



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e Comércio Exterior  
Instituto Nacional de Propriedade Industrial

(21) **PI0708007-7 A2**

(22) Data de Depósito: 23/01/2007  
(43) Data da Publicação: 17/05/2011  
(RPI 2106)



(51) *Int.Cl.:*  
B01J 13/08  
B01J 13/20

(54) Título: **PROCESSO PARA COACERVAÇÃO DE COMPOSTOS DE IODOPROPARGILA, COMPOSTO DE IODOPROPARGILA, AGENTE MICROBICIDA, USO DE COMPOSTO DE IODOPROPARGILA, DISPERSÕES AQUOSAS ESTÁVEIS, MISTURA E PROCESSO PARA PRODUÇÃO DA MESMA, MATERIAL TÉCNICO**

(57) Resumo: PROCESSO PARA COACERVAÇÃO DE COMPOSTOS DE IODOPROPARGILA, COMPOSTO DE IODOPROPARGILA, AGENTE MICROBICIDA, USO DE COMPOSTO DE IODOPROPARGILA, DISPERSÕES AQUOSAS ESTÁVEIS, MISTURA E PROCESSO PARA PRODUÇÃO DA MESMA, MATERIAL TÉCNICO A presente invenção refere-se ao novo processo para coacervar compostos de Iodopropargila que fornece dispersões aquosas estáveis de compostos de Iodopropargila que, opcionalmente em uma mistura com ingredientes biocidas ativos, podem ser usados de forma bastante eficiente para proteger materiais técnicos.

(30) Prioridade Unionista: 01/02/2006 DE 102006004526.2

(73) Titular(es): Lanxess Deutschland GMBH

(72) Inventor(es): Daniel Rudhardt, Frank Ridder, Hermann Uhr, Johan Kijstra, Sascha Plug

(74) Procurador(es): Bhering Advogados

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007000521 de 23/01/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/087994 de 09/08/2007

**PROCESSO PARA COACERVAÇÃO DE COMPOSTOS DE IODOPROPARGILA,  
COMPOSTO DE IODOPROPARGILA, AGENTE MICROBICIDA, USO DE  
COMPOSTO DE IODOPROPARGILA, DISPERSÕES AQUOSAS ESTÁVEIS,  
MISTURA E PROCESSO PARA PRODUÇÃO DA MESMA, MATERIAL TÉCNICO**

5 A invenção diz respeito a um processo para a coacervação  
de compostos de iodopropargila, dispersões aquosas estáveis  
de compostos de iodopropargila coacervados e seu uso para a  
proteção de materiais técnicos, misturas com outros agentes  
biocidas, processos para a produção dessas misturas e agentes  
10 fungicidas à base de compostos de iodopropargila coacervados.

Compostos de iodopropargila são agentes conhecidos  
utilizados especialmente na proteção de materiais, com a  
finalidade de proteger materiais técnicos como adesivos,  
colas, papel e papelão, tecidos, couros, madeira, compósitos  
15 de madeira, materiais de revestimento e artigos plásticos,  
lubrificantes refrigerantes e outros materiais, afetados ou  
corroídos por microorganismos, contra o ataque principalmente  
de fungos. O representante mais conhecido é o IPBC  
(iodopropargilabutilcarbamato). O IPBC encontra-se disponível  
20 comercialmente, seja sob a forma sólida, seja em diversos  
concentrados líquidos, que contêm em sua maioria solventes  
orgânicos. A demanda por formulações que apresentem nenhum  
teor ou um teor muito baixo de VOC (composto orgânico  
volátil) aumentou drasticamente nos últimos anos. Aqui são  
25 oferecidas suspensões aquosas. As suspensões aquosas de IPBC  
encontradas no mercado até então apresentam uma baixa  
estabilidade ao armazenamento, uma vez que a formação de  
cristais leva rapidamente a um forte aumento da viscosidade,  
prejudicando significativamente a capacidade de se trabalhar  
30 com as mesmas. A razão disto é uma baixa hidrossolubilidade  
do agente, o que em sistemas aquosos faz com que partículas  
grandes aumentem ao custo de partículas menores. No  
armazenamento, especialmente a temperaturas mais elevadas,  
isto leva ao surgimento de cristais maiores ligados a uma  
35 sedimentação parcialmente maciça ou ao aumento der  
viscosidade. Este procedimento é denominado "maturação de

Ostwald" e encontra farta descrição na literatura (vide técnica de formulação, H.Mollet e outros, Grubemann, Wiley-VCH, Weinheim 2000, páginas 320 - 322).

Além disso, é difícil produzir formulações que contenha,  
5 outros agentes além do IPBC. Especialmente na produção de suspoemulsões chega-se com frequência a uma heterofloculação fortemente distinta, que leva à aglutinação e, portanto, a uma redução acentuada da estabilidade der formulação.

Descobriu-se agora que se pode diminuir  
10 significativamente a cristalização (maturação de Ostwald) em formulações e preparados aquosos contendo iodopropargila e aumentar consideravelmente a compatibilidade de compostos de iodopargil com outros agentes, ao mesmo tempo em que se envolvem os compostos de iodopropargila com uma capa de  
15 coacervato, que ainda pode ser reticulada, conforme o caso. Além disso, descobriu-se que o efeito biológico nas modalidades não é afetado por isso.

O termo coacervação é conhecido na literatura técnica e significa geralmente a precipitação de um material coloidal  
20 hidrófilo sobre materiais sólidos, soluções ou fundidos.

Trata-se de dispersões aquosas já conhecidas, que contêm compostos de iodopropargila e álcool polivinílico parcialmente hidrolisado como adjuvantes de formulação e, com o seu uso, deve ser diminuído o crescimento de cristais em  
25 formulações (vide WO 00/57702).

O método de coacervação conta com farta descrição na literatura, tendo sido amplamente aplicado, em especial na produção de "formulações de liberação lenta", também a  
30 agentes. Não se descreve um revés da maturação de Ostwald, especialmente em compostos de iodopropargila. O uso de coacervatos para impedir a heterofloculação em formulações também não é descrito.

Um caminho utilizado com frequência para a encapsulação de agentes líquidos ou sólidos em suspensão ou emulsão é a  
35 coacervação simples ou complexa. Os processos físicos e químicos básicos em ambos esses métodos de encapsulação são

bem familiares na literatura, onde são descritos em detalhes. Na literatura patentária, são descritos tanto o método de coacervação complexa (vide, por exemplo, GB-A 1475229 e US-A 2,800,458) quanto o de coacervação simples (vide, por exemplo, GB-A 1275712).

O princípio fundamental nesses métodos de microencapsulação é a separação de fases de um ou mais polímeros dissolvidos de uma solução aquosa original e o depósito dos coacervatos assim formados à superfície de contato de partículas em suspensão ou emulsão.

Na coacervação simples, induz-se a separação de fase em uma solução aquosa de um polímero. Isto pode ser realizado, em princípio, com qualquer solução polimérica aquosa, enquanto se escolhe a condição correta de pH, solvente ou concentração salina. Constituem exemplos típicos as soluções de gelatina/água/etanol ou gelatina/água/sulfato de sódio, nas quais o surgimento de coacervatos é controlado pela modificação da concentração salina ou pela alteração da quantidade de solvente orgânico.

Uma coacervação complexa pode ser realizada com diversos polieletrólitos dissolvidos de carga líquida distinta, enquanto se escolhe o valor de pH ou a concentração salina do sistema da maneira adequada. Dessa forma, os polieletrólitos de cargas diferentes podem se atrair e transformarem-se juntos como complexo. Uma combinação típica e o sistema de polieletrólitos mais pesquisado são gelatina e goma arábica.

Capas de coacervato podem ainda ser reticuladas quimicamente, conferindo-lhes alta estabilidade mecânica. Coacervatos de gelatina/goma arábica podem, por exemplo, ser reticulados com glutardialdeído, formaldeído ou por Complexação com cátions metálicos.

Constitui objeto da presente invenção um processo para a coacervação de compostos de iodopropargila caracterizado pelo fato de que

a) se mistura uma solução aquosa contendo um ou mais colóides hidrófilos com pelo menos um composto de

iodopropargila e

b) pela adição de adjuvantes de coacervação ou pela modificação da condição ambiental, os colóides hidrófilos caem ou se depositam sobre a superfície da partícula do composto de iodopropargila e

c) se reticular a capa de coacervato dos compostos de iodopropargila, conforme o caso.

Preferencialmente, os colóides hidrófilos são polímeros ionizáveis que podem ocorrer em misturas entre si com cargas elétricas distintas, apresentando, assim, características anfóteras. Como colóides são indicados tanto aqueles que levam a uma coacervação simples como também os que levam a uma coacervação complexa. Para a realização do processo da invenção, constituem colóides hidrófilos especialmente apropriados gelatina, agar-agar, albumina, derivados da celulose, carragenano, quitosana, proteína de soja, álcool polivinílico, gliadina, amido, ou, no caso da coacervação complexa, as combinações de gelatina/goma arábica, gelatina/acácia, gelatina/pectina, gelatina/carbopol, heparina/gelatina, gelatina/carboximetilcelulose, B-lactoglobulina/goma arábica ou guar/dextrano.

