

(11) Número de Publicação: **PT 2632267 T**

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(51) Classificação Internacional:

A01N 43/56 (2016.01) **A01N 47/12** (2016.01)
A01N 43/80 (2016.01) **A01N 33/04** (2016.01)
A01N 33/12 (2016.01) **A01N 59/14** (2016.01)
A01N 31/08 (2016.01) **A01P 3/00** (2016.01)
A01N 55/08 (2016.01) **B27K 3/34** (2016.01)
B27K 3/40 (2016.01)

(22) Data de pedido: **2011.09.30**

(30) Prioridade(s): **2010.10.25 EP 10188713**
2010.11.04 EP 10190017

(43) Data de publicação do pedido: **2013.09.04**

(45) Data e BPI da concessão: **2016.08.17**
223/2016

(73) Titular(es):

LANXESS DEUTSCHLAND GMBH
KENNEDYPLATZ 1 50569 KÖLN

DE

(72) Inventor(es):

MARTIN KUGLER
THOMAS JAETSCH
JOHANNES KAULEN
BERND KOOP
TANJA GERHARZ

DE

DE

DE

DE

DE

(74) Mandatário:

VASCO STILLWELL DE ANDRADE
RUA CASTILHO, 165 1070-050 LISBOA

PT

(54) Epígrafe: **MISTURAS FUNGICIDAS DE PENFLUFENO**

(57) Resumo:

A INVENÇÃO É RELATIVA A MISTURAS CONTENDO PENFLUFENO, À UTILIZAÇÃO DAS REFERIDAS MISTURAS NA PROTEÇÃO DE MATERIAIS TÉCNICOS, E A UM MÉTODO PARA TRATAR MATERIAIS TÉCNICOS COM AS MISTURAS DE PENFLUFENO.

RESUMO

MISTURAS FUNGICIDAS DE PENFLUFENO

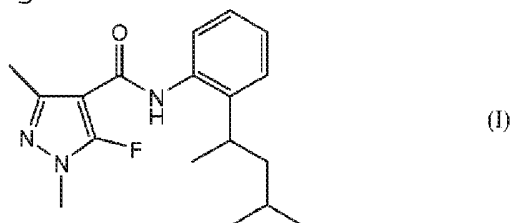
A invenção é relativa a misturas contendo penflufeno, à utilização das referidas misturas na proteção de materiais técnicos, e a um método para tratar materiais técnicos com as misturas de penflufeno.

DESCRIÇÃO

MISTURAS FUNGICIDAS DE PENFLUFENO

A invenção é relativa a misturas contendo penflufeno, à utilização destas misturas na proteção de materiais técnicos e a um processo para o tratamento de materiais técnicos com as misturas de penflufeno.

O penflufeno (N-(2-[1,3-dimetilbutilfenil]-5-fluoro-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxiamida) é uma pirazolilcarboxanilida com a Fórmula (I). Além disso, o penflufeno é um fungicida.



As pirazolilcarboxanilidas representam carboxamidas especiais e são conhecidas do WO 03/010149 para o combate a microrganismos indesejados na fitofarmácia e na proteção dos materiais.

No WO 03/010149 nomeia-se o penflufeno numa lista de outras pirazolilcarboxanilidas e representa-se a ação do penflufeno como fitofármaco num exemplo. Não se descreve misturas especiais com penflufeno.

Do WO 2006/114212, conhece-se combinações de substâncias ativas de carboxamidas com substâncias ativas inseticidas conhecidas, no combate a parasitas animais indesejados, assim como a fungos fitopatogénicos indesejados. Também se descreve misturas de penflufeno e inseticidas.

Outras combinações de substâncias ativas com penflufeno e inseticidas são conhecidas do WO 2009/098225 A2.

Combinações de substâncias ativas fungicidas

sinérgicas, que contêm carboxamidas, com os mais variados parceiros de mistura são conhecidas do WO 2005/041653. Também neste caso se conhece o penflufeno, entre outros, como parceiro de mistura. Descreve-se a utilização de combinações de substâncias ativas fungicidas sinérgicas para o combate a fungos fitopatogênicos.

Além disso, conhece-se a utilização de carboxamidas para a fitofarmácia e para a proteção de materiais dos WO2009/098218 e WO2009/090181.

Do WO 2005/058839 conhece-se uma série dos mais variados fungicidas, bactericidas e inseticidas, que podem eventualmente ser empregues com uma carboxamida oticamente ativa, como, por exemplo, um enantiômero do penflufeno, para o combate a microrganismos indesejados na fitofarmácia e na proteção técnica dos materiais. Não se refere os exemplos de mistura especiais. Num exemplo, representa-se a utilização de um enantiômero oticamente ativo do penflufeno para a fitofarmácia.

Outras combinações de substâncias ativas, que podem conter, entre outros, igualmente penflufeno, são conhecidas do WO 2007/110173 e do WO 2008/014955.

A desvantagem das combinações de substâncias ativas conhecidas é a da sua eficácia contra microrganismos nem sempre ser suficiente na proteção de materiais.

Por conseguinte, existe a necessidade de outras combinações de substâncias ativas, que confirmam aos materiais técnicos, em particular madeira, materiais derivados da madeira ou compósitos de madeira-plástico, uma proteção especial contra microrganismos.

De modo surpreendente, arranjou-se novas combinações sinérgicas de substâncias ativas, contendo penflufeno, e que superam as desvantagens do estado da técnica.

Por conseguinte, a invenção tem por objeto composições contendo

a) penflufeno e os respetivos sais ou compostos de

adição ácida e

b) pelo menos um composto selecionado do grupo o-fenilfenol e respectivos sais de metais alcalinos e alcalinoterrosos, compostos de boro, compostos com a Fórmula (II)



em que

R¹ ou R² podem ser iguais ou diferentes e representam de forma independente entre si C₁-C₆-alquilo e

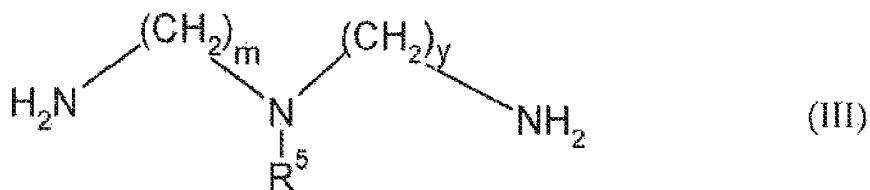
R^3 ou R^4 podem ser iguais ou diferentes e são selecionados de forma independente entre si do grupo C_6-C_{22} -alquilo, C_6-C_{22} -alcenilo, C_6-C_{24} -arilo, C_5-C_{20} -cicloalquilo ou radicais com a Fórmula (IV)



em que $z = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ ou 10 e

X é um anião de carga n vezes e

n representa um número inteiro opcional superior a zero, isotiazolinonas, carbamatos de 3-iodo-2-propinil-N-butilo, carbamatos de 3-iodo-2-propinilcicloalquilo, carbamato de 3-iodo-2-propinilarilo e compostos com a Fórmula (III)



na qual

R⁵ C₈-C₁₈-alquilo, C₈-C₁₈-alcenilo ou C₅-C₂₀-cicloalquilo
e

m e y podem ser iguais e diferentes e representam um número 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, e os respectivos compostos de adição ácida.

É possível empregar o penflufeno tanto como racemato, na forma pura enantiomérica ou como mistura de enantiómeros

concentrada. É igualmente possível uma utilização como sal ou composto de adição ácida, entendendo-se por sais em particular sais de sódio, de potássio, de magnésio, de cálcio, de zinco, de alumínio, de ferro e de cobre, e entende-se por compostos de adição ácida em particular eductos com halogenetos de hidrogénio, como, por exemplo, cloreto de hidrogénio e brometo de hidrogénio, ácidos carboxílicos, como, por exemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido tartárico e ácido oxálico, ácidos sulfônicos, como, por exemplo, ácido p-toluenossulfônico, bem como ácido sulfúrico, ácido fosfórico e ácido nítrico.

Preferencialmente, os compostos de boro tratam-se de compostos de boro inorgânicos. Com particular preferência, os compostos de boro tratam-se de boratos de metais alcalinos ou alcalinoterrosos, como, por exemplo, tetraborato de sódio, tetraborato dissódico deca-hidratado (borato de sódio, octaborato dissódico tetra-hidratado, ou de ácido bórico, óxido de boro, anidrido do ácido bórico, ou éster do ácido bórico ou misturas destes compostos. Com total preferência, emprega-se misturas com óxido de boro, bórax e ácido bórico.

Os compostos com a Fórmula (II) representam compostos de amónio quaternário orgânicos. Prefere-se os compostos com a Fórmula (II) cloreto de benzalcónio, cloreto de benzildimetiltetradecilamónio, cloreto de benzildimetildodecilamónio, cloreto de diclorobenzildimetilalquilamónio, cloreto de didecildimetilamónio, cloreto de dioctildimetilamónio, cloreto de hexadeciltrimetilamónio, propionato de didecilmetilpoli-(oxietil)-amónio, carbonato de didecildimetilamónio, hidrogenocarbonato de didecildimetilamónio. É dada particular preferência a misturas com propionato de didecilmetilpoli-(oxietil)-amónio, cloreto de benzalcónio, cloreto de didecildimetilamónio, carbonato de didecildimetilamónio e

hidrogenocarbonato de didecildimetilamônio.

Os radicais com a Fórmula (IV) representam derivados de polietilenoglicóis.

z é de preferência 2, 3, 4 ou 5.

