyen la madera, que pueden provocar una degradación o un cambio de la madera y materiales que contienen madera, se mencionan por ejemplo y preferentemente:

- Coniophora*, tal como *Coniophora puteana*,  
          *Lentinus*, tal como *Lentinus tigrinus*, *Antrodia*, tal como *Antrodia sinuosa*  
45        *Polyporus*, tal como *Polyporus versicolor*,  
          *Gloeophyllum*, tal como *Gloeophyllum trabeum*,  
50        *Fomitopsis*, tal como *Fomitopsis palustris*  
          *Poria*, tal como *Poria placenta*,  
          *Stereum*, tal como *Stereum sanguinolentum*.  
55

La invención abarca por lo tanto también el uso de las mezclas biocidas de acuerdo con la invención y agente protector de la madera para la protección de madera, productos de madera y materiales compuestos de madera-plástico contra la destrucción por basidiomicetos que destruyen la madera.

60        De manera muy especialmente preferente, las mezclas biocidas y los agentes protectores de la madera actúan contra especies de los géneros *Gloeophyllum*, *Coniophora*, *Coriolus*, *Stereum* o *Poria*. Aún más preferentemente, las mezclas biocidas actúan contra especies de los géneros *Coniophora* o *Poria*, en particular contra *Poria placenta* y *Coniophora puteana*. Aún más preferentemente es el uso de mezclas biocidas y agentes protectores de la madera que contienen penflufen para la protección de madera contra *Poria placenta*.

65        Por madera se entiende en particular: madera de construcción, maderos, traviesas de ferrocarril, piezas de puentes,

mástiles de embarcaciones, vehículos de madera, cajas, palés, contenedores, postes de telefonía, revestimientos de madera, ventanas y puertas de madera, madera contrachapada, tableros de fibra de densidad media (MDF), tableros de virutas, tableros de virutas orientadas, tableros de láminas, chapas de madera laminadas (LVL) o productos de madera que se usan muy en general en la construcción de casas o en la carpintería así como materiales compuestos de madera-plástico. Se prefiere la protección de madera y madera maciza.

Las mezclas biocidas y agentes protectores de la madera de acuerdo con la invención pueden caracterizarse porque penetran en la madera o el producto de madera y actuar eficientemente. Además, muestran un efecto mejorado contra microorganismos que destruyen la madera en comparación con el penflufen no encapsulado, en presencia de compuestos de cobre y alcanolaminas.

## Ejemplos

### Ejemplo 1

#### 1.1 Preparación de las partículas de polímero que contienen penflufen

Una solución de 2,88 g de SDS (dodecilsulfato de Na), 0,163 g de hidrogenocarbonato de sodio en 200 g de agua se mezcla con una solución orgánica que se compone de 91,7 g de metacrilato de metilo, 4,3 g de penflufen, 3,84 g de hexadecano y 1,63 g de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) y se trata para generar una emulsión durante 30 min mediante un Ultraturrax (IKA T 25 digital / ensayo DK 25.11; 14000 rpm). A continuación, se transfiere a un matraz de tres bocas de 1000 ml, se lava con N<sub>2</sub> y se calienta bajo agitación lentamente a 70 °C. Se agita posteriormente a esta temperatura durante 15 h. Después de enfriar se obtiene una suspensión blanquecina, muy fluida con un contenido de penflufen del 1,56 % (HPLC).

Tamaños de partícula medios (medido con difracción láser) 0,153 µm; el 90 % de las partículas (% en volumen) son menores de 0,382 µm.

#### 1.2 Preparación de la solución de penflufen para el ensayo comparativo

Se disuelven bajo agitación 7,5 g de penflufen en una mezcla de 232,5 g de Genagen 4296 (amida de ácido N,N-dimetil-graso / n.º de CAS 14433-76-2) y 260 g de Emulan EL (aceite de ricino etoxilado) bajo agitación. La solución contiene el 1,5 % en peso de penflufen.

#### 1.3 Preparación del complejo de cobre-etanolamina

Mediante disolución de 455,25 g de carbonato/hidróxido de cobre (también conocido como carbonato de cobre básico) en 959,00 g de etanolamina y 1085,75 g de agua y agitación, se produjo una solución acuosa de cobre-etanolamina. El contenido de cobre es del 10 % en peso.

#### 1.4 Preparación de las mezclas de penflufen más complejo de cobre-etanolamina examinadas en el Ejemplo 2

El complejo de cobre-etanolamina del Ejemplo 1.3 se dispone en un matraz Erlenmeyer en una cantidad que lleva a las relaciones de cantidades en peso de cobre/penflufen empleadas en la Tabla 1. Bajo agitación continua, sobre un agitador magnético, se añade lentamente la cantidad necesaria de solución de penflufen del Ejemplo 1.2 o la cantidad necesaria de polímero que contiene penflufen del Ejemplo 1.1 y se deja agitar posteriormente durante 3 h.