Com preferência ainda mais especial são utilizados como colóides hidrófilos gelatina ou misturas de gelatina/goma arábica para a realização do processo da invenção.

Na realização do processo da invenção em geral se procede de tal maneira, que se produz antes uma solução aquosa de um ou mais colóides hidrófilos. Nisto, a concentração dos colóides hidrófilos utilizados pode variar em uma ampla faixa. Em geral se empregam de 0,05 a 30% em peso de pelo menos um colóide em relação à solução aquosa. De preferência, são utilizados de 0,2 a 20% em peso e, com especial preferência, 0,5% a 15% em peso de colóide hidrófilo em relação à solução aquosa. Nesta solução de colóide o composto de iodopropargila a ser coacervado é emulsionado ou suspenso.

Isto pode ocorrer por agitação e moagem. No entanto, é

possível também adicionar a solução de colóide ao composto de iodopropargila a ser coacervado. Para isto, o composto de iodopropargila, independentemente da temperatura escolhida, pode ocorrer como matéria sólida ou fundido.

5 O composto de iodopropargila a ser coacervado em geral é empregado a uma concentração de 0,5 a 50% em peso em relação à solução aquosa. De preferência, são utilizados de 1 a 40% em peso e, com especial preferência, 2 a 30% em peso do composto de iodopropargila, respectivamente em relação à  
10 solução aquosa.

A temperatura para a realização do processo da invenção pode variar em uma ampla faixa. Geralmente se produz na etapa a) a mistura, especialmente emulsão ou suspensão, de colóide hidrófilo e composto de iodopropargila a uma temperatura de 0  
15 a 90°C.

De preferência, produz-se a emulsão ou suspensão a uma temperatura de 10°C a 80°C e, com especial preferência, a uma temperatura de 15 a 70°C.

Com o uso de um ou mais colóides hidrófilos indicados  
20 para a coacervação simples se emprega em geral um valor de pH ácido, com especial preferência um valor de pH de 3 a 5. Isto pode ocorrer através de todos ácidos orgânicos ou inorgânicos comuns, de preferência pelos ácidos hidrocloreídrico, sulfúrico, fosfórico, cítrico, acético e fórmico. Os ácidos  
25 são utilizados em quantidade necessária para o ajuste do valor de pH desejado.

Em alguns casos como, por exemplo, a coacervação complexa tendo a goma arábica como colóide pode ser necessário, do ponto de vista da solubilidade, ajustar  
30 primeiro um valor de pH alcalino, ajustar o valor de pH novamente para ácido antes da coacervação.

A etapa de coacervação b) do processo da invenção ocorre, assim, pela adição de adjuvantes de coacervação e/ou por modificação da condição ambiental. Desta formam, os  
35 colóides hidrófilos são precipitados ou separados na superfície da partícula dos compostos de iodopropargila. Por

alteração das condições ambientais entende-se, por exemplo, a redução de temperatura ou a alteração do valor do pH.

Por adjuvantes de coacervação entendem-se, nos termos da presente invenção, sais, polieletrólitos, álcoois, acetona e polietilenoglicol ou suas combinações.

Com especial preferência, na realização do processo da invenção a coacervação é realizada pela adição de sais, pelo aumento do valor do pH ou pela queda da temperatura ou por combinações dos mesmos.

Como sais são indicados basicamente todos os sais inorgânicos. O uso preferencial recai sobre os sais dos cátions sódio, potássio, rubídio, cézio, amônio ou lítio e os ânions sulfato, citrato, tartarato, formiato, acetato, brometo, fosfato, carbonato ou cloreto. São especialmente preferidos sulfato, citrato, tartarato, acetato e cloreto de sódio, sulfato, citrato, tartarato, acetato e cloreto de potássio. A adição dos sais ocorre de preferência sob a forma de soluções aquosas a uma temperatura na faixa de 0 a 50°C. A concentração da solução salina pode variar em uma ampla faixa. Esta concentração pode ser identificada, por exemplo, pelo fato de se adicionar a solução salina à solução do material coloidal hidrófilo, a qual não contém qualquer composto de iodopropargila. A concentração em que ocorre turbidez é a concentração salina correta para a coacervação. Em geral, a concentração é de 0,005 a 10% em peso em relação à solução a ser coacervada.

Uma coacervação por aumento do valor do pH pode ocorrer pela adição de uma solução alcalina. De preferência, um valor de pH  $\geq 10$  é ajustado pela adição de uma solução aquosa de hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de lítio, carbonato de sódio ou carbonato de potássio. A adição da solução alcalina ocorre em geral a uma temperatura na faixa de 0 a 50°C.

Uma coacervação por redução de temperatura pode ocorrer pelo fato de se resfriar a emulsão ou suspensão, seja por esfriamento externo, seja pela mistura com um meio mais frio

como, por exemplo, água gelada. Dessa forma, a temperatura é reduzida de 0°C a 90°C até -5 a 10°C.

Os coacervatos obtidos podem ser utilizados ou diretamente no meio onde foram coacervados, contudo também se  
5 possa isolar e limpar as partículas. Pode-se isolar os coacervatos mediante filtração, centrifugação ou digestão. Constitui outro objeto da presente invenção são, portanto, Os compostos de iodopropargila coacervados produzidos de acordo com o processo da invenção.

10 Os coacervatos em geral se empregam dispersados em sistemas aquosos, também sendo possível isolá-los em forma sólida.

Com preferência ainda mais especial, os compostos de iodopropargila podem ser coacervados enquanto se inicia com  
15 uma emulsão a uma temperatura acima da temperatura de fusão dos respectivos compostos de iodopropargila, em uma faixa de 65°C-90°C a um pH na faixa de 3 - 5. Como polímero são utilizados preferivelmente gelatina (coacervação simples) ou a combinação gelatina/goma arábica (coacervação complexa). A  
20 coacervação ocorre apenas por queda da temperatura a 0°C - 10°C ou/e posterior alteração do valor do pH para > 10 na coacervação complexa.

Com preferência ainda mais especial, trabalha-se com um composto de emulsão de iodopropargila-água a 4% que se dilui  
25 com uma solução de gelatina a 25% (0,45 g gelatina por g de composto de iodopropargila) e, a 40°C, ajuste-se o valor do pH com 0,1 mol/l de HCl para 4,5. A uma temperatura de 70°C a emulsão é dispersada com uma ponteira de ultra-som (Tip 5mm, 2\*15 s, 35%). A coacervação ocorre por queda da temperatura  
30 enquanto a emulsão é dispersada em água gelada com um Ultraturrax (9000 min-1) e, com isso, a temperatura é reduzida °C.

Para a coacervação complexa ocorre, antes da adição de goma arábica, aumento do pH para 10 com um aumento de 0,5  
35 mol/l de NaOH e de temperatura para 45°C. Depois da adição de solução quente de gelatina a 25%, o valor do pH é reduzido



com 0,5mol/l de HCl para 4 e sob agitação ocorre o esfriamento à temperatura ambiente. A solidificação das cápsulas ocorre no período de 2h em banho gelado.

A capa de coacervato dos compostos de iodopropargila coacervados produzidos segundo o processo da invenção podem respectivamente ser reticuladas, pelo quê, em alguns casos, a estabilidade dos coacervatos pode ser aumentada. A reticulação da capa de coacervato é realizada em geral por conversão com aldeídos ou mediante complexação com cátions metálicos, enquanto essas substâncias são adicionadas posteriormente aos coacervatos. Após um tempo de reação de 16 - 96 horas, os compostos de iodopropargila coacervados reticulados são lavados com água e, conforme o caso, isolados por filtração, centrifugação ou digestão.

Tem preferência a reticulação com aldeídos, especialmente com 1,5-pentadial (glutaraldeído), metanal (formaldeído) realizada. A concentração der aldeídos possui em geral 10% em peso para 100% em peso em relação ao composto de iodopropargila a ser coacervado, de preferência 30% em peso a 70% em peso.

A temperatura para a reação de reticulação é, em geral, de 10°C a 50°C, de preferência de 20°C a 30°C.

A reação de reticulação é realizada por um período de 24 a 72 horas sob agitação constante.

Têm preferência ainda mais especial a reticulação com solução de glutaraldeído a 50% (0,5 g de glutaraldeído por g de matéria sólida em suspensão) a uma temperatura de 25°C e um tempo de reação de 48h sob agitação constante. O glutaraldeído excedente é removido em diversas etapas de lavagem e centrifugação com água.