R¹ ou R² representam, de forma independente entre si, preferencialmente metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo, terc.-butilo ou n-pentilo. Com particular preferência, R¹ ou R² representa metilo.

R³ ou R⁴ representam, de forma independente entre si, de preferência fenilo, benzilo, o-xileno, m-xileno, p-xileno, o-trimetilfenilo, m-trimetilfenilo, p-trimetilfenilo, o-clorobenzilo, p-clorobenzilo, m-clorobenzilo, -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OH, -[CH₂-CH₂-O]₂-CH₂-CH₂-OH, -[CH₂-CH₂-O]₃-CH₂-CH₂-OH, -[CH₂-CH₂-O]₄-CH₂-CH₂-OH, diclorobenzilo, n-nonilo, isononilo, n-decilo, isodecilo, n-dodecilo, isododecilo, n-tetradecilo, isotetradecilo, n-hexadecilo, iso-hexadecilo, n-octenilo, iso-octenilo, n-nonenilo, isononenilo ou n-decenilo, isodecenilo. Com particular preferência, R³ ou R⁴ representam, de forma independente entre si, benzilo, -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OH, -[CH₂-CH₂-O]₂-CH₂-CH₂-OH, -[CH₂-CH₂-O]₃-CH₂-CH₂-OH, -[CH₂-CH₂-O]₄-CH₂-CH₂-OH, diclorobenzilo, n-nonilo, isononilo, n-decilo, isodecilo, n-dodecilo, isododecilo, n-tetradecilo, iso-tetradecilo, n-hexadecilo, iso-hexadecilo, n-octenilo, iso-octenilo, n-nonenilo, iso-nonenilo ou n-decenilo, iso-decenilo.

X representa preferencialmente um halogeneto, carbonato, hidrogenocarbonato, borato, sulfato, hidróxido ou carboxilato. Com particular preferência, X representa um cloreto, hidrogenocarbonato ou carbonato. n é de preferência 1, 2 ou 3.

Preferencialmente, as isotiazolinonas tratam-se de N-metilisotiazolin-3-ona, 5-cloro-N-metilisotiazolin-3-ona, 4,5-dicloro-N-octilisotiazolin-3-ona (DCOIT), 5-cloro-N-octilisotiazolinona, N-octil-isotiazolin-3-ona, 4,5-

trimetilenoisotiazolinona e 4,5-benzisotiazolinona. Com particular preferência, emprega-se como isotiazolinona 4,5-dicloro-N-octilisotiazolin-3-ona (DCOIT).

Carbamato de 3-iodo-2-propinilalquilo representa carbamato de 3-iodo-2-propinil-N-butilo (IPBC), carbamato de 3-iodo-2-propinilcicloalquilo representa preferencialmente carbamato de 3-iodo-2-propinilciclohexilo.

Carbamato de 3-iodo-2-propinilarilo representa preferencialmente carbamato de 3-iodo-2-propinil-N-fenilo.

Os compostos com a Fórmula (III) representam aminas terciárias. Com particular preferência, os compostos com a Fórmula (III) representam N-(3-aminopropil)-N-dodecil-1,3-propanodiamina, N-(3-aminopropil)-N-decil-1,3-propanodiamina, N-(3-aminopropil)-N-tetradecil-1,3-propanodiamina, bem como os respectivos compostos de adição ácida.

Por compostos de adição ácida dos compostos com a Fórmula (III), entende-se em particular eductos com halogenetos de hidrogênio, como, por exemplo, cloreto de hidrogênio e brometo de hidrogênio, ácidos carboxílicos, como, por exemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido tartárico e ácido oxálico, ácidos sulfônicos, como, por exemplo, ácido p-toluenossulfônico, bem como ácido sulfúrico, ácido fosfórico e ácido nítrico.

R⁵ representa de preferência n-octilo, iso-octilo, n-nonilo, isononilo, n-decilo, isodecilo, n-dodecilo, isododecilo, n-hexadecilo, iso-hexadecilo, n-octenilo, iso-octenilo, n-nonenilo, isononenilo, n-decenilo, isodecenilo, ciclopentilo ou ciclo-hexilo.

Com particular preferência, R⁵ representa dodecilo, tetradecilo ou decilo. m representa de preferência 2, 3 ou 4. y representa de preferência 2, 3 ou 4.

Alquilo ou alcenilo representam, por sua vez de forma

independente, um radical alquilo ou alcenilo de cadeia linear, cíclico ou ramificado.

C₁-C₆-alquilo representa, por exemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo, terc.-butilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, neopentilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1-etil-2-metilpropilo e 1-etil-2-metilpropilo. Preferencialmente, C₁-C₆-alquilo representa metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo, terc.-butilo, n-pentilo, 1-metilbutilo e n-hexilo. C₈-C₁₈-alquilo e/ou C₆-C₂₂-alquilo representam, por exemplo e preferencialmente, n-octilo, iso-octilo, n-nonilo, isononilo, n-decilo isodecilo, n-dodecilo, isododecilo ou n-hexadecilo, iso-hexadecilo.

A título de exemplo e preferencialmente, C₈-C₁₈-alcenilo e/ou C₆-C₂₂-alcenilo representam n-octenilo, iso-octenilo, n-nonenilo, isononenilo, n-decenilo ou isodecenilo ou então também radicais C₈-C₁₈-alcenilo polinsaturados.

A título de exemplo e preferencialmente, C₅-C₂₀-cicloalquilo representa ciclopentilo ou ciclo-hexilo. C₆-C₂₄-arilo representa, no âmbito da invenção, um radical aromático carbocíclico monocíclico, bicíclico ou tricíclico com preferencialmente 6 a 24 átomos de carbono aromáticos, que eventualmente também pode estar ainda substituído por halogêneos. A título de exemplo e preferencialmente, C₆-C₂₄-arilo representa bifenilo, fenilo, o-clorobenzilo, p-clorobenzilo, m-clorobenzilo, diclorobenzilo, naftilo, o-benzilo, m-benzilo, p-benzilo, o-xileno, m-xileno, p-xileno ou o-trimetilfenilo, m-trimetilfenilo, p-trimetilfenilo.

Com particular preferência, C₆-C₂₄-arilo representa o-benzilo, m-benzilo, p-benzilo, o-clorobenzilo, p-clorobenzilo, m-clorobenzilo ou diclorobenzilo.

É dada preferência a composições, que contêm

a) penflufeno e respectivos sais ou compostos de adição ácida e

b) pelo menos um composto selecionado dos grupos o-fenilfenol e respectivos sais de metais alcalinos e

de metais alcalinoterrosos,

- dos boratos:

boratos de metais alcalinos, boratos de metais alcalinoterrosos, ácido bórico, óxido de boro, anidrido do ácido bórico ou éster do ácido bórico,

- dos compostos de amônio quaternário orgânicos: cloreto de benzalcônio, cloreto de benzildimetiltetradecilamônio, cloreto de benzildimetildodecilamônio, cloreto de diclorobenzildimetilalquilamônio, cloreto de didecildimetilamônio, cloreto de dioctildimetilamônio, cloreto de hexadeciltrimetilamônio, propionato de didecilmetilpoli-(oxietil)-amônio, carbonato de didecildimetilamônio, hidrogenocarbonato de didecildimetilamônio, cloreto de 1-hexadecilpiridínio,

- das isotiazolinonas:

N-metilisotiazolin-3-ona, 5-cloro-N-metilisotiazolin-3-ona, 4,5-dicloro-N-octilisotiazolin-3-ona (DCOIT), 5-cloro-N-octilisotiazolinona, N-octil-isotiazolin-3-ona, 4,5-trimetileno-isotiazolinona e 4,5-benzisotiazolinona,

- dos carbamatos:

carbamato de 3-iodo-2-propinil-N-butilo,

- das aminas terciárias:

N-(3-aminopropil)-N-dodecilpropano-1,3-diamina, N-(3-aminopropil)-N-decilpropano-1,3-diamina, N-(3-

aminopropil)-N-tetradecilpropano-1,3-diamina.

É dada particular preferência a composições que contêm

a) penflufeno e respetivos sais ou compostos de adição ácida e

b) pelo menos um composto selecionado do grupo o-fenilfenol e respetivos sais de metais alcalinos e de metais alcalinoterrosos

borato de sódio, ácido bórico, óxido de boro, anidrido do ácido bórico, éster do ácido bórico,

cloreto de benzalcónio, cloreto de didecildimetilamónio, propionato de didecilmetilpoli-(oxietil)-amónio, carbonato de didecildimetilamónio, hidrogenocarbonato de didecildimetilamónio,

4,5-dicloro-N-octilisotiazolin-3-ona,

carbamato de 3-iodo-2-propinil-N-butilo,

N-(3-aminopropil)-N-dodecilpropano-1,3-diamina.

É dada total preferência a composições que contêm

É dada total preferência a composições que contêm

a) penflufeno e os respetivos sais ou compostos de adição ácida e

b) pelo menos um composto selecionado do grupo o-fenilfenol e respetivos sais de metais alcalinos e alcalinoterrosos

borato de sódio, ácido bórico, óxido de boro, misturas com óxido de boro, bórax e ácido bórico

cloreto de benzalcónio, cloreto de didecildimetilamónio, propionato de didecilmetilpoli-(oxietil)-amónio, carbonato de didecildimetilamónio, hidrogenocarbonato de didecildimetilamónio ou uma mistura de carbonato de didecildimetilamónio e hidrogenocarbonato de didecildimetilamónio (carboquat)

4,5-dicloro-N-octilisotiazolin-3-ona,

carbamato de 3-iodo-2-propinil-N-butilo,

N-(3-aminopropil)-N-dodecilpropano-1,3-diamina.