Tabla 1 (composición de las soluciones de principio activo empleadas en el Ejemplo 2)

Principio activo	Número	Complejo de cobre-etanolamina (del Ejemplo 1.3)	Polímero que contiene penflufen (del Ejemplo 1.1)	Solución de penflufen (del Ejemplo 1.2 (Ensayo comparativo))
Cu+penflufen (40:1)	JJT 6646	85,6 % en peso		14,4 % en peso
Cu+penflufen en Polímero (40:1)	JJT 6648	86,5 % en peso	13,5 % en peso	
Cu+penflufen (100:1)	JJT 6647	93,7 % en peso		6,3 % en peso
Cu+penflufen en Polímero (100:1)	JJT 6649	94,1 % en peso	5,9 % en peso	

### Ejemplo 2

La eficacia de las partículas de polímero que contienen penflufen, en la mezcla con cobre se determinó de acuerdo con la norma DIN EN 113. Como referencia de ensayo se empleó una mezcla de penflufen y cobre.

Para ello se impregnaron a vacío probetas de dimensiones 25 x 15 x 4 mm de la especie de madera *Pinus sylvestris* y *Fagus sylvatica*, con soluciones acuosas del 0,04 al 0,4 % de principio activo (cobre y penflufen) y se acondicionaron durante 14 días. La cantidad de los principios activos por kg/m<sup>3</sup> en las probetas tratadas se midió y está representada en las Tablas A a D. Después de 14 días se inocularon las probetas en un medio de agar-agar con una suspensión de esporas de hongo de acuerdo con la norma DIN EN 113. Después de 10 u 11 semanas más de incubación, se determinó la pérdida de peso promedio de las probetas de madera.

5

Tabla A (Hongo de prueba: *Coniophora puteana*; madera: *Pinus sylvestris*)

<i>Principios activos</i>	<i>Número</i>	<i>Cantidad de principio activo en la madera [kg/m3]</i>	<i>Pérdida de peso promedio de la madera [%]</i>
Cu + penflufen (40:1)	JJT 6646	0,32	3,7
Cu + penflufen (40:1)	JJT 6646	0,46	1,6
Cu + penflufen en polímero (40:1)	JJT 6648	0,32	0,6
Cu + penflufen en polímero (40:1)	JJT 6648	0,46	0,3
Cu + penflufen (100:1)	JJT 6647	0,51	17,5
Cu+ penflufen (100:1)	JJT 6647	0,71	3,4
Cu + penflufen en polímero (100:1)	JJT 6649	0,51	2,7
Cu + penflufen en polímero (100:1)	JJT 6649	0,71	0,5

10

Tabla B (Hongo de prueba: *Poria placenta*; madera: *Pinus sylvestris*)

<i>Principios activos</i>	<i>Número</i>	<i>Cantidad de principio activo en la madera [kg/m3]</i>	<i>Pérdida de peso promedio de la madera [%]</i>
Cu + penflufen (40:1)	JJT 6646	0,32	27
Cu + penflufen (40:1)	JJT 6646	0,46	9,5
Cu + penflufen en polímero (40:1)	JJT 6648	0,32	5,6
Cu + penflufen en polímero (40:1)	JJT 6648	0,46	1,9
Cu + penflufen (100:1)	JJT 6647	0,51	50
Cu + penflufen (100:1)	JJT 6647	0,71	41
Cu + penflufen en polímero (100:1)	JJT 6649	0,51	3,8
Cu + penflufen en polímero (100:1)	JJT 6649	0,71	0,2

Tabla C (Hongo de prueba: *Gloeophillum trabeum*; madera: *Pinus sylvestris*)

<i>Principios activos</i>	<i>Número</i>	<i>Cantidad de principio activo en la madera [kg/m3]</i>	<i>Pérdida de peso promedio de la madera [%]</i>
Cu + penflufen (40:1)	JJT 6646	0,32	4,0
Cu + penflufen (40:1)	JJT 6646	0,46	1,2
Cu + penflufen en polímero (40:1)	JJT 6648	0,32	0,2
Cu + penflufen en polímero (40:1)	JJT 6648	0,46	0,1
Cu + penflufen (100:1)	JJT 6647	0,51	4,4
Cu + penflufen (100:1)	JJT 6647	0,71	0,6
Cu + penflufen en polímero (100:1)	JJT 6649	0,51	1,3
Cu + penflufen en polímero (100:1)	JJT 6649	0,71	0,6



Tabla D (Hongo de prueba: *Coriolus versicolor*; madera: *Fagus sylvatica* (haya))