Basicamente, o processo da invenção se destina à coacervação de todos os compostos de iodopropargila. Preferencialmente, o processo serve para a coacervação de 3-iodo-2-propinil-propil-carbamato, 3-iodo-2-propinil-butil-carbamato (IPBC), 3-iodo-2-propinil-m-clorofenilcarbamato, 3-iodo-2-propinil-fenil-carbamato, 3-iodo-2-propinil-2,4,5-

triclorofenil-éter, 3-iodo-2-propinil-4-cloro-fenil-formal  
 (IPCF), di-(3-iodo-2-propinil)hexil-dicarbamato, 3-iodo-2-  
 propiniloxietanol-etil-carbamato, 3-iodo-2-propinil-  
 oxietanol-fenil-carbamato, 3-iodo-2-propinil-tioxo-tio-  
 5 etilcarbamato, 3-iodo-2-propinil-ácido carbâmico-éster (IPC),  
 N-iodo-propargiloxicarbonil-alanina, N-  
 iodopropargilaoxicarbonil-alanina-etiléster, 3-(3-  
 iodopropargila)-benzoxazol-2-on, 3-(3-iodopropargila)-6-  
 clorobenzoxazol-2-on, 4-clorofenil-3-iodopropargila-formal,  
 10 3-iodo-2-propinil-n-hexilcarbamato, 3-iodo-2-propinil-  
 ciclohexilcarbamato.

Com preferência ainda mais especial, utiliza-se o método com 3-iodo-2-propinil-butil-carbamato (IPBC).

Os compostos de iodopropargila coacervados da invenção  
 15 se prestam otimamente como biócidios para a proteção de  
 materiais técnicos contra infestação e/ou destruição por  
 microorganismos.

Constitui também objeto da presente invenção o uso de  
 compostos de iodopropargila coacervados para a proteção de  
 20 materiais técnicos contra infestação e/ou destruição por  
 microorganismos.

Os compostos de iodopropargila coacervados da invenção  
 se prestam para a proteção de materiais técnicos. Por  
 materiais técnicos entendem-se, no presente contexto,  
 25 materiais não-vivos, que são preparados para o uso na  
 técnica. A título de exemplo, são materiais técnicos  
 adesivos, colas, papel e papelão, tecidos, couros, madeira,  
 compósitos de madeira, materiais de revestimento e artigos  
 plásticos, lubrificantes refrigerantes e outros materiais,  
 30 que podem ser atacados ou destruídos por microorganismos.

Entre os microorganismos que podem causar uma  
 decomposição ou modificação dos materiais técnicos estão, por  
 exemplo, bactérias, fungos, leveduras, algas e organismos de  
 muco. Preferencialmente, os agentes da invenção atuam contra  
 35 fungos, especialmente fungos de mofo, fungos que descolorem e  
 degradam a madeira (basidiomicetos), bem como contra

organismos de muco e bactérias.

São citados, por exemplo, microorganismos do gênero a seguir:

- Alternaria, como *Alternaria tenuis*,
- 5 Aspergillus, como *Aspergillus niger*,
- Chaetomium, como *Chaetomium globosum*,
- Coniofora, como *Coniofora puetana*,
- Lentinus, como *Lentinus tigrinus*,
- penicillium, como *Penicillium glaucum*,
- 10 Poliporus, como *Poliporus versicolor*,
- Aureobasidium, como *Aureobasidium pullulans*,
- Sclerofoma, como *Sclerofoma pityofila*,
- Trichoderma, como *Trichoderma viride*,
- Escherichia, como *Escherichia coli*,
- 15 Pseudomonas, como *Pseudomonas aeruginosa*,
- Staphylococcus, como *Staphylococcus aureus*.

Além disso, os compostos de iodopropargila coacervados da invenção podem ser convertidos, dependendo das suas respectivas características físicas e/ou químicas, nas

20 formulações comuns, como soluções, emulsões, suspensões, pós, espumas, pastas, granulados, aerossóis e encapsulações em materiais poliméricos.

Essas formulações podem ser produzidas de maneira conhecida, por exemplo, pela mistura dos agentes isolados com

25 diluentes, também solventes líquidos, gases liquefeitos sob pressão e/ou sólidos veículos, conforme o caso, com o uso de meios de superfície ativa, como também meios de emulsão e/ou meios de dispersão e/ou meios de espuma. No caso do uso de água como diluente também se podem utilizar, por exemplo,

30 solventes orgânicos como co-solventes. Como solventes líquidos são levados em consideração: aromatos, como xilol, toluol ou alquilnaftalina, aromatos clorados ou hidrocarbonetos alifáticos clorados, como clorobenzóis, cloroetilenos ou cloreto de metileno, hidrocarbonetos

35 alifáticos, como ciclohexano ou parafina, por exemplo, frações de petróleo, álcoois, como butanol ou glicol, bem

como seu éter e éster, cetonas, como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona ou ciclohexanona, solvente fortemente polares, como dimetilformamida e dimetilsulfóxido, bem como água. Por diluentes liquefeitos  
5 gasosos ou veículos são compreendidos os líquidos, que a temperatura normal e sob pressão normal são gasosos, tais como, por exemplo, propelentes em aerossol, como hidrocarbonetos halogenados, bem como butano, propano, nitrogênio e dióxido de carbono. Dentre os veículos sólidos  
10 estão, por exemplo, pós minerais naturais como caulim, aluminas, talco, giz, quartzo, atapulgita, montmorilonita ou diatomita e pós minerais sintéticos como ácido silícico altamente disperso, óxido de alumínio e silicatos. Como veículos sólidos para granulados são considerados, por  
15 exemplo, rochas naturais quebradas ou fracionadas como calcita, mármore, pumice, sepiolita, dolomita, bem como granulados sintéticos de pós inorgânicos e orgânicos, além de granulados de material orgânico como serragem, cascas de côco, granulado de milho e caule de tabaco. Entre os  
20 emulsificantes e/ou espumantes se encontram, por exemplo, emulsificantes não-ionogênicos e aniônicos, como polioxietileno-éster de ácido graxo, polioxietileno-éter de álcool graxo, por exemplo, alquilarilpoliglicoléter, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, arilsulfonatos, bem como  
25 hidrolisatos de albumina. Como dispersantes são considerados, por exemplo, soluções esterilizantes de lignina-sulfeto e metilcelulose.

Nas formulações podem ser utilizados adesivos como carboximetilcelulose, polímeros naturais e sintéticos em pó,  
30 grão ou látex, como goma arábica, álcool polivinílico, acetato de polivinila, bem como fosfolipídios naturais, tais como cefalina e lecitina, e fosfolipídios sintéticos. Outros aditivos podem ser óleos minerais e vegetais.

Também podem ser utilizados corantes, como pigmentos  
35 inorgânicos, por exemplo, óxido de ferro, óxido de titânio, azul-da-Prússia e orgânicos corantes, como corantes de

alizarina, azo e metaloftalocianina e micronutrientes, como sais de ferro, manganês, boro, cobre, cobalto, molibdênio e zinco ser utilizados.

As formulações contêm em geral entre 0,1 e 95 % em peso  
5 mistura de agentes, de preferência entre 2 e 75 % em peso.

Constituem ainda objeto da presente invenção meios microbicidas à base dos compostos de iodopropargila coacervados da invenção, contendo pelo menos um solvente ou diluente, bem como, conforme o caso, adjuvantes de  
10 processamento e, conforme o caso, outras substâncias ativas antimicrobianas. Aqui, os agentes podem ser em forma dissolvida ou como suspensões ou emulsões. Os solventes ou diluentes são ou água ou todos os solventes orgânicos comuns.

A eficácia e o espectro de eficácia de compostos de  
15 iodopropargila coacervados ou dos meios e pré-produtos (por exemplo, *Master Batch*) produzidos a partir dos mesmos ou, em termos bastantes gerais, formulações podem ser aumentados, caso sejam adicionados respectivamente outros compostos ativos antimicrobianos, fungicidas, bactericidas, herbicidas,  
20 inseticidas, algicidas ou outros agentes para o aumento do espectro de eficácia ou obtenção de efeitos especiais como, por exemplo, a proteção adicional contra insetos. Estes agentes podem na mistura ocorrer, conforme o caso, sob forma coacervada.