Prefere-se ainda as seguintes composições:

Tabela 1

Parceiro de mistura a) penflufeno	Parceiro de mistura b)
Penflufeno	Borato de sódio
Penflufeno	Ácido bórico
Penflufeno	Óxido de boro
Penflufeno	Cloreto de benzalcônio
Penflufeno	Cloreto de didecildimetilamônio
Penflufeno	Carbonato de didecildimetilamônio e hidrogenocarbonato de didecildimetilamônio (carboquat)
Penflufeno	Propionato de didecilmetilpoli-(oxietil)-amônio
Penflufeno	4,5-dicloro-N-octilisotiazolin-3-ona
Penflufeno	Carbamato de 3-iodo-2-propinil-N-butilo
Penflufeno	N-(3-aminopropil)-N-dodecil-1,3-propanodiamina
Penflufeno	o-fenilfenol

O âmbito da invenção compreende todas as definições de radicais, os parâmetros e descrições acima apresentados em geral ou mencionados dentro de intervalos de valores preferidos, entre si, portanto também entre os respectivos intervalos de valores e intervalos de valores preferidos em combinação opcional.

Uma eficácia sinérgica particularmente grande das misturas acima referidas pôde ser observada em particular diretamente na madeira impregnada ou materiais derivados da madeira impregnados, bem como materiais compósitos de madeira-plástico.

O penflufeno é preferencialmente empregue para um composto selecionado de b) (Tabela 1) na relação de peso de 50 : 1 a 1 : 50, em particular de 20 : 1 a 1 : 20, de preferência de 10 : 1 a 1 : 10.

Além disso, verificou-se uma eficácia particularmente sinérgica de penflufeno com carbamato de 3-iodo-2-propinil-N-butilo e com 4,5-dicloro-N-octilisotiazolin-3-ona no caso de determinadas relações de mistura.

Por isso, é dada particular preferência a composições de penflufeno e carbamato de 3-iodo-2-propinil-N-butilo contendo 85% em peso a 75% em peso de penflufeno e 15% em peso a 25% em peso de carbamato de 3-iodo-2-propinil-N-butilo.

Com particular preferência, as composições de penflufeno e isotiazolinonas contêm mais de 50% em peso de penflufeno. Com total preferência, as misturas contêm pelo menos 50% em peso de penflufeno e pelo menos 10% em peso de 4,5-dicloro-N-octilisotiazolin-3-ona.

As composições empregues de acordo com a invenção podem ser empregues na forma sólida ou líquida. Neste caso, estão em questão formulações como soluções, emulsões, suspensões, pós, granulados, pastas, aerossóis, bem como encapsulamentos finos em substâncias poliméricas.

É possível produzir estas formulações de modo conhecido, como, por exemplo, ao se misturar as composições com estirantes, portanto, solventes líquidos, gases liquefeitos sob pressão e/ou substâncias de suporte sólidas, eventualmente mediante a utilização de meios de atividade superficial, portanto emulsionantes e/ou dispersores e/ou espumantes. No caso de se utilizar água como estirante, também é por exemplo possível utilizar solventes orgânicos adicionalmente como auxiliares de dissolução. Como solventes líquidos, entram essencialmente em linha de conta: compostos aromáticos, como xileno, tolueno ou alquilnaftalinas, compostos aromáticos clorados ou hidrocarbonetos alifáticos clorados, tais como clorobenzenos, cloroetileno ou cloreto de metileno, hidrocarbonetos alifáticos, como ciclo-hexano ou parafinas, por exemplo, frações de petróleo, álcoois como butanol ou

glicol, bem como os respectivos éteres e ésteres, cetonas como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona ou ciclo-hexanona, solventes fortemente polares, tais como dimetilformamida e sulfóxido de dimetilo, bem como água. Por substâncias de suporte ou estirantes gasosos liquefeitos entende-se os líquidos que se encontram no estado gasoso à temperatura normal e à pressão normal, como, por exemplo, gases de expansão de aerossóis, tais como hidrocarbonetos halogenados, e butano, propano, nitrogénio e dióxido de carbono. Como substâncias de suporte sólidas entram em linha de conta: por exemplo, pós de pedras naturais, como caulina, aluminas, talco, greda, quartzo, atapulgite, montmorilonite ou diatomito, e pós de pedras artificiais, como ácido silícico de elevada dispersão, óxido de alumínio e silicatos. Como substâncias de suporte sólidas para granulados, entram em linha de conta: por exemplo, pedras fragmentadas e fraccionadas naturais como calcita, mármore, pedra-pomes, sepiolite, dolomita, assim como granulados sintéticos de pós inorgânicos e orgânicos, e granulados de material orgânico como serradura, cascas de noz de coco, maçarocas de milho e folhas de tabaco; em questão como emulsionantes e/ou espumantes estão: por exemplo, emulsionantes não ionogénicos e aniónicos, tais como ésteres de ácidos gordos de polioxietileno, éteres de álcoois gordos de polioxietileno, por exemplo, éter alquilarilpoliglicólico, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de arilo, assim como os produtos de hidrólise albuminoides. Em questão como dispersores estão, por exemplo, lixívias de ligninossulfito e metilcelulose

Nas formulações é ainda possível empregar adesivantes como carboximetilcelulose, polímeros naturais e sintéticos, em pó, em grão e em látex, tais como goma-arábica, álcool polivinílico, acetato de polivinilo, assim como fosfolípidos naturais, como cefalinas e lecitinas, e

fosfolípidos sintéticos. Outros aditivos poderão ser óleos minerais e vegetais.

As composições podem conter ainda corantes, tais como pigmentos inorgânicos, por exemplo, óxido de ferro, óxido de titânio, azul de ferrocianeto, óxido de cobre e corantes orgânicos, como corantes de alizarina, azocorantes e corantes de ftalocianina metálica.

A composição empregue contém em geral de preferência 0,1 a 95 por cento em peso dos componentes a) e b), preferencialmente 0,5 a 90% em peso.

As composições a ser empregues também podem conter ainda outras substâncias ativas, tais como, por exemplo, fungicidas, bactericidas e/ou inseticidas, de modo a com isso aumentar, por exemplo, o espectro de eficácia ou impedir o desenvolvimento de resistências. Em muitos casos, obtém-se neste caso efeitos sinérgicos, ou seja, a eficácia das substâncias ativas combinadas é maior do que a eficácia dos componentes individuais.

Os parceiros de mistura particularmente favoráveis são, por exemplo, os seguintes compostos:

Triazóis, tais como:

Azaconazol, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, difenoconazol, diniconazol, epoxiconazol, etaconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, furconazol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, miclobutanil, metconazol, penconazol, propiconazol, protioconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefona, triadimenol, triticonazol e uniconazol, bem como os respectivos sais metálicos e eductos de ácidos;

Imidazóis tais como:

Clotrimazol, bifonazol, climbazol, econazol, fenapanil, imazalil, isoconazol, cetoconazol, lombazol, miconazol, pefurazoato, procloraz,

triflumizol bem como os respectivos sais metálicos e aductos de ácidos;

Piridinas e pirimidinas, tais como:

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

Inibidores de succinato desidrogenase, tais como:

Benodanil, bixafeno, boscalide, carboxima, sulfóxido de carboxima, ciclafluramida, fenfurame, flutanil, furametpire, furcarbanilo, furmeciclox, mebenil, mepronil, metfuroxame, metsulfovax, nicobifeno, pirocarbolida, oxicarboxina, shirlan, seedvax;

Derivados de naftalina, tais como:

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

Sulfenamidas, tais como:

Diclofluanida, tolilfluanida, folpete, fluorofolpete; captano, captofol;

Benzimidazóis, tais como:

Carbendazima, benomilo, fuberidazol, tiabendazol ou os respectivos sais;

Derivados de morfolina, tais como:

Aldimorfe, dimetomorfe, dodemorfe, falimorfe, fenpropidina fenpropimorfe, tridemorfe, trimorfamida e os respectivos sais de ácidos arilsulfônicos, como, por exemplo, ácido p-toluenossulfônico e ácido p-dodecilfenilsulfônico;

Benzotiazóis, tais como:

2-mercaptobenzotiazol;

Dióxidos de benzotiofeno, tais como:

Ciclo-hexilamida do ácido benzo[b]tiofeno-S,S-dióxido-carboxílico;

Benzamidas tais como:

2,6-dicloro-N-(4-trifluorometilbenzil)-benzamidas, tecloftalame;

Compostos de boro, tais como:

Ácido bórico, éster do ácido bórico, bórax;

Formaldeído e compostos de dissociação de formaldeído, tais como:

mono-(poli)-hemiformal do álcool benzílico, n-butanol-hemiformal, dazomete, etilenoglicol-hemiformal, hexa-hidro-S-triazina, hexametilenotetramina, N-hidroxiometil-N'-metiltioureia, N-metilolcloroacetamida, oxazolidinas, paraformaldeído, taurolina, tetra-hidro-1,3-oxazina, N-(2-hidroxiopropil)-aminometanol, tetrametilol-acetilenodiureia;

Isotiazolinonas, tais como:

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-trimetileno-isotiazolinonas, 4,5-benzisotiazolinonas;

Aldeídos, tais como:

Aldeído cinâmico, formaldeído, glutardialdeído, aldeído β -bromocinâmico, o-ftaldialdeído;

Tiocianatos, tais como:

Tiocianatometiltiobenzotiazol, metilenobistiocianato;

Compostos de amônio quaternário e guanidinas, tais como:

Cloreto de benzalcônio, cloreto de benzildimetiltetradecilamônio, cloreto de benzildimetildodecilamônio, cloreto de diclorobenzil-dimetilalquil-amônio, cloreto de didecildimetilamônio, cloreto de dioctildimetilamônio, cloreto de N-hexadeciltrimetil-amônio, cloreto de 1-hexadecil-piridínio, tris-(albesilatos) de iminoctadinas;

Derivados de iodo, tais como:

di-iodometil-p-tolilsulfona, álcool 3-iodo-2-propinílico, 4-clorofenil-3-iodopropargilformal, carbamato de 3-bromo-2,3-di-iodo-2-propeniletilo, álcool 2,3,3-tri-iodoalílico, álcool 3-bromo-2,3-di-iodo-2-propenílico, carbamato de 3-iodo-2-propinil-n-butilo, carbamato de 3-iodo-2-propinil-n-hexilo, carbamato de 3-iodo-2-propinilciclohexilo, carbamato de 3-iodo-2-propinilfenilo;

Fenóis, tais como:

Tribromofenol, tetraclorofenol, 3-metil-4-clorofenol, 3,5-dimetil-4-clorofenol, diclorofeno, 2-benzil-4-clorofenol, triclosano, diclosano, hexaclorofeno, éster do ácido p-hidroxibenzóico, o-fenilfenol, m-fenilfenol, p-fenilfenol, 4-(2-terc.-butil-4-metilfenoxi)-fenol, 4-(2-isopropil-4-metilfenoxi)-fenol, 4-(2,4-dimetilfenoxi)-fenol e os respectivos sais de metais alcalinos e alcalinoterrosos;

Microbicidas com grupo de halogéneo ativado, tais como:

Bronopol, bronidox, 2-bromo-2-nitro-1,3-propanodiol, 2-bromo-4'-hidroxiacetofenna, 1-bromo-3-cloro-4,4,5,5-tetrametil-2-imidazoldinonas, β -bromo- β -nitroestireno, cloracetamida, cloramina T, 1,3-dibromo-4,4,5,5-tetrametil-2-imidazoldinonas, dicloramina T, 3,4-dicloro-(3H)-1,2-ditiol-3-ona, 2,2-dibromo-3-nitril-propionamida, 1,2-dibromo-2,4-dicianobutano, halanos, halazonas, ácido mucoclórico, fenil-(2-clorocianovinil)-sulfona, fenil-(1,2-dicloro-2-cianovinil)-sulfona, ácido tricloroisocianúrico;

Piridinas, tais como:

1-hidroxi-2-piridinotiona (e os seus sais de Cu, de Na, de Fe, de Mn, de Zn), tetracloro-4-

metilsulfonilpiridina, pirimetanol, mepanipirima, dipiritiona, 1-hidroxi-4-metil-6-(2,4,4-trimetilpentil)-2(1H)-piridina;

Metoxiacrilatos ou semelhantes, tais como:

Azoxistrobina, dimoxistrobina, fluoxastrobina, cresoxima-metilo, metominostrobin, orisastrobina, picoxistrobina, piraclostrobina, trifloxistrobina;

Sabões metálicos, tais como:

Sais dos metais estanho, cobre e zinco com ácidos gordos, ácidos de resina, ácidos naftênicos e ácido fosfórico de maior peso molecular, como, por exemplo, nafenato, octoato, 2-etil-hexanoato, oleato, fosfato, benzoato de estanho, e nafenato, octoato, 2-etil-hexanoato, oleato, fosfato, benzoato de cobre, e nafenato, octoato, 2-etil-hexanoato, oleato, fosfato, benzoato de zinco;

Sais metálicos, tais como:

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

Óxidos, tais como:

Óxidos dos metais estanho, cobre e zinco, como, por exemplo, óxido de tributil-estanho, Cu_2O , CuO , ZnO ;

Oxidantes, tais como:

Peróxido de hidrogénio, ácido peracético, persulfato de potássio;

Ditiocarbamatos, tais como:

Cufranebe, ferbano, diotiocarbamato de potássio-N-hidroximetil-N'-metilo, ditiocarbamato de dimetilo de Na ou de K, mancozebe, manebe, metame, metirame, tirame, zinebe, zirame;

Nitrilos, tais como:

2,4,5,6-tetracloroisoftalodinitrilo, ciano-
ditioimidocarbamato dissódico;

Quinolinas, tais como:

8-hidroxiquinolina e os seus sais de Cu;

Outros fungicidas e bactericidas, tais como:

Betoaxina, 5-hidroxi-2(5H)-furanona, 4,5-
benzoditiazolinona, 4,5-trimetilenoditiazolinona,
cloreto de N-(2-p-clorobenzoiletil)-hexamínio,
cloreto do ácido 2-oxo-2-(4-hidroxifenil)-aceto-
hidroxímico, tris-N-(ciclo-hexildiazeniodioxi)-
alumínio, N-(ciclo-hexildiazeniodioxi)-tributil-
estanho ou sais de K, bis-N-(ciclo-
hexildiazeniodioxi)-cobre, iprovalicarbe,
fenexamida, espiroxaminas, carpropamida,
diflumetorina, quinoxifeno, famoxadonas,
polioxorima, acibenzolar-S-metilo, furametpire,
tifluzamidas, metalaxil-M, bentiavalicarbo,
metrafenonas, ciflufenamida, tiadinil, óleo de
malaleuca, fenoxietanol,
Zeólitos contendo unicamente Ag, Zn ou Cu ou
envoltos por materiais poliméricos.

Inseticidas:

Abamectina, acefato, acetamipride, acetopróis,
acrinatrina, alanicarbo, aldicarbo, aldoxicarbo,
aldrina, aletrina, alfa-cipermetrina, amidoflumete,
amitraz, avermectina, azadiractina, azinfos A,
azinfos M, azociclotina,

Bacillus thuringiensis, bartrina, 4-bromo-2-(4-
clorofenil)-1-(etoximetil)-5-(trifluorometil)-1H-pirrol-3-
carbonitrilos, bendiocarbo, benfuracarbo, bensultape,
betaciflutrina, fifentrina, biorresmetrina, bioaletrina,
bistriflurona, bromofos A, bromofos M, bufencarbo,
buprofezina, butatiofos, butocarboxina, butoxicarboxima,
Cadusafos, carbarilo, carbofurano, carbofenotiona,

carbossulfano, cartape, quinometionato, cloetocarbo, 4-cloro-2-(2-cloro-2-metilpropil)-5-[(6-iodo-3-piridinil)-metoxil]-3(2H)-piridazinonas (CAS-RN: 120955-77-3), clordanos, cloroetoxifos, clorofenapire, clorofenvinfos, clorofluazurona, cloromefos, N-[(6-cloro-3-piridinil)-metil]-N'-ciano-N-metil-etanimidoamidas, cloropicrina, cloropirifos A, cloropirifos M, cis-resmetrina, clocitrina, clotiazobene, cipofenotrina clofentezina, coumafos, cianofos, cicloprotrina, ciflutrina, ci-halotrina, ci-hexatina, cipermetrina, ciromazina, Decametrina, deltametrina, demetona M, demetona S, demetona-S-metilo, diafenotiurona, dialifos, diazinona, 1,2-dibenzoil-1-(1,1-dimetil)-hidrazina, DNOC, diclofentiona, diclorvos, diclifos, dicrotofos, difetialonas, diflubenzurona, dimetoato, carbamato de 3,5-dimetilfenilmetilo, éter dimetil-(fenil)-silil-metil-3-fenoxibenzílico, éter dimetil-(4-etoxifenil)-sililmetil-3-fenoxibenzílico, dimetilvinfos, dioxationa, dissulfotona, Eflusilanatos, emamectina, empentrina, endossulfano, O-fosfonotioato de etil-O-(4-nitrofenil)-P-fenilo, esfenvalerato, etiofencarbo, etiona, etofenprox, etrinfos, etoxazóis, etobenzanida, fenamifos, fenazaquina, óxido de fenbutatina, fenflutrina, fenitrotiona, fenobucarbo, fenotiocarbo, fenoxicarbo, fenpropatrina, fenpirade, fenpiroximato, fensulfotiona, fentiona, fenvalerato, fipronil, flonicamida, fluacripirima, fluazurona, flucicloxurona, flucitrinatos, flufenerima, flufenoxurona, flupirazofos, flufenzinas, flumetrina flufenprox, fluvalinatos, fonofos, formetanatos, formotiona, fosmetilano fostiazato, fubfenprox, furatiocarbo, Halofenocida, HCH (CAS RN: 58-89-9), heptenofos, hexaflumurona, hexitiazox, hidrametilnona, hidropreno, Imidaclopride, imiprotrina, indoxicarbo, iodofenfos, iprinomectina, iprobenfos, isazofos, isoamidofos,

isofenfos, isoprocarbo, isoprotiolanos, isoxationa,
ivermectina, lama-ci-halotrina, lufenurona,
Kadedrina,
Lambda-ci-halotrina, lufenurona,
Malationa, mecarbame, mervinfos, mesulfenfos, metaldeído,
metacrifos, metamidofos, metidationa, metiocarbo, metomilo,
metalcabo, milbemectina, monocrotofos, moxiectina,
Naleda, nicotina, nitenpirame, noviflumurona,
Ometoato, oxamilo, oxidemetona M, oxideprofos,
Parationa A, parationa M, penflurona, permetrina, carbamato
de 2-(4-fenoxifenoxi)-etil-etilo, fentoato, forato,
fosadona, fosmete, fosfamidona, foxima, pirimicarbo,
pirimifos M, pirimifos A, praletrina, profenofos,
promecarbo, propafos, propoxur, protiofos, protoato,
pimetrozina, piraclofos, piridafentiona, piresmetrina,
piretrum, piridabeno, piridalilo, pirimidifeno,
piriproxifeno, piritiobac-sódio
Quinalfos,
Resmetrina, rotenonas,
Salitiona, sebufos, silafluofeno, espinosade,
espiroclorfenox, espiromesifeno, sulfotepe, sulprofos,
Tau-fluvalinatos, taroils, tebufenozidas, tebufenpirade,
tebupirinfos, teflubenzurona, teflutrina, temefos, terbame,
terbufos, tetraclorovinfos, tetrametrina, tetrametacarbo,
tiaclopride, tiafenox, tiametoxame, tiapronil, tiodicarbo,
tiofanox, tiazofos, tiociclame, tiometona, tionazina,
turingiensina, tralometrina, transflutrina, triarateno,
triazofos, triazamatos, triazurona, triclorfona,
triflumurona, trimetacarbo,
Vamidotiona, xililcarbo, Zetametrina;