<i>Principios activos</i>	<i>Número</i>	<i>Cantidad de principio activo en la madera [kg/m<sup>3</sup>]</i>	<i>Pérdida de peso promedio de la madera [%]</i>
Cu + penflufen (40:1)	JJT 6646	0,32	3,4
Cu + penflufen (40:1)	JJT 6646	0,46	1,0
Cu + penflufen en polímero (40:1)	JJT 6648	0,32	0,2
Cu + penflufen en polímero (40:1)	JJT 6648	0,46	0,1
Cu + penflufen (100:1)	JJT 6647	0,51	6,5
Cu + penflufen (100:1)	JJT 6647	0,71	2,2
Cu + penflufen en polímero (100:1)	JJT 6649	0,51	0,3
Cu + penflufen en polímero (100:1)	JJT 6649	0,71	0,3

5 Sorprendentemente, la pérdida de peso promedio de madera para las mezclas que contienen penflufen y polímero y cobre como principios activos, es claramente menor en comparación con las mezclas en las que se emplearon penflufen y cobre, es decir, en las que no se protegió al menos un aparte del penflufen mediante el polímero.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Mezcla biocida que contiene partículas de polímero, que contienen penflufen, al menos una alcanolamina, seleccionada del grupo monoalquilmonoaminas, monoalquildiaminas, dialquilaminas y trialquilaminas, que están sustituidas con uno, dos o tres grupos hidroxilo, y al menos un compuesto de cobre o sus complejos de cobre-alcanolamina.
- 10 2. Mezcla biocida de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** las partículas de polímero, que contienen penflufen, contienen al menos un polímero de estireno, un copolímero de estireno, un polímero acrílico o un copolímero acrílico.
- 15 3. Mezcla biocida de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada por que** las partículas de polímero, que contienen penflufen, contienen al menos un poli(acrilato de alquilo), poli(metacrilatos de alquilo) o copolímeros de acrilatos de alquilo y metacrilatos de alquilo.
- 20 4. Mezcla biocida de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada por que** las partículas de polímero que contienen penflufen se polimerizan mediante polimerización en emulsión de aceite en agua por radicales en la que se polimeriza al menos un monómero etilénicamente insaturado, en presencia de penflufen o de sus sales y compuestos de adición de ácido, y en presencia de un iniciador de radicales.
- 25 5. Mezcla biocida de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizada por que** los monómeros etilénicamente insaturados son estireno, divinilbenceno, acrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> y metacrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, o mezclas de estos monómeros.
- 30 6. Mezcla biocida de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada por que**, como compuestos de cobre, se emplean compuestos de cobre inorgánicos, solubles en agua.
- 35 7. Mezcla biocida de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada por que**, como compuestos de cobre, se emplean sulfato de cobre, acetato de cobre, carbonato de cobre, hidróxido de cobre, borato de cobre, fluoruro de cobre, óxido de cobre, cloruro de cobre e hidróxido-carbonato de cobre o mezclas de estos compuestos.
- 40 8. Mezcla biocida de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada por que**, como alcanolaminas, se emplean monoalquilmonoaminas C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, monoalquildiaminas C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, y dialquilaminas secundarias C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, que están sustituidas con uno o dos grupos hidroxilo.
- 45 9. Mezcla biocida de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada por que**, como alcanolaminas, se emplean isopropanolamina, 1,1-, 1,2-diaminoetanol, aminoetiletanolamina, dietanolamina, trietanolamina, metiletanolamina y monoetanolamina, o mezclas de estos compuestos.
- 50 10. Mezcla biocida de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada por que** la cantidad molar empleada de cobre con respecto a la cantidad molar de penflufen en las partículas de polímero que contienen penflufen asciende a entre 800 : 1 y 8 : 1.
- 55 11. Mezcla biocida de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada por que** la cantidad de penflufen con respecto a la cantidad total de las partículas de polímero que contienen penflufen se encuentra entre el 0,5 % en peso y el 15 % en peso.
- 60 12. Agente protector de la madera, que contiene mezclas biocidas de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11 y al menos un disolvente o un diluyente, así como, dado el caso, espesantes, dado el caso, antiespumantes y, dado el caso, agentes conservantes de estructura y, dado el caso, biocidas adicionales.
13. Procedimiento para la protección de madera, productos de madera o materiales compuestos de madera-plástico frente al ataque y/o la destrucción por microorganismos, **caracterizado por que** se deja actuar una mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 sobre el microorganismo o sobre su hábitat.
14. Uso de mezclas biocidas y agentes protectores de la madera de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 12 para la protección de madera, productos de madera o materiales compuestos de madera-plástico frente al ataque y/o a la destrucción por microorganismos.
15. Madera, materiales derivados de la madera o materiales compuestos de madera-plástico, que contienen mezclas biocidas de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11.