25 Essas misturas podem apresentar um espectro de eficácia mais amplo do que os compostos da invenção.

Em diversos casos são obtidos assim efeitos sinérgicos, ou seja, a eficácia da mistura de compostos de iodopropargila coacervados e um ou mais agentes é maior do  
30 que a eficácia dos componentes isolados. Constituem adjuvantes de mistura especialmente vantajosos, por exemplo, os compostos a seguir:

Triazóis como:

Azaconazol, azociclotina, bitertanol, bromuconazol,  
35 ciproconazol, diclobutrazol, difenoconazol, diniconazol, epoxiconazol, etaconazol, fenbuconazol, fencloroazol,

fenetanil, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, furconazol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, isozofos, miclobutanila, metconazol, paclobutrazol, penconazol, propioconazol, protioconazol, simeoconazol, ( $\pm$ )-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 bem como seus sais metálicos e adutos ácidos;

10 Imidazóis como:

Clotrimazol, bifonazol, climbazol, econazol, fenapamil, imazalil, isoconazol, cetoconazol, lombazol, miconazol, pefurazoato, procloraz, triflumizol, tiazolcar 1-imidazolil-1-(4'-clorofenoxi)-3,3-dimetilbutano-2-ol, bem como seus sais metálicos e adutos ácidos;

Piridinas e pirimidinas como:

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

Inibidores de succinato-deshidrogenase como:

20 Benodanil, carboxim, sulfóxido de carboxim, ciclafluramida, fenfuram, flutanol, furcarbanil, furmeciclox, mebenil, mepronila, metfuroxam, metsulfovax, nicobifeno, pirocarbolida, oxicarboxina, shirlan, seedvax;

Derivados de naftalina como:

25 Terbinafina, naftifina, butenafina, 3-cloro-7-(2-aza-2,7,7-trimetil-oct-3-en-5-in);

Sulfenamidas como:

Diclorofluanida, tolilfluanida, folpet, fluorfolpet; Captan, Captofol;

30 Benzimidazóis como:

Carbendazim, benomil, fuberidazole, tiabendazol ou seus sais;

Derivados de morfolina como:

35 Aldimorfo, dimetomorph, dodemorph, falimorph, fenopropidina, fenopropimorph, tridemorph, trimorfamida e seus sais de ácido arilsulfônico como, por exemplo, ácido p-

toluolsulfônico e ácido p-dodecilfenilsulfônico;

Benzotiazóis como: 2-mercaptobenzotiazol;

Dióxidos de benzotiofeno como:

Benzo[b]tiofeno-S,S-dióxido-ácido carbônico-

5 ciclohexilamida;

Benzamidas como:

2,6-dicloro-N-(4-trifluorometilbenzil)-benzamida,

tecloftalam;

Compostos de boro como:

10 Ácido bórico, éster de ácido bórico, bórax;

Formaldeído e compostos de separação de formaldeído como:

Benzil-álcool-mono-(poli)-hemiformal, 1,3-

bis(hidroximetil)-5,5-dimetilimidazolidina-2,4-diona (DMDMH),

15 bisoxazolidina, n-butanol-hemiformal, cloreto de cis 1-(3-

cloroalil)-3,5,7-triaza-1-azoniaadamantano, 1-[1,3-

bis(hidroximetil-2,5-dioxoimidazolidina-4-il]-1,3-

bis(hidroximetil)uréia, dazomet, dimetiloluréia, 4,4-dimetil-

oxazolidina, etilenoglicol-hemiformal, 7-

20 etilbiciclooxazolidina, hexa-hidro-S-triazina,

hexametilenotetramin, N- hidroximetil-N'-metiltiouréia,

metilenobismorfolina, sódio N-(hidroximetil)-glicinato, N-

metilolcloroacetamida, oxazolidina, paraformaldeído,

tauroline, tetrahidro-1,3-oxazina, N-(2-hidroxiopropil)-

25 aminometanol, tetrametilol-acetileno-diuréia (TMAD);

Isotiazolinonas como:

N-metilisotiazolin-3-on, 5-cloro-N-metilisotiazolin-3-

on, 4,5-dicloro-N-octilisotiazolin-3-on, 5-cloro-N-

octilisotiazolinona, N-octil-isotiazolin-3-on, 4,5-

30 trimetileno-isotiazolinona, 4,5-benzisotiazolinona;

Aldeídos como:

Aldeído cinâmico, formaldeído, glutardialdeído,  $\beta$ -bromocinamaldeído, o-ftaldialdeído;

Tiocianatos como:

35 Tiocianatometiltiobenzotiazol, metilenobistiocianato;

compostos de amônio quaternários e guanidina como:

Cloreto de benzalcônio, cloreto de benzildimetiltetradecilamônio, cloreto de benzildimetildodecilamônio, cloreto de diclorobenzildimetilalquilamônio, cloreto de didecildimetilamônio, cloreto de dioctildimetilamônio, N-cloreto de hexadeciltrimetilamônio, cloreto de 1-hexadecilpiridínio, Iminoctadina-tris(albesilato);

Derivados de iodo como:

Diiodometil-p-tolilsulfona, 3-iodo-2-propinilálcool, 4-clorofenil-3-iodopropargilaformal, 3-bromo-2,3-diiodo-2-propeniletílcarbamato, 2,3,3-triiodoallilálcool, 3-bromo-2,3-diiodo-2-propenilálcool, 3-iodo-2-propinil-n-hexilcarbamato, 3-iodo-2-propinil-ciclohexilcarbamato, 3-iodo-2-propinil-fenilcarbamato;

15 Fenóis como:

Tribromofenol, tetraclorofenol, 3-metil-4-clorofenol, 3,5-dimetil-4-clorofenol, diclorofeno, 2-benzil-4-clorofenol, triclosan, diclosan, hexaclorofeno, p-ácido hidroxibenzóico-metiléster, ácido p-hidroxibenzóico-etiléster, ácido p-hidroxibenzóico-propiléster, p-ácido hidroxibenzóico-butyléster, ácido p-hidroxibenzóico-octiléster, 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 e seus sais alcalinos e alcalinos-terrosos;

25 Microbiocidas com grupo halogênio ativado como:

Bronopol, bronidox, 2-bromo-2-nitro-1,3-propanodiol, 2-bromo-4'-hidroxiacetofenona, 1-bromo-3-cloro-4,4,5,5-tetrametil-2-imidazoldinona,  $\beta$ -bromo- $\beta$ -nitrostirol, cloroacetamida, cloroamina T, 1,3-dibromo-4,4,5,5-tetrametil-2-imidazoldinona, dicloroamina T, 3,4-dicloro-(3H)-1,2-ditiol-3-on, 2,2-dibromo-3-nitrilpropionamida, 1,2-dibromo-2,4-dicianobutano, halano, halazona, ácido mucoclórico, fenil-(2-cloro-ciano-vinil)sulfona, fenil-(1,2-dicloro-2-cianovinil)sulfona, tricloro-ácido isocianúrico;

35 Piridinas como:

1-hidroxi-2-piridintiona (e seus sais 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 ou similares, como:

5 Azoxistrobina, dimoxistrobina, fluoxastrobina, cresoxim-metila, metominostrobin, orisastrobina, picoxistrobina, piraclostrobina, trifloxistrobina, 2,4-dihidro-5-metoxi-2-metil-4-[2-[[[1-[3-(trifluorometil)fenil]etilideno]amino]oxi]metil]fenil]-3H-1,2,4-triazol-3-one (CAS-nº 185336-79-2);

10 Sabões metálicos como:

Sais dos metais estanho, cobre e zinco com ácidos graxos, resínicos e naftênicos superiores e ácido fosfórico como, por exemplo, naftenato de estanho, cobre, zinco, octato de estanho, cobre, zinco, 2-etilhexanoato, 2-etiloleato, 2-etilfosfato, 2-etilbenzoato;

Sais metálicos como:

Sais dos metais estanho, cobre, zinco, bem como também cromatos e dicromatos como, por exemplo, hidroxicarbonato de cobre, dicromato de sódio, dicromato de potássio, cromato de potássio, sulfato de cobre, cobre cloreto de, borato de cobre, fluorossilicato de zinco, fluorossilicato de cobre;

Óxidos como:

Óxidos dos metais estanho, cobre e zinco como, por exemplo, óxido de tributilestanho,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ;

25 Oxidantes como:

Peróxido de hidrogênio, ácido peracético, persulfato de potássio;

Ditiocarbamatos como:

30 Cufraneb, ferban, potássio-N-hidroximetil-N'-metil-ditiobarbamato, Na- ou K-dimetil-ditiocarbamato, macozeb, maneb, metam, metiram, tiram, zineb, ziram;

Nitrilas como:

2,4,5,6-tetracloroisofthalodinitrila, dissódio-ciano-ditioimidocarbamato;

35 Quinolininas como:

8-hidroxiquinolina e seus sais de cobre; outros

fungicidas e bactericidas como:

Betoxazina, 5-hidroxi-2(5H)-furanona; 4,5-benzoditiazolinona, 4,5-trimetilenoditiazolinona, cloreto de N-(2-p-clorobenzoiletil)-hexamínio, cloreto de 2-oxo-2-(4-hidroxifenil)ácido acetohidroxâmico, tris-N-(ciclohexildiaceniodioxi)-alumínio, N-(ciclohexildiaceniodioxi)-tributil-estanho ou sais de K, bis-N-(ciclohexildiaceniodioxi)-cobre, iprovalicarbo, fenehexamida, espiroxamina, carpropamida, diflumetorina, quinoxifeno, famoxadona, polioxorim, acibenzolar-S-metil, furametpir, tifluzamida, metalaxil-M, bentiavalicarb, metrafenona, ciflufenamida, tiadinila, óleo da árvore do chá, fenoxietanol;

Zeólitos contendo Ag, Zn ou Cu isolados ou inseridos em agentes poliméricos.