Herbicidas e algicidas:

Acetocloro, acifluorfenox, aclonifeno, acroleína,
alacloro, aloxidima, ametrina, amidossulfurona,
amitróis, sulfamato de amónio, anilofos, asulame,
atrazinas, azafenidina, aziptrótrinas,

azimossulfurona,
 benazolina, benfluralina, benfuresatos,
 bensulfurona, benssulfuretos, bentazona,
 benzofencape, benzotiazurona, bifenox, bispiribac,
 bispiribac-sódio, bórax, bromacil, bromobutidas,
 bromofenoxima, bromoxinil, butacloro, butamifos,
 butralina, butilatos, bialafos, benzoil-prop,
 bromobutidas, butroxidima,
 Carbetamidas, carfentrazona-etilo, carfenstróis,
 clometoxifeno, clorambeno, clorobromurona,
 cloroflurenol, cloridazona, clorimurona,
 cloronitrofenol, ácido cloroacético, cloransulame-
 metilo, cinidona-etilo, clorotolurona, cloroxurona,
 cloroprofame, clorossulfurona, clortal,
 clorotiamida, cinmetilina, cinofulsurona,
 clefoxidima, cletodima, clomazonas, clomeprope,
 clopiralida, cianamidas, cianazinas, cibutrininas,
 cicloatos, cicloxidima, cloroxinilo, clodinafope-
 propargilo, cumilurona, clometoxifeno, ci-halofope,
 ci-halofope-butilo, clopirassulurona,
 ciclossulfamurona,
 diclosulame, dicloroprope, dicloroprope-P,
 diclofope, dietatilo, difenoxurona, difenzoquate,
 diflufenicano, diflufenzopire, dimefurona,
 dimepiperatos, dimetacloro, dimetipina,
 dinitraminas, dinosebe, acetato de dinosebe,
 dinoterbe, difenamida, dipropetrina, diquat,
 ditiopire, diurona, DNOC (2-metil-4,6-
 dinitrofenol), DSMA (arsonato de metilo dissódico),
 ácido (2,4-diclorofenoxi)-acético, daimurona,
 dalapona, dazomete, 2,4-DB (ácido 4-(2,4-
 diclorofenoxi)-butanoico), desmedifame, desmetrina,
 dicamba, diclobenil, dimetamida, ditiopire,
 dimetametrina,
 Eglinazinas, endotal, EPTC (tiocarbamato de S-

etildipropilo), esprocarbe, etalfluralina, etidimurona, etofumesatos, etobenzanida, etoxifeno, etametsulfurona, etoxissulfurona, Fenoxaprope, fenoxaprope-P, fenurona, flamprope, flamprope-M, flazassulfurona, fluazifope, fluazifope-P, fuenacoloro, flucloralina, flufenacete flumeturona, fluorocglicofeno, fluoronitrofenno, flupropanatos, flurenol, fluridonas, fluorocloridonas, fluoroxipire, fomesafeno, fosaminas, fosametinas, flamprope-isopropilo, flamprope-isopropilo-L, flufenpire, flumiclorac-pentilo, flumipropina, flumioxzima, flurtamonas, flumioxzima, flupirsulfurona-metilo, flutiaceto-metilo, Glifosatos, glufosinato-amônio Haloxifope, hexazinonas, Imazametabenz, isoproturona, isoxabeno, isoxapirifope, imazapire, imazaquina, imazetapire, ioxinil, isopropalina, imazossulfurona, imazomox, isoxaflutóis, imazapic, Cetospiradox, Lactofeno, lenacil, linurona, MCPA (ácido 2-(4-cloro-2-metilfenoxi)-acético), MCPA-hidrazida, MCPA-tioetilo, MCPB (ácido 4-(4-cloro-2-metilfenoxi)-butanóico), mecoprope, mecoprope-P, mefenaceto, mefluididas, mesossulfurona, metame, metamifope, metamitrona, metazacloro, metabenzotiazurona, metazóis, metoroptrinas, metildimrona, isotiocianatos de metilo, metobromurona, metoxurona, metribuzina, metsulfurona, molinatos, monalidas, monolinurona, MSMA (arsonato de hidrogenometilo sódico), metolacloro, metosulame, metobenzurona, Naproanilidas, napropamidas, naptalame, neburona, nicossulfurona, norflurazona, clorato de sódio,

Oxadiazona, oxifluorfenó, oxissulfurona,
 orbencarbo, orizalina, oxadiargilo,
 Propizamidas, prossulfocarbo, pirazolatos,
 pirazolsulfurona, pirazoxifeno, piribenzoxima,
 piributicarbo, piridatos, paraquate, pebulatos,
 pendimetalina, pentaclorofenol, pentoxazonas,
 pentanocloro, óleos de petróleo, fenmedifame,
 piclorame, piperofos, pretilacloro,
 primissulfurona, prodiaminas, profoxidima,
 prometrina, propacloro, propanil, propaquizafope,
 propazinas, profame, propisocloro, piriminobac-
 metilo, ácido pelargónico, piritiobac, piraflufeno-
 etilo,
 Quinmerac, quinocloaminas, quizalofope,
 quizalofope-P, quinclorac,
 Rimsulfurona
 Setoxidima, sifurona, simazinas, simetrina,
 sulfossulfurona, sulfometurona, sulfentrazonas,
 sulcotrionas, sulfosatos,
 Óleos de alcatrão, tCA (ácido tricloroacético),
 tCA-sódio, tebutame, tebutiurona, terbacil,
 terbumetona, terbutilazinas, terbutrina,
 tiazafluorona, tifensulfurona, tiobencarbo,
 tiocarbazil, tralcoxidima, trialatos,
 triassulfurona, tribenurona, triclopire,
 tridifanos, trietazinas, trifluralina, ticor,
 tidiazimina, tiazopire, triflussulfurona,
 Vernolatos.

A invenção é ainda relativa à utilização das composições de acordo com a invenção na proteção de materiais técnicos contra o ataque e/ou a destruição por microrganismos.

Por materiais técnicos, entende-se no presente contexto materiais não vivos, preparados para a utilização na técnica. Por exemplo, podem ser materiais técnicos que

devam ser protegidos por esta invenção contra a alteração ou destruição microbiana, adesivos, colas, papel e cartão, têxteis, couro, madeira, materiais derivados da madeira, materiais compósitos de madeira-plástico, tintas e vernizes, artigos de plástico, lubrificantes refrigeradores e outros materiais, que possam ser atacados ou degradados por microrganismos. No âmbito dos materiais a ser protegidos, refere-se igualmente partes de instalações de produção, como, por exemplo, circuitos de água de refrigeração, que possam ser prejudicados pela proliferação de microrganismos. No âmbito da presente invenção, nomeia-se como materiais técnicos preferencialmente adesivantes, colas, papéis e cartões, couro, madeira, materiais derivados da madeira, materiais compósitos de madeira-plástico, tintas e vernizes, lubrificantes refrigeradores e fluidos de transmissão de calor, sendo dada particular preferência, como materiais técnicos, a madeira, materiais derivados da madeira e compósitos de madeira-plástico (os denominados *Wood-Plastic Composites WPC*).

Por madeira entende-se em particular: madeira de construção, barrotes de madeira, travessas de caminhos-de-ferro, elementos de pontes, docas, veículos de madeira, caixas, paletes, contentores, postes telefónicos, cercas de madeira, revestimentos de madeira, janelas e portas de madeira, trabalhos de marcenaria e produtos de madeira, que são empregues na construção de casas ou em marcenaria exterior.

Por materiais derivados da madeira, entende-se em particular: contraplacado, painéis de aglomerado de partículas, painéis de fibras de madeira, painéis de partículas orientadas (OSB = *oriented strand board*) ou painéis compósitos.

Por material compósito de madeira-plástico, entende-se em particular: materiais compósitos processáveis a nível termoplástico, compostos por madeira, plástico e aditivos.

É dada particular preferência a madeira.

Como microrganismos que podem levar a uma decomposição ou a uma alteração dos materiais técnicos, é de se referir, por exemplo, bactérias, fungos, leveduras, algas e organismos mucilaginosos. Preferencialmente, as composições de acordo com a invenção atuam contra basidiomicetes destruidores da madeira, de preferência holobasidiomicetes.

Neste caso, é de se referir em particular os fungos dos seguintes géneros:

Coniophora, como *Coniophora puetana*,

Lentinus, como *Lentinus tigrinus*,

Polyporus, como *Polyporus versicolor*,

Gloeophillum, como *Gloeophillum trabeum*,

Poria, como *Poria placenta*,

Coriolus, como *Coriolus versicolor*,

Stereum, como *Stereum sanguinolentum*.