Têm preferência ainda mais especial as misturas com

Azaconazol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, diniconazol, diurona, hexaconazol, metaconazol, penconazol, propiconazol, tebuconazol, triadimefona, diclofluanida, tolilfluanida, fluorfolpet, metfuroxam, carboxina, benzo[b]tiofeno-S,S-dióxido-ácido carbônico-ciclohexil-amida, fepiclonila, 4-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-4-il)-1H-pirrol-3-carbonitrila, butenafina, imazalila, N-metil-isotiazolin-3-on, S-cloro-N-metilisotiazolina-S-on, N-octilisotiazolina-3-on, dicloro-N-octilisotiazolinona, mercaptobenzotiazol, tiocianatometiltiobenzotiazol, tiabendazol, benzisotiazolinona, N-(2-hidroxipropil)-amino-metanol, benzilálcool-(hemi)-formal, N-metilolcloroacetamida, N-(2-hidroxipropil)-amina-metanol, glutaraldeído, omadina, Zn-omadina, dimetildicarbonato, 2-bromo-2-nitro-1,3-propanodiol, betoxazin, o-ftaldialdeído, 2,2-dibromo-3-nitrilpropionamida, 1,2-dibromo-2,4-dicianobutano, 1,3-bis(hidroximetil)-5,5-dimetilimidazolidina-2,4-diona (DMDMH), tetrametilol-acetilen-diuréia (TMAD), etilenoglicol-hemiformal, ácido p-hidroxibenzóico, carbendazim, clorofeno, 3-metil-4-clofenol, o-fenilfenol.

Além disso, não obstante os fungicidas e bactericidas supracitados são produzidas misturas bem ativas com outros agentes:

Inseticidas / acaricidas / nematicidas:

- 5 Abamectina, acefato, acetamiprida, acetoprole, acrinatrina, alanicarbo, aldicarbo, aldoxicarbo, aldrina, aletrina, alfa-cipermetrina, amidoflomet, amitraz, avermectina, azadiractina, azinfos A, azinfos M, azociclotina,
- 10 *Bacillus thuringiensis*, bartrina, 4-bromo-2(4-clorofenil)-1-(etoximetil)-5-(trifluorometil)-1H-pirrol-3-carbonitrila, bendiocarbo, benfuracarbo, bensultap, betaclflutrina, bifentrina, bioresmetrina, bioaletrina, bistriflurona, bromofos A, bromofos M, bufencarb,
- 15 buprofezina, butatiofos, butocarboxina, butoxicarboxim, Cadusafos, carbarila, carbofuran, carbofenotiona, carbosulfan, cartap, quinometionato, cloetocarb, 4-cloro-2-(2-cloro-2-metilpropil)-5-[(6-iodo-3-piridinil)metóxi]-3(2H)-piridazinona (CAS-RN: 120955-77-3), clorodane, cloroetoxifos,
- 20 clorofenapir, clorofenvinfos, clorofluazurona, cloromefos, N-[(6-cloro-3-piridinil)-metil]-N'-ciano-N-metil-etanimidamida, cloropicrina, cloropirifos A, cloropirifos M, cis-resmetrina, clocitrina, clotiazobeno, cipofenotrina, clofentezina, coumafos, cianofos, cicloprotrina, ciflutrina, cihalotrina,
- 25 cihexatina, cipermetrina, ciromazina, Decametrina, deltametrina, demeton M, demeton S, demeton-S-metil, diafentiurona, dialifos, diazinona, 1,2-dibenzoil-1(1,1-dimetil)-hidrazina, DNOC, diclofentiona, diclorovos, diclifos, dicrotofos, difetialona,
- 30 diflubenzurona, dimetoato, 3,5-dimetilfenil-metilcarbamato, dimetil-(fenil)-silil-metil-3-fenoxibenziléter, dimetil-(4-etoxifenil)-sililmetil-3-fenoxibenziléter, dimetilvinfos, dioxationa, disulfotona,
- 35 Eflusilanato, emamectina, empentrina, endosulfan, EPN, esfenvalerato, etiofencarb, etiona, etofenprox, etrinfos, etoxazole, etobenzanida,

Fenamifos, fenazaquina, fenbutatinoxida, fenflutrina,  
 fenitrothion, fenobucarb, fenotiocarb, fenoxicarb,  
 fenpropatrina, fenpirad, fenpiroximato, fensulfotiona,  
 fentiona, fenvalerato, fipronila, flonicamida, fluacripirim,  
 5 fluazurona, flucicloxurona, flucitrinato, flufenerim,  
 flufenoxurona, flupirazofos, flufenzine, flumetrina,  
 flufenprox, fluvalinato, Fonofos, formetanato, formotiona,  
 fosmetilano, fostiazato, fubfenprox, furatiocarb,  
 halofenocida, HCH (CAS RN: 58-89-9), Heptenofos,  
 10 hexaflumurona, hexitiazox, hidrametilnona, hidropreno,  
 Imidacloprid, imiprotrina, indoxicarb, iodfenfos,  
 iprinomectina, iprobenfos, isazofos, isoamidofos, isofenfos,  
 isoprocارب, isoprotiolano, isoxationa, ivermectina,  
 Cadedrina  
 15 Lambda-cihalotrina, lufenurona,  
 Malationa, mecarbam, mervinfos, mesulfenfos, metaldeído,  
 metacrifos, metamidofos, metidationa, metiocarb, metomila,  
 metalcarb, milbemectina, monocrotofos, moxiectina,  
 Naled, NI 125, nicotina, nitenpiram, noviflumurona,  
 20 Ometoato, oxamil, oxidemeton M, oxideprofos,  
 Parationa A, parationa M, penflurona, permetrina, 2-(4-  
 fenoxifenoxi)-etil-etilcarbamat, fentoato, forato, fosalona,  
 fosmeto, fosfamidona, foxim, pirimicarb, pirimifos M,  
 pirimifos A, praletrina, profenofos, promecarb, propafos,  
 25 propoxur, protiofos, protoato, pimetozina, piraclofos,  
 piridafentiona, piresmetrina, piretrum, piridabeno,  
 piridalila, pirimidifeno, piriproxifeno, piritiobac-sódio  
 Quinalfos,  
 Resmetrina, rotenona,  
 30 Salitiona, sebufos, silafluofeno, spinosad,  
 espirodiclofeno, espiromesifeno, sulfotep, sulprofos,  
 Tau-fluvalinato, taroils, tebufenozida, tebufenpirad,  
 tebupirinfos, teflubenzurona, teflutrina, temefos, terbam,  
 terbufos, tetraclorovinfos, tetrametrina, tetrametacarb,  
 35 tiacloprid, tiafenox, tiametoxam, tiapronila, tiodoicarb,  
 tiofanox, tiazofos, tiociclam, tiometona, tionazina,

turingiensina, tralometrina, transflutrina, triaratenos,  
 triazofos, triazamato, triazurona, triclorofona,  
 triflumurona, trimetacarb,

Vamidotiona, xylilcarb, zetametrin;

5 Moluscidas:

Fentinacetato, metaldeído, metiocarb, niclosamida;

Herbicidas e algicidas:

Acetocloro, acifluorfenos, aclonifeno, acroleína,  
 alacloro, alloxidim, ametrina, amidosulfurona, amitrole,  
 10 sulfamato de amônio, anilofos, asulam, atrazina, azafenidina,  
 aziptrotrina, azimsulfurona,

Benazolina, benfluralina, benfuresato, bensulfurona,  
 bensulfida, bentazona, benzofencap, benztiiazurona, bifenox,  
 bispiribac, bispiribac-sódio, bórax, bromacil, bromobutide,  
 15 bromofenoxim, bromoxinila, butacloro, butamifos, butralina,  
 butilato, bialafos, benzoil-prop, bromobutide, butroxidim,

Carbetamida, carfentrazonetil, carfenstrol,  
 clometoxifeno, cloroambeno, clorobromurona, cloroflurenol,  
 cloridazona, cloroimurona, cloronitrofenos, ácido  
 20 cloroacético, cloroansulam-metila, cinidon-etila,  
 clorotolurona, cloroxurona, cloropropam, clorosulfurona,  
 clorotal, clorotiamida, cinmetilina, cinofulsurona,  
 clefoxidim, cletodim, clomazona, clomeprop, clopiralida,  
 cianamida, cianazina, cicloato, cicloxidim, cloroxinil,  
 25 clodinafop-propargila, cumilurona, clometoxifeno, cihalofop,  
 cihalofop-butila, clopirasulurona, ciclosulfamurona,

Diclosulam, dicloprop, dicloroprop-P, diclofop,  
 dietatila, difenoxurona, difenzoquato, diflufenicano,  
 diflufenzopir, dimefurona, dimepiperato, dimetacloro,  
 30 dimetipina, dinitramina, dinoseb, dinoseb acetato, dinoterb,  
 difenamida, dipropetrina, diquato, ditiopir, didurona, DNOC,  
 DSMA, 2,4-D, daimurona, dalapona, dazomet, 2,4-DB,  
 desmedifam, desmetrina, dicamba, diclobenila, dimetamida,  
 ditiopir, dimetametrina,

35 Eglinazina, endotal, EPTC, esprocarb, ethalfluralina,  
 etidimurona, etofumesato, etobenzanida, etoxifeno,

etametsulfurona, etoxisulfurona,

Fenoxaprop, fenoxaprop-P, fenuron, flamprop, flamprop-M,  
flazasulfuron, fluazifop, fluazifop-P, fuenaclo,ro,  
flucloroalina, flufenaceto, flumeturona, fluorocglicofeno,  
5 fluoronitrofen, fluopropanato, flurenol, fluridona,  
flurocloridona, fluroxipir, fomesafeno, fosamina, fosametina,  
flamprop-isopropila, flamprop-isopropil-1, flufenpir,  
flumiclorac-pentila, flumipropina, flumioxzim, flurtamona,  
flumioxzim, flupirsulfuron-metila, flutiacet-metila,

10 Glifosato, flufosinato-amônio

Haloxifop, hexazinona,

Imazametabenz, isoproturona, isoxabeno, isoxapirifop,  
imazapir, imazaquina, imazetapir, ioxinila, isopropalina,  
imazosulfurona, imazomox, isoxaflutole, imazapic,

15 Cetospiradox,

Lactofeno, lenacila, linurona,

MCPA, MCPA-hidrazida, MCPA-tioetila, MCPB, mecoprop,  
mecoprop-P, mefenaceto, mefluidida, mesosulfurona, metam,  
metamifop, metamitr,ona, metazacloro, metabenzthiazurona,  
20 metazol, metoroptrina, metildimron, metilisotiocianato,  
metobromurona, metoxurona, metribuzina, metsulfurona,  
molinato, monalida, monolinurona, MSMA, metolacloro,  
metosulam, metobenzuron,

Naproanilida, Napropamid, Naptalam, Neburon,

25 Nicosulfuron, Norflurazon, sódiocloroat,

Oxadiazon, oxifluorfen, oxisulfurona, orbencarb,  
orizalina, Oxadiargil,

Propyzamid, prosulfocarb, pirazolato, pirazolsulfurona,  
pirazoxifeno, piribenzoxim, piributicarb, piridato,  
30 paraquato, pebulato, pendimetalina, pentaclorofenol,  
pentoxazona, pentanocloro, óleos de petróleo, fenmedifam,  
picloram, piperofos, pretilacloro, primisulfurona,  
prodiamina, profoxidim, prometrina, propacloro, propanila,  
propaquizafob, propazina, profam, propisocloro, piriminobac-

35 metila, ácido pelargônico, piritiobac, piraflufen-etila,

Quinmerac, Quinocloamina, Quizalofop, Quizalofop-P,

Quincloroac,

Rimsulfurona

Setoxidim, sifurona, Simazine, simetrina,  
sulfosulfurona, sulfometurona, sulfentrazona, sulcotriona,  
5 sulfosato,

Creosotos, TCA, TCA-sódio, tebutam, tebutiurona,  
terbacila, terbumetona, terbutilazina, terbutrina,  
tiazafluorona, tifensulfurona, tiobencarb, tiocarbazila,  
tralkoxidim, trialato, triasulfurona, tribenurona, triclopir,  
10 tridifana, trietazina, trifluralina, ticor, tiadiazimina,  
tiazopir, triflusulfurona,

Vernolato.

As razões de peso dos agentes nessas combinações de  
agentes podem variar em faixas relativamente grandes.

15 Preferencialmente, a razão de coacervados compostos de  
iodopropargila para os adjuvantes de mistura em geral fica  
entre 50: 1 e 1:50, preferencialmente em uma razão de 20:1 a  
1:20 e, com especial preferência, em uma razão de 10:1 a  
1:10.

20 As misturas podem ou ser obtidas pelo fato de já terem  
sido misturadas umas com as outras antes da coacervação e  
posteriormente coacervadas, o que significa que todos os  
agentes da mistura são coacervados. No entanto, é possível  
também adicionar os agentes sólidos ou líquidos aos compostos  
25 de iodopropargila já coacervados, ou vice-versa. Os  
adjuvantes de mistura também podem, no entanto, ser  
formulados para si mesmos, por exemplo, como emulsões,  
suspensões ou soluções e depois misturados com coacervatos. A  
fim de não degradar novamente os coacervatos, devem-se evitar  
30 forças de cisalhamento elevadas como, por exemplo, na moagem.

Os meios microbicidas, formulações ou concentrados  
utilizados para a proteção de materiais técnicos contêm os  
compostos de iodopropargila coacervados ou as misturas de  
compostos de iodopropargila coacervados com outros agentes a  
35 uma concentração de 0,01 a 95% em peso, especialmente 0,1 a  
60% em peso.

As concentrações para a aplicação dos compostos de iodopropargila coacervados ou das combinações a serem utilizados estão de acordo com o tipo e a incidência dos microorganismos a combater, assim como com a composição do material que se pretende proteger. As quantidades de uso ótimas podem ser determinadas por uma bateria de testes. Em geral, concentrações de uso se encontram na faixa de 0,001 a 5% em peso, de preferência de 0,05 a 2,0% em peso, em relação ao material a proteger.

Os exemplos a seguir servem para o esclarecimento da presente invenção sem, no entanto, se limitarem à mesma. As razões percentuais são expressas sempre em % em peso, a menos que se indique expressamente outra unidade.

#### **Exemplos:**

##### **Exemplo 1**

(Exemplo comparativo fora da invenção para uma dispersão de BPBC em água sem coacervação)

Em um béquer foram colocados 20g de suspensão composta de 19,8g de água e 0,2g de IPBC micronizado (1% em relação à suspensão). A dispersão ocorreu por meio de um homogeneizador do tipo Ultraturrax a cerca de  $9000 \text{ min}^{-1}$  e um tempo de dispersão de 2 minutos. A dispersão foi mantida a  $40^{\circ}\text{C}$ . A fim de poder determinar as modificações microscópicas da amostra durante o armazenamento, as mesmas foram examinadas a intervalos regulares ao microscópio de luz. Após 5 dias a  $40^{\circ}\text{C}$  foi já observado um nítido crescimento de cristais.

##### **Exemplo 2**

(Exemplo comparativo fora da invenção, dispersão de IPBC com moviol 18-88, acetato de polivinila parcialmente hidrolisado, analogamente a WO 00/57702)

Em um béquer foram colocados 20,52g de suspensão composta de 17,4g de água, 2,6g de DPBC micronizado (12,7% em relação à suspensão) e 0,52g de moviol 18-88 (1% em relação ao agente). A dispersão ocorreu por meio de um homogeneizador do tipo Ultraturrax a cerca de  $9000 \text{ min}^{-1}$  e um tempo de dispersão de 2 minutos. A amostra foi mantida a  $40^{\circ}\text{C}$ . A fim



de poder determinar as modificações microscópicas da amostra durante o armazenamento, as mesmas foram examinadas a intervalos regulares ao microscópio de luz. Após 7 dias a 40°C foi observado um ligeiro crescimento de cristais.

5        **Exemplo 3**

(Coacervação simples de IPBC, indução de água gelada na formulação, agregados redondos)

Para 24 g de água destilada foram adicionados 1,8 g de uma solução quente de gelatina a 25% (Gelita Bloom 300 Pharma, gelatina do tipo A der empresa Stoess). A isto se  
10 acrescentaram 1,2 g de solução de cloreto de sódio (1 mol) e 1 g de IPBC. A amostra foi aquecida a uma temperatura de aproximadamente 40°C com a ajuda de um agitador magnético com aquecimento. Uma vez atingida a temperatura desejada, ocorreu  
15 um ajuste de pH para cerca de 4,5 (com uma solução molar de HCl de 0,1). A suspensão foi então aquecida em um banho de água quente de 85°C (agitador magnético) para cerca de 65°C. Quando o IPBC se liquefez, ocorreu ainda uma rápida etapa de dispersão com homogeinizador Ultraturrax com bastão de  
20 emulsão (1 min a 9000 UPM). Durante a dispersão foram adicionados 120 g água gelada muito rapidamente. Depois da adição de água gelada, foi agitada mais uma vez por aproximadamente 30 segundos (Ultraturrax a 9000 UPM). Por fim, a amostra foi resfriada por aproximadamente 2 horas em  
25 banho gelado sob ligeira agitação.

A fim de poder determinar as modificações microscópicas da amostra durante o armazenamento, as mesmas foram examinadas a intervalos regulares ao microscópio de luz. Após 2 semanas a 40°C não foi observado nenhum crescimento  
30 significativo de cristais.

A amostra foi testada quanto à biodisponibilidade do agente EPBC (vide Exemplo 9). A eficácia biológica na cobertura não mostrou qualquer diferença significativa em relação ao IPBC induzido diretamente.