Espécies do género *Glenospora* como *Glenospora graphii*,

Espécies do género *Chaetomium*, como *Chaetomium globosum*,

Espécies do género *Humicola*, como *Humicola grisea*,

Espécies do género *Petriella*, como *Petriella setifera*,

Espécies do género *Trichurus*, como *Trichurus spiralis*,

Espécies do género *Lecythophora*, como *Lecythophora mutabilis*

Espécies do género *Sclerophoma*, como *Sclerophoma pityophila*

Espécies do género *Aureobasidium*, como *Aureobasidium pullulans*.

A invenção é ainda relativa a materiais técnicos, em particular madeira, material derivado da madeira ou compósito de madeira-plástico contendo

a) penflufeno e os respetivos sais ou compostos de adição ácida e

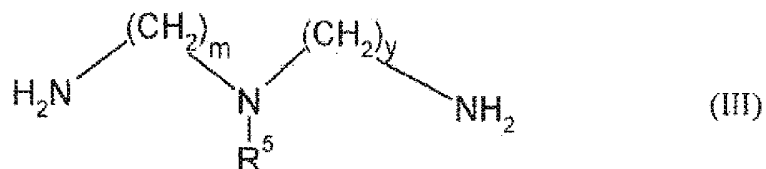
b) pelo menos um composto selecionado do grupo o-fenilfenol e respetivos sais de metais alcalinos e de

metais alcalinoterrosos, compostos de boro, compostos com a Fórmula (II)



em que

- R^1 e R^2 podem ser iguais ou diferentes e representam de forma independente entre si C_1 - C_6 -alquilo e
- R^3 e R^4 podem ser iguais ou diferentes e são selecionados de forma independente entre si do grupo C_6 - C_{22} -alquilo, C_6 - C_{22} -alcenilo, C_6 - C_{24} -arilo, C_5 - C_{20} -cicloalquilo ou radicais com a Fórmula (IV) - $[CH_2-CH_2-O]_z-CH_2-CH_2-OH$ (IV), em que $z = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ ou 10 e
- X é um anião de carga n vezes e
- n representa um número inteiro opcional superior a zero, isotiazolinonas, carbamatos de 3-iodo-2-propinil-N-butilo, carbamatos de 3-iodo-2-propinilcicloalquilo, carbamato de 3-iodo-2-propinilarilo e compostos com a Fórmula (III)



na qual

R^5 C_8 - C_{18} -alquilo, C_8 - C_{18} -alcenilo ou C_5 - C_{20} -cicloalquilo e

m e y podem ser iguais e diferentes e representam um número 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, e os respectivos compostos de adição ácida.

A invenção é ainda relativa a um processo para a proteção de materiais técnicos do ataque e/ou da destruição por microrganismos, caracterizado por se deixar atuar pelo menos uma composição, contendo

- a) penflufeno e os respectivos sais ou compostos de adição ácida e

b) pelo menos um composto selecionado do grupo o-fenilfenol e respectivos sais de metais alcalinos e metais alcalinoterrosos, compostos de boro, compostos com a Fórmula (II)



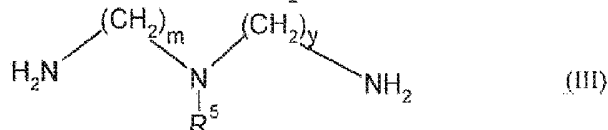
em que

R¹ e R² podem ser iguais ou diferentes e representam de forma independente entre si C₁-C₆-alquilo e

R^3 e R^4 podem ser iguais ou diferentes e são selecionados de forma independente entre si do grupo C_6 - C_{22} -alquilo, C_6 - C_{22} -alcenilo, C_6 - C_{24} -arilo, C_5 - C_{20} -cicloalquilo ou radicais com a Fórmula (IV) - $[CH_2-CH_2-O]_z-CH_2-CH_2-OH$ (IV), em que $z = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ ou 10 e

X é um anião de carga n vezes e

n representa um número inteiro opcional superior a zero, isotiazolinonas, carbamatos de 3-iodo-2-propinil-N-butilo, carbamatos de 3-iodo-2-propinilcicloalquilo, carbamato de 3-iodo-2-propinilarilo e compostos com a Fórmula (III)



na qual

R⁵ C₈-C₁₈-alquilo, C₈-C₁₈-alcenilo ou C₅-C₂₀-
cicloalquilo

m e y podem ser iguais e diferentes e representam um número 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, bem como os respectivos compostos de adição ácida,

sobre os microrganismos ou o respetivo espaço vital, também sendo neste caso aplicáveis as formas de execução preferidas acima referidas.

No processo de acordo com a invenção ou na utilização aplica-se as composições preferencialmente por meio de pincelamento, embebição, pulverização, impregnação ou de

outro modo, sobre o material técnico.

No caso da madeira, prefere-se processos de impregnação à escala industrial, como, por exemplo, os processos de vácuo, duplo vácuo, pressão de vácuo ou processo de compressão.

É possível produzir os materiais compósitos de madeira-plástico, por exemplo, ao misturar-se partículas de madeira, um polímero termoplástico e as composições mediante energia térmica, em particular ao extrudar-se ou por meio de moldagem por injeção.

É possível tratar os materiais derivados da madeira, por exemplo, com o processo de mistura de cola. Neste caso, adiciona-se a composição de acordo com a invenção eventualmente na forma de uma formulação ao banho de cola e aplica-se esta cola com acabamento biocida como usualmente sobre as aparas, em particular por atomização (por exemplo, no caso de painéis de aglomerado ou de partículas orientadas) ou através de laminagem sobre os folheados de madeira (por exemplo, no caso do contraplacado). No processo superficial, é o de acordo com a invenção No caso da madeira prefere-se processos de impregnação à escala industrial, como, por exemplo, o processo de vácuo, de duplo vácuo, de pressão a vácuo ou processo de pressão.

Os compósitos de madeira-plástico podem ser produzidos por exemplo ao misturar-se partículas de madeira, um polímero termoplástico e as composições mediante energia térmica, em particular com a sua extrusão ou moldagem por injeção.

É possível tratar os materiais derivados da madeira, por exemplo, com o processo de mistura de cola. Neste caso, adiciona-se a composição de acordo com a invenção eventualmente na forma de uma formulação ao banho de cola e aplica-se esta cola com acabamento biocida, como usualmente, sobre as aparas, em particular por atomização (por exemplo, no caso de painéis de aglomerado ou de

partículas orientadas) ou por meio de laminagem sobre os folheados de madeira (por exemplo, no caso do contraplacado). No processo superficial, pulveriza-se a composição de acordo com a invenção eventualmente na forma de uma formulação sobre o material derivado da madeira ou faz-se a sua aplicação com um cilindro.

As concentrações de aplicação das composições de acordo com a invenção têm a ver com o tipo e a existência dos microrganismos a combater, e com a composição do material a proteger. A quantidade de aplicação ótima pode ser determinada por séries de teste. Em geral, as concentrações de aplicação são de 0,001 a 5% em peso, de preferência de 0,005 a 1,0% em peso, da composição e, eventualmente, de outros aditivos, em relação ao material a ser protegido.

Na proteção da madeira industrial, emprega-se por exemplo 10 a 500 g de substância ativa por m³ de madeira, de preferência 50 a 300 g/m³ e, eventualmente, de outros aditivos.

De modo surpreendente, arranjou-se novas composições que atuam de modo sinérgico contra microrganismos. Com isso, é possível melhorar a proteção de materiais técnicos e reduzir a quantidade das substâncias ativas a ser empregues.

Os exemplos que se seguem servem para explicar a invenção a título de exemplo.

Exemplos

Testes de sinergia

A partir de uma colônia do respetivo fungo destruidor da madeira, retirou-se pedaços de micélios e incubou-se num meio nutritivo de agar contendo extrato de malte-peptona nos 26°C. Neste caso, comparou-se o crescimento fúngico com e sem substância ativa. Como concentração inibidora mínima (MHK), indicou-se a concentração que suprimia totalmente o crescimento fúngico radial.

De acordo com o método descrito por Kull et al. (F.C. Kull, P.C. Eismann, H.D. Silvestrowicz, R.L. Mayer, *Applied Microbiology* 1961, 9, 538-541) determinou-se a sinergia. Neste caso, aplicam-se as seguintes relações: 10

$$\frac{Q_A}{Q_d} + \frac{Q_B}{Q_b} = SI$$

SI = 1 significa aditividade

SI > 1 significa antagonismo

SI < 1 significa sinergia

Q_a = Concentração da substância A, que representa a MHK

Q_b = Concentração da substância B, que representa MHK

Q_A = Concentração da substância A na concentração de A/B, que impede o crescimento microbiano

Q_B = Concentração da substância B na concentração de A/B, que impede o crescimento microbiano

Exemplo 1

Combinações de penflufeno e de carbamato de 3-iodo-2-propinil-N-butilo (IPBC) contra o *Gloeophyllum trabeum* destrutivo da madeira

	MHK contra o <i>Gloeophyllum</i> <i>trabeum</i> (ppm)	SI
Penflufeno	0,3	-
Penflufeno : IPBC 9 : 1	0,3	0,90
Penflufeno : IPBC 4 : 1	0,1	0,27
Penflufeno : IPBC 7 : 3	0,3	0,71
Penflufeno : IPBC 3 : 2	0,1	0,61
Penflufeno : IPBC 1 : 1	0,3	0,52
Penflufeno : IPBC 2 : 3	0,3	0,42
Penflufeno : IPBC 3 : 7	0,3	0,32
Penflufeno : IPBC 1 : 4	0,5	0,37
Penflufeno : IPBC 1 : 9	0,7	0,30
IPBC	10,0	-