35        **Exemplo 4**

(Coacervação simples de IPBC, indução da formulação em

água gelada, partículas pequenas)

A 24 g de água destilada foram adicionados 1,8 g de uma solução quente de gelatina a 25% (Gelita Bloom 300 Pharma, gelatina do tipo A da empresa Stoess). A ela foi acrescentado  
5 1 g de IPBC. A amostra foi aquecida com a ajuda de um agitador magnético com aquecimento a uma temperatura de aproximadamente 40°C. Depois de atingida a temperatura desejada, ocorreu um ajuste de pH para cerca de 4,5 (com uma solução molar de HCl de 0,1). A suspensão foi então aquecida  
10 em um banho quente de 85°C (agitador magnético) para cerca de 65°C. Quando o agente se liquefez, ocorreu ainda uma dispersão com homogeinizador Ultrashallfmger (Branson 250D, Ponteira de ultra-som de 5 mm 2\*15 seg a 35%). Em um béquer foram adicionados 85 g água gelada. A adição da emulsão  
15 quente ocorreu mediante gotejamento lento. Nisto, a amostra foi homogeneizada por meio de um homogeinizador Ultraturrax com um bastão de emulsão (a 9000 UPM). Após a adição de água gelada, foi agitada novamente por cerca de 30 segundos (Ultraturrax a 9000 UPM). Por fim, a amostra foi resfriada  
20 por aproximadamente 2 horas em banho gelado sob ligeira agitação.

A fim de poder determinar as modificações microscópicas da amostra durante o armazenamento, as mesmas foram examinadas a intervalos regulares ao microscópio de luz. Após  
25 2 semanas a 40°C nenhum crescimento significativo de cristais foi encontrado.

A amostra foi testada quanto à biodisponibilidade do agente IPBC (vide Exemplo 9). A eficácia biológica na cobertura não mostrou qualquer diferença significativa em  
30 relação ao IPBC induzido diretamente.

#### **Exemplo 5**

(Coacervação complexa de IPBC)

A 24 g água destilada foi adicionado 1,8 g de uma solução quente de gelatina a 25% (Gelita Bloom 300 Pharma, gelatina do tipo A da empresa Stoess). A isto foi  
35 acrescentado 1 g IPBC. A amostra foi aquecida com a ajuda de

um agitador magnético dotado de aquecimento a uma temperatura de aproximadamente 40°C. Uma vez atingida a temperatura desejada ocorreu um ajuste de pH para cerca de 4,5 (com uma solução molar de HCl de 0,1). A suspensão foi então aquecida em um banho quente de 85°C (agitador magnético) para cerca de 65°C. Quando o agente se liquefez ocorreu ainda uma dispersão com uma ponteira de ultra-som (Branson 250D, Ponteira de ultra-som 5 mm 2\*15 seg. a 35%). Em um béquer foram acrescentados 170 g água gelada. A adição da emulsão quente ocorreu mediante gotejamento lento. Nisto, a amostra foi homogeneizada por meio de um homogeinizador Ultraturrax com um bastão de emulsão (a 9000 UPM). Depois da adição de água gelada, foi novamente agitada por cerca de 30 segundos (Ultraturrax a 9000 UPM) e posteriormente resfriada por aproximadamente 30 minutos em banho gelado (agitação leve). Antes da adição de 8,3 g de goma arábica (3% de água) ocorreu uma alteração do pH para cerca de 10 por meio de 0,5 mol de NaOH. A amostra foi aquecida a uma temperatura de 45°C. Em seguida, adicionou-se 1 g de uma solução quente de gelatina a 25% (Gelita Bloom 300 Pharma, gelatina do tipo A da empresa Stoess). Sob agitação intensa com um agitador magnético, o valor do pH foi ajustado lentamente para 4 por meio de 0,5 mol de HCl. À temperatura ambiente, a amostra esfriou aos poucos sob leve agitação até chegar à temperatura ambiente. Uma vez atingida a temperatura ambiente, ocorreu o enrijecimento das cápsulas em banho gelado por um período de aproximadamente duas horas.

A fim de poder determinar as modificações microscópicas da amostra durante o armazenamento, as mesmas foram examinadas a intervalos regulares ao microscópio de luz. Após uma semana a 40°C não foi observado nenhum crescimento significativo de cristais.

A amostra foi testada quanto à biodisponibilidade do agente EPBC. A eficácia biológica não mostrou qualquer diferença significativa em relação ao IPBC induzido diretamente (vide Exemplo 9).

**Exemplo 6**

(Mistura de EPBC, n-octilisotiazolinona e cibutrina, coacervação simples com reticulação)

Foi produzida uma suspensão tal como descrito no Exemplo 3. A amostra foi posteriormente centrifugada em uma centrífuga Beckman J30 I (2 min a 2000 g). Depois da separação do excesso, o teor de agente na amostra foi determinado e diluído a 13% com água.

A 10 g der suspensão foi depois acrescentado 1,2 g de uma solução de glutaraldeído a 50%. Em seguida, a amostra foi agitada à TA por aproximadamente 48 h. A fim de remover o glutaraldeído excedente, ocorreram diversas etapas de lavagem e centrifugação (2 min a 2000 g). Depois da última etapa de lavagem foram retirados 2,75 g de água e 1,75 g de emulsão NOIT (a 20%, 6% de emulsificante WN e 6% de soprofor FL) e acrescentado 1 g de suspensão de cibutrina (a 50%, 6% de emulsificante WN e 6% de soprofor FL).

Em seguida, a amostra foi mantida a 40°C em banho quente com agitação.

A fim de poder determinar as modificações microscópicas da amostra durante o armazenamento, as mesmas foram examinadas a intervalos regulares ao microscópio de luz. Depois de 28 dias de armazenamento a 40°C, não se observou nenhuma heterofloculação.

**Exemplo 7**

(Mistura de IPBC, n-octilisotiazolinona e cibutrina, coacervação simples com reticulação, partículas pequenas)

Uma suspensão, conforme descrita no Exemplo 4, foi produzida. A amostra foi centrifugada em uma centrífuga Beckman J30 I (2 min a 2000 g). Depois de removido o excesso, o teor de IPBC na amostra foi determinado e diluído a 13% com água. A 10 g der suspensão foi depois acrescentado 1,2 g de uma solução de glutaraldeído a 50%. Em seguida, a amostra foi agitada à TA por aproximadamente 48 h. A fim de remover o glutaraldeído excedente ocorreram diversas etapas de lavagem e centrifugação (2 min a 2000 g). Após a última etapa de

lavagem foram colhidos 2,75 g de água e acrescentados 1,75 g emulsão NOIT (a 20%, 6% de emulsificante WN e 6% de soprofor FL) e 1 g de suspensão de cibutrina (a 50%, 6% de emulsificante WN e 6% de soprofor FL). Em seguida, a amostra  
5 foi mantida a 40°C em banho quente com agitação.

A fim de poder determinar as modificações microscópicas da amostra durante o armazenamento, as mesmas foram examinadas a intervalos regulares ao microscópio de luz. Após 28 dias de armazenamento a 40°C, não se observou qualquer  
10 heterofloculação significativa.

### **Exemplo 8**

(Mistura de IPBC, n-octilisotiazolinona e cibutrina, coacervação complexa com reticulação, partículas pequenas)

Foi produzida uma suspensão como descrito no Exemplo 5.  
15 A amostra foi centrifugada em uma centrífuga Beckman J30 I (2 min a 2000 g). Depois de removido o excesso, o teor de IPBC na amostra foi determinado e diluído a 13% com água. A 10 g de suspensão acrescentou-se depois 1,2 g de uma solução de glutaraldeído a 50%. A amostra foi agitada à RT por  
20 aproximadamente 48 h. A fim de remover o glutaraldeído excedente ocorreram diversas etapas de lavagem e centrifugação (2 min a 2000 g). Após a última etapa de lavagem foram colhidos 2,75 g água e adicionados 1,75 g de emulsão NOIT (a 20%, 6% de emulsificante WN e 6% de soprofor  
25 FL) e 1 g suspensão de cibutrina (a 50%, 6% de emulsificante WN e 6% de soprofor FL). Em seguida, a amostra foi mantida a 40°C em banho quente com agitação.

A fim de poder determinar as modificações microscópicas da amostra durante o armazenamento, as mesmas foram  
30 examinadas a intervalos regulares ao microscópio de luz. Após 28 dias de armazenamento a 40°C, não se observou qualquer heterofloculação.

### **Exemplo 9**

(Testes de demão)

35 O material a ser testado foi induzido na concentração indicada com um dissolvente na cor a ser testada.

Para o teste das demãos com dispersão quanto à resistência a fungos, procedeu-se da seguinte maneira:

O material de revestimento a ser testado foi aplicado junto com uma base apropriada. A fim de obter resultados práticos, uma parte dos corpos de prova foi lixiviada antes do teste de resistência a fungos com água corrente (24 h, 20°C); outra parte foi tratada com uma corrente de ar quente (7 dias, 40°C).

As amostras assim tratadas foram com isso colocadas em um meio de Agar e tanto este quanto as amostras foram contaminados com esporos de fungos. Depois um 2-3 semanas de armazenamento ( $29 \pm 1^\circ\text{C}$ , 80-90% umidade relativa do ar), foi colhido.