Exemplo 2

Combinações de penflufeno e 4,5-dicloro-N-octilisotiazolin-3-ona (DCOIT) contra o *Poria placenta* destrutivo da madeira

	MHK contra <i>Poria placenta</i> (ppm)	SI
Penflufeno	0,3	-
Penflufeno : DCOIT 9 : 1	0,1	0,30
Penflufeno : DCOIT 4 : 1	0,1	0,27
Penflufeno : DCOIT 7 : 3	0,1	0,23
Penflufeno : DCOIT 3 : 2	0,1	0,20
Penflufeno : DCOIT 1 : 1	0,3	0,51
Penflufeno : DCOIT 2 : 3	0,3	0,41
Penflufeno : DCOIT 3 : 7	0,3	0,31
Penflufeno : DCOIT 1 : 4	0,5	0,35
Penflufeno : DCOIT 1 : 9	1,0	0,38
DCOIT	20,0	-

Exemplo 3

Combinações de penflufeno e N-(3-aminopropil)-N-dodecil-1,3-propanodiamina (Lonzabac) contra o *Coriolus versicolor* destrutivo da madeira

	MHK contra <i>Coriolus versicolor</i> (ppm)	SI
Penflufeno	0,5	-
Penflufeno : Lonzabac 9 : 1	0,3	0,54
Penflufeno : Lonzabac 4 : 1	0,3	0,48
Penflufeno : Lonzabac 7 : 3	0,3	0,42
Penflufeno : Lonzabac 3 : 2	0,5	0,60
Penflufeno : Lonzabac 1 : 1	0,1	0,10
Penflufeno : Lonzabac 2 : 3	0,1	0,08
Lonzabac	30,0	-

Exemplo 4

Combinações de penflufeno e cloreto de didecildimetilamônio (DDAC) contra o *Coriolus versicolor* e o *Poria placenta* destrutivos da madeira

		MHK (ppm)		SI	
		<i>Coriolus versicolor</i>	<i>Poria placenta</i>	<i>Coriolus versicolor</i>	<i>Poria placenta</i>
Penflufeno		0,1	0,1		
Penflufeno : DDAC	7 : 3	0,1	0,1	0,70	0,70
Penflufeno : DDAC	6 : 4	0,1	0,1	0,60	0,60
Penflufeno : DDAC	1 : 1	0,1	0,1	0,50	0,50
Penflufeno : DDAC	4 : 6	0,1	0,1	0,40	0,40
Penflufeno : DDAC	3 : 7	0,1	0,1	0,30	0,30
Penflufeno : DDAC	2 : 8	0,1	0,1	0,20	0,20
Penflufeno : DDAC	1 : 9	0,3	0,3	0,30	0,69
DDAC		60,0	100,0		

Exemplo 5

Combinações de penflufeno e propionato de didecilmetilpoli-(oxietil)-amônio (DDA-propionato) contra o *Stereum sanguinolentum* e o *Poria placenta* destrutivos da madeira

		MHK (ppm)		SI	
		<i>Stereum sanguinolentum</i>	<i>Poria placenta</i>	<i>Stereum sanguinolentum</i>	<i>Poria placenta</i>
Penflufeno		3,0	0,3		

Penflufeno: DDA propionato	8:2	0,7	0,1	0,19	0,27
Penflufeno: DDA- propionato	7:3	0,7	0,3	0,17	0,70
Penflufeno: DDA- propionato	6:4	3,0	0,1	0,64	0,20
Penflufeno: DDA- propionato	1:1	3,0	0,1	0,55	0,17
Penflufeno : DDA- propionato	4:6	3,0	0,3	0,46	0,40
Penflufeno: DDA propionato	3:7	1,0	0,5	0,12	0,50
Penflufeno: DDA- propionato	2:8	3,0	0,7	0,28	0,47
Penflufeno: DDA- propionato	1:9	3,0	0,7	0,19	0,24
DDA- propionato		30,0	100,0		

Exemplo 6

Combinações de penflufeno e cloreto de benzalcónio
contra o *Poria placenta* destrutivo da madeira

	MHK contra <i>Poria placenta</i> (ppm)	SI
Penflufeno	0,3	-
Penflufeno : cloreto de benzalcónio 1 : 1	0,3	0,50

Penflufeno : cloreto de benzalcónio 4 : 6	0,3	0,40
Penflufeno : cloreto de benzalcónio 3 : 7	0,5	0,50
Penflufeno : cloreto de benzalcónio 2 : 8	0,5	0,34
Penflufeno : cloreto de benzalcónio 1 : 9	1,0	0,34
Cloreto de benzalcónio	100,0	-

Exemplo 7

Combinações de penflufeno e de uma mistura de carbonato de didecildimetilamónio e hidrogenocarbonato de didecildimetilo (Carboquat) contra o *Stereum sanguinolentum* e o *Poria placenta* destrutivos da madeira

		MHK (ppm)		SI	
		<i>Stereum sanguinolentum</i>	<i>Poria placenta</i>	<i>Stereum sanguinolentum</i>	<i>Poria placenta</i>
Penflufeno		3,0	0,3		
Penflufeno : Carboquat	7 : 3	3,0	0,3	0,7	0,7
Penflufeno : Carboquat	6 : 4	1,0	0,3	0,2	0,6
Penflufeno : Carboquat	1 : 1	3,0	0,3	0,6	0,5
Penflufeno : Carboquat	4 : 6	3,0	0,3	0,5	0,4
Penflufeno : Carboquat	3 : 7	3,0	0,5	0,4	0,5
Penflufeno : Carboquat	2 : 8	3,0	1,0	0,3	0,7
Carboquat	7 : 3	30,0	30,0		

Exemplo 8

Combinações de penflufeno e óxido de boro (B_2O_3)
contra o *Coniophora puteana* destrutivo da madeira

	MHK contra o <i>Coniophora puteana</i> (ppm)	SI
Penflufeno	0,7	-
Penflufeno : Óxido de boro 7 : 3	0,3	0,30
Penflufeno : Óxido de boro 6 : 4	0,5	0,43
Penflufeno : Óxido de boro 1 : 1	1,0	0,72
Penflufeno : Óxido de boro 4 : 6	0,7	0,40
Óxido de boro	100	-

Exemplo 9

Combinações de penflufeno e ácido bórico contra o
Coriolus versicolor e o *Gloeophyllum trabeum* destrutivos da
madeira

		MHK (ppm)		SI	
		<i>Coriolus versicolor</i>	<i>Gloeophyllum trabeum</i>	<i>Coriolus versicolor</i>	<i>Gloeophyllum trabeum</i>
Penflufeno		0,1	0,3		
Penflufeno : ácido bórico	7 : 3	0,1	0,3	0,70	0,70
Penflufeno : ácido bórico	6 : 4	0,1	0,3	0,60	0,60
Penflufeno : ácido bórico	1 : 1	0,1	0,3	0,50	0,50
Penflufeno : ácido bórico	4 : 6	0,1	0,5	0,40	0,67
Penflufeno : ácido bórico	3 : 7	0,1	0,7	0,30	0,70
Penflufeno : ácido bórico	2 : 8	0,1	0,7	0,20	0,47

Penflufeno : ácido bórico	1 : 9	0,3		0,30	
Ácido bórico		100,0	100,0		

Exemplo 10

Combinações de penflufeno e borato de sódio contra o
Poria placenta destrutivo da madeira

	MHK contra o <i>Poria placenta</i> (ppm)	SI
Penflufeno	0,3	-
Penflufeno : borato de sódio 9 : 1	0,1	0,30
Penflufeno : borato de sódio 8 : 2	0,1	0,27
Penflufeno : borato de sódio 7 : 3	0,1	0,23
Penflufeno : borato de sódio 6 : 4	0,1	0,20
Penflufeno : borato de sódio 1 : 1	0,1	0,17
Penflufeno : borato de sódio 4 : 6	0,1	0,13
Penflufeno : borato de sódio 3 : 7	0,1	0,10
Penflufeno : borato de sódio 2 : 8	0,1	0,07
Penflufeno : borato de sódio 1 : 9	0,5	0,17
Borato de sódio	100,0	-

Exemplo 11

Combinações de penflufeno e o-fenilfenol contra o
Gloeophyllum trabeum destrutivo da madeira

	MHK contra o <i>Gloeophyllum trabeum</i> (ppm)	SI
Penflufeno	0,7	-
Penflufeno : o-fenilfenol 7 : 3	0,7	0,70
Penflufeno : o-fenilfenol 6 : 4	0,5	0,43
Penflufeno : o-fenilfenol 1 : 1	1,0	0,72
Penflufeno : o-fenilfenol 4 : 6	0,7	0,41

EP2632267B1

Penflufeno : o-fenilfenol 3 : 7	0,7	0,31
Penflufeno : o-fenilfenol 2 : 8	1,0	0,30
Penflufeno : o-fenilfenol 1 : 9	3,0	0,47
o-fenilfenol	60,0	-

DOCUMENTOS REFERIDOS NA DESCRIÇÃO

Esta lista de documentos referidos pelo autor do presente pedido de patente foi elaborada apenas para informação do leitor. Não é parte integrante do documento de patente europeia. Não obstante o cuidado na sua elaboração, o IEP não assume qualquer responsabilidade por eventuais erros ou omissões.

Documentos de patente referidos na descrição

- WO 03010149 A [0003] [0004]
- WO 2006114212 A [0005]
- WO 2009098225 A2 [0006]
- WO 2005041653 A [0007]
- WO 2009098218 A [0008]
- WO 2009090181 A [0008]
- WO 2005058839 A [0009]
- WO 2007110173 A [0011]
- WO 2008014955 A [0011]

Documentos de não patente citados na descrição

- F.C. KULL ; P.C. EISMANN ; H.D. SYLVESTROWICZ ; R.L. MAYER. *Applied Microbiology*, 1961, vol. 9, 538-541 [0071]

REIVINDICAÇÕES

1. Composições contendo

a) penflufeno e respectivos sais ou compostos de adição ácida

e

b) pelo menos um composto selecionado do grupo

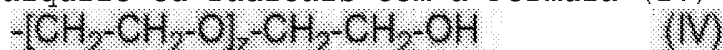
o-fenilfenol e respectivos sais de metais alcalinos e de metais alcalinoterrosos, compostos de boro, compostos com a Fórmula (II)



em que

R¹ ou R² podem ser iguais ou diferentes e representam de forma independente entre si C₁-C₆-alquilo e

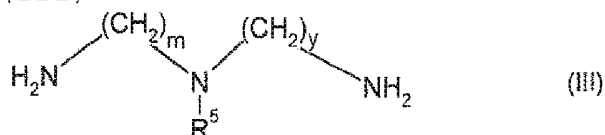
R³ ou R⁴ podem ser iguais ou diferentes e são seleccionados de forma independente entre si do grupo C₆-C₂₂-alquilo, C₆-C₂₂-alcenilo, C₆-C₂₄-arilo, C₅-C₂₀-cicloalquilo ou radicais com a Fórmula (IV)



em que $z = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ ou 10 e

X é um anião com carga n vezes e

n representa um número inteiro opcional superior a zero, isotiazolinona, carbamato de 3-iodo-2-propinil-N-butilo, carbamatos de 3-iodo-2-propinilcicloalquilo, carbamato de 3-iodo-2-propinilarilo e compostos com a Fórmula (III)



na qual R⁵ C₈-C₁₈-alquilo, C₈-C₁₈-alcenilo ou C₅-C₂₀-cicloalquilo e m e y podem ser iguais e diferentes e representam um número 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, e os respectivos compostos de adição ácida.

2. Composição de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada por** o composto de boro ser selecionado do grupo tetraborato dissódico deca-hidratado (bórax), ácido bórico, éster do ácido bórico, óxido de boro e octaborato dissódico tetra-hidratado.

3. Composição de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1 ou 2, **caracterizado por** a isotiazolinona ser selecionada do grupo N-metilisotiazolin-3-ona, 5-cloro-N-metilisotiazolin-3-ona, 4,5-dicloro-N-octil-isotiazolin-3-ona, 5-cloro-N-octilisotiazolinona, N-octilisotiazolin-3-ona, 4,5-trimetilenoisotiazolinona e 4,5-benzisotiazolinona.

4. Composição de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizada por** R^3 ou R^4 nos compostos com a Fórmula (II) poderem ser iguais ou diferentes e serem selecionados de forma independente entre si do grupo benzilo, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, $-\text{[CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, $-\text{[CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, $-\text{[CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, diclorobenzilo, n-nonilo, isononilo, n-decilo, isodecilo, n-dodecilo, isododecilo, n-hexadecilo, iso-hexadecilo n-octenilo, iso-octenilo, n-nonenilo, isononenilo ou n-decenilo, isodecenilo, e R^1 e R^2 representarem metilo.

5. Composição de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizada por** os compostos com a Fórmula (III) serem selecionados do grupo N-(3-aminopropil)-N-dodecil-1,3-propandiamina, N-(3-aminopropil)-N-decil-1,3-propanodiamina, N-(3-aminopropil)-N-tetradecil-1,3-propanodiamina e dos respectivos compostos de adição ácida.

6. Composição de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizada por** conter pelo menos

75% em peso - 85% em peso de penflufeno e 15% em peso - 25% em peso de carbamato de 3-iodo-2-propinil-N-butilo.

7. Composição de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizada por** conter pelo menos 50% em peso de penflufeno e pelo menos 10% em peso de 4,5-dicloro-N-octilisotiazolin-3-ona.

8. Composições de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 7, **caracterizadas por** a composição conter

- a) penflufeno e os respectivos sais ou compostos de adição ácida e
- b) pelo menos um composto selecionado do grupo o-fenilfenol e respectivos sais de metais alcalinos e de metais alcalinoterrosos
borato de sódio, ácido bórico, óxido de boro,
cloreto de benzalcónio, cloreto de didecildimetilamónio, propionato de didecilmethylpoli-(oxietil)-amónio, carbonato de didecildimetilamónio, hidrogenocarbonato de didecildimetilamónio ou uma mistura de carbonato de didecildimetilamónio e hidrogenocarbonato de didecildimetilamónio 4,5-dicloro-N-octilisotiazolin-3-ona,
carbamato de 3-iodo-2-propinil-N-butilo, N-(3-aminopropil)-N-dodecil-1,3-propanodiamina.

9. Utilização de composições de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1 a 8, para a proteção de materiais técnicos contra o ataque e/ou a destruição por microrganismos.

10. Utilização de acordo com a reivindicação 9, **caracterizada por** o material técnico ser madeira, material derivado da madeira ou compósito de madeira-plástico.

11. Utilização de acordo com a reivindicação 10 para a proteção da madeira, de material derivado da madeira ou compósito de madeira-plástico contra basidiomicetes destruidores da madeira, em particular holobasidiomicetes.

12. Utilização de acordo com a reivindicação 11 para a proteção da madeira, de material derivado da madeira ou compósito de madeira-plástico contra basidiomicetes destruidores da madeira, caracterizada por os basidiomicetes destruidores da madeira se tratarem de espécies dos géneros *Gloeophillum*, *Coniophora*, *Coriolus*, *Stereum* ou *Poria*.

13. Materiais técnicos, em particular madeira, material derivado da madeira ou compósito de madeira-plástico, contendo

a) penflufeno e respetivos sais ou compostos de adição ácida

e

b) pelo menos um composto selecionado do grupo

o-fenilfenol e respetivos sais de metais alcalinos e de metais alcalinoterrosos, compostos de boro, compostos com a Fórmula (II)



em que

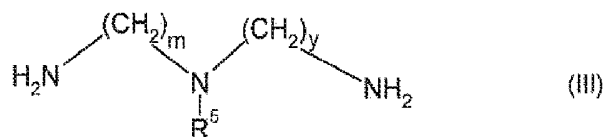
R^1 ou R^2 podem ser iguais ou diferentes e representam de forma independente entre si C_1 - C_6 -alquilo e

R^3 ou R^4 podem ser iguais ou diferentes e são selecionados de forma independente entre si do grupo C_6 - C_{22} -alquilo, C_6 - C_{22} -alcenilo, C_6 - C_{24} -arilo, C_5 - C_{20} -cicloalquilo ou radicais com a Fórmula (IV)



em que $z = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ ou 10 , e X é um anião com carga n vezes, e n representa um número inteiro opcional superior a zero, isotiazolinona,

carbamato de 3-iodo-2-propinil-N-butilo, carbamatos de 3-iodo-2-propinil-cicloalquilo, carbamato de 3-iodo-2-propinil-arilo e compostos com a Fórmula (III)



na qual

R⁵ C₈-C₁₈-alquilo, C₈-C₁₈-alcenilo ou C₆-C₂₀-cicloalquilo e

m e y podem ser iguais e diferentes e representam um número 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, bem como os respectivos compostos de adição ácida.

14. Processo para a proteção de materiais técnicos contra o ataque e/ou a destruição por microrganismos, **caracterizado por** se deixar atuar pelo menos uma composição contendo

- a) penflufeno e os respectivos sais ou compostos de adição ácida e
- b) pelo menos um composto seleccionado do grupo o-fenilfenol e respectivos sais de metais alcalinos e alcalinoterrosos, compostos de boro, compostos com a Fórmula (II)



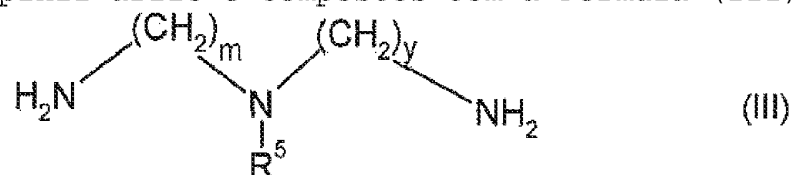
em que

R¹ ou R² podem ser iguais ou diferentes e representam de forma independente entre si C₁-C₆-alquilo e R³ ou R⁴ podem ser iguais ou diferentes e são selecionados de forma independente entre si do grupo C₆-C₂₂-alquilo, C₆-C₂₂-alcenilo, C₆-C₂₄-arilo, C₅-C₂₀-cicloalquilo ou radicais com a Fórmula (IV)



em que $z = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ ou 10 , e X é um
 anhão de carga n vezes, e n representa um número

inteiro opcional superior a zero, isotiazolinonas, carbamato de 3-iodo-2-propinil-N-butilo, carbamatos de 3-iodo-2-propinil-cicloalquilo, carbamato de 3-iodo-2-propinil-arilo e compostos com a Fórmula (III)



na qual

R^5 C_8 - C_{18} -alquilo, C_8 - C_{18} -alcenilo ou C_5 - C_{20} -cicloalquilo e

m e y podem ser iguais e diferentes e representam um número 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, bem como os respectivos compostos de adição ácida, sobre os microrganismos ou o respetivo espaço vital.