A demão é posteriormente classificada como resistente a fungos, quando a amostra permanece livre dos mesmos ou se pode reconhecer no máximo uma pequena infestação nas bordas.

Para a contaminação foram utilizados esporos de fungos dos seguintes exemplares, conhecidos por atacarem as pinturas ou encontrados freqüentemente nas mesmas:

Alternaria tenuis  
Aspergillus flavus  
Aspergillus niger  
Aspergillus ustus  
Cindosporum herbarum  
Paecilomyces variotii  
Penicillium citrium  
Aureobasidium pullulans  
Stachybotrys chartarum

Mostraram-se resistente a fungos sem lixiviação e exposição a canal de vento as demãos segundo a composição A, que continham 0,08% (em relação à parte de matéria sólida da tinta de dispersão) de EPBC puro ou EPBC coacervados dos exemplos 3, 4 e 5. Depois da lixívia e da exposição ao canal de vento, as demãos segundo a composição A se mostraram ativas, contendo 0,16% (em relação à parte de matéria sólida da tinta de dispersão) de IPBC puro ou IPBC coacervados dos

exemplos 3, 4 e 5.

Composição A: Tinta de dispersão para áreas externas à base de acroal 290 D (estiolacrilato)

| Nome comercial                    | Partes por peso | Denominação química                   |
|-----------------------------------|-----------------|---------------------------------------|
| Bayer Titan RKB2                  | 40              | Dióxido de titânio                    |
| Talkum V58 neu                    | 10              | Silicato de magnésio hidratado        |
| Durcal 5                          | 45              | Calcita $\text{CaCO}_3$               |
| Walsroder MC 3000 S a 2%          | 30              | Metilcelulose                         |
| $\text{H}_2\text{O}$              | 6,5             | Água destilada                        |
| Calgon N a 10%                    | 3               | Polifosfato                           |
| Distribuidor de pigmento A, a 10% | 1               | Sal de ácido poliacrílico             |
| Agitan 281, 1:1 em texanol        | 1               |                                       |
| Benzina de teste                  | 5               | Mistura de hidrocarbonetos alifáticos |
| Acetato de butilglicol            | 1,5             | Acetato de butilglicol                |
| Acronal 290 D (ligante)           | 71              | Éster de ácido poliacrílico           |
| <b>Total</b>                      | <b>219</b>      |                                       |

Teor de matéria sólida de 135,5 = 61,6%.



### REIVINDICAÇÕES

1. Processo para coacervação de compostos de iodopropargila, **caracterizado** pelo fato de que:

5 a) mistura uma solução aquosa ou vários colóides hidrófilos com pelo menos um composto de iodopropargila, e

b) pela adição de meio de coacervação e/ou por mudança das condições do local da mistura de reação os colóides hidrófilos na superfície da partícula dos compostos de iodopropargila precipitam ou separam, e

10 c) caso necessário, o envoltório de coacervado é fabricado de tal maneira que o composto de iodopropargila coacervado é reticulado.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que se usa colóide hidrófilo, 15 gelatina, ágar-ágar, albumina, derivados de celulose, carragena chitosana, proteína de soja, álcool de polivinila, gliadina, amido, ou pelas combinações de gelatina / goma arábica, gelatina / acácia, gelatina / pectina, gelatina carbopol, gelatina / heparina, gelatina / 20 carboximetilcelulose, B-lactoglobulina / goma arábica, ou guar / dextrana.

3. Processo, de acordo com as reivindicações 1 e 2, **caracterizado** pelo fato de que a etapa a) é obtida a um valor de pH dentro da faixa de 3 a 5.

25 4. Processo, de acordo com as reivindicações 1 a 3, **caracterizado** pelo fato de que na etapa a) é usado o composto de iodopropargila em uma quantidade de 0,5 a 50% em peso em relação a uma solução aquosa ou diversos colóides hidrófilos.

30 5. Processo, de acordo com as reivindicações 1 a 4, **caracterizado** pelo fato de que na etapa a) a concentração dos colóides hidrófilos na solução aquosa é de 0,05 a 30% em peso.

35 6. Processo, de acordo com as reivindicações 1 a 5, **caracterizado** pelo fato de que a etapa a) ocorre em uma temperatura de 0 a 90°C.

7. Processo, de acordo com as reivindicações 1 a 6,



**caracterizado** pelo fato de que na etapa b) o meio de coacervação é estabelecido como polietrólito, álcoois, acetona e polietilenoglicol ou suas combinações.

8. Processo, de acordo com as reivindicações de 1 a 7,  
5 **caracterizado** pelo fato de que na etapa b) a mudança de uma das condições do local da mistura de reação ocorre por elevação do valor de pH até maior ou igual a 10 e/ou por redução da temperatura até -5 a 10°C.

9. Processo, de acordo com as reivindicações 1 a 8,  
10 **caracterizado** pelo fato de que como o composto de iodopropargila é estabelecido como 3-iodo-2-propinil-propilcarbamato, 3-iodo-2-propinil-butilcarbamato (IPBC), 3-iodo-2-propinil-m-clorofenilcarbamato, 3-iodo-2-propinil-fenilcarbamato, 3-iodo-2-propinil-2,4,5-triclorofenil éter,  
15 3-iodo-2-propinil-4-clorofenilformal (IPCF), di-(3-iodo-2-propinil)hexildicarbamato, 3-iodo-2-propiniloxietanol-etilcarbamato, 3-iodo-2-propinil-oxietanol-fenilcarbamato, 3-iodo-2-propinil-tioxo-tio-etilcarbamato, éster de ácido 3-iodo-2-propinil-carbamínico (IPC), N-  
20 iodopropargiloxicarbonil-alanina, N-iodopropargiloxicarbonil-alanina-etil éster, 3-(3-iodopropargil)-benzoxazol-2-on, 3-(3-iodopropargil)-6-clorobenzoxazol-2-on, 4-clorofenil-3-iodopropargilformal, 3-iodo-2-propinil-n-hexilcarbamato, 3-iodo-2-propinil-ciclohexilcarbamato, ou suas misturas.

25 10. Processo, de acordo com as reivindicações 1 a 9, **caracterizado** pelo fato de que na etapa c) a reticulação ocorre através da conversão com pelo menos um aldeído.

11. Composto de iodopropargila, **caracterizado** pelo fato de ser obtido pelo processo das reivindicações 1 a 10.

30 12. Agente microbicida, **caracterizado** pelo fato de conter pelo menos um composto de iodopropargila coacervado da reivindicação 11, pelo menos uma solução ou diluente assim como, caso necessário, ajuste de processamento e, caso necessário, outra substância antimicrobiana eficaz.

35 13. Uso de composto de iodopropargila, da reivindicação 11 ou agente da reivindicação 12, **caracterizado** pelo fato de

que é para proteção de materiais técnicos da infestação e/ou de destruição por microorganismos.

14. Dispersões aquosas estáveis, **caracterizadas** pelo fato de que contêm pelo menos o composto de iodopropargila coacervado de acordo com a reivindicação 11.

15. Mistura, **caracterizada** pelo fato de que contém pelo menos um composto de iodopropargila da reivindicação 11, e pelo menos outro agente biocida do conjunto de fungicida, bactericida, herbicida, inseticida, algicida.

16. Processo para produção de mistura, da reivindicação 15, **caracterizado** pelo fato de que:

a) mistura uma solução aquosa ou vários colóides hidrófilos com pelo menos um composto de iodopropargila e pelo menos um outro agente biocida do conjunto de fungicida, bactericida, herbicida, inseticida, algicida, e

b) pela adição de meio de coacervação e/ou por mudança das condições do local da mistura de reação os colóides hidrófilos na superfície da partícula dos compostos de iodopropargila e o agente biocida precipitam ou separam, e

c) caso necessário, o envoltório de coacervado é fabricado de tal maneira que a mistura de composto de iodopropargila coacervado é reticulado.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 15, **caracterizado** pelo fato de que pelo menos um agente biocida do conjunto de fungicida, bactericida, herbicida, inseticida, algicida em forma mais firme ou mais fluida ou se necessário como suspensão ou emulsão se mistura com o composto de iodopropargila coacervado em ordem arbitrária.

18. Material técnico, **caracterizado** pelo fato de que contém pelo menos um composto de iodopropargila coacervado da reivindicação 11.

**PROCESSO PARA COACERVAÇÃO DE COMPOSTOS DE IODOPROPARGILA,  
COMPOSTO DE IODOPROPARGILA, AGENTE MICROBICIDA, USO DE  
COMPOSTO DE IODOPROPARGILA, DISPERSÕES AQUOSAS ESTÁVEIS,  
MISTURA E PROCESSO PARA PRODUÇÃO DA MESMA, MATERIAL TÉCNICO**

5       A presente invenção refere-se ao novo processo para  
coarcervar compostos de iodopropargila que fornece dispersões  
aquosas estáveis de compostos de iodopropargila que,  
opcionalmente em uma mistura com ingredientes biocidas  
ativos, podem ser usados de forma bastante eficiente para  
10   proteger materiais técnicos.