



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 269 677**

51 Int. Cl.:

A01N 43/90 (2006.01)

B27K 3/34 (2006.01)

C09D 5/14 (2006.01)

C08K 5/3477 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

96 Número de solicitud europea: **02724307 .0**

96 Fecha de presentación : **06.05.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1395117**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.03.2004**

54 Título: **Uso de derivados de triazolopirimidina como microbicidas para la protección de materiales.**

30 Prioridad: **18.05.2001 DE 101 24 208**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **01.04.2007**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **18.01.2010**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **18.01.2010**

73 Titular/es: **LANXESS Deutschland GmbH
51369 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es: **Bruns, Rainer;
Kugler, Martin;
Jätsch, Thomas;
Elbe, Hans-Ludwig;
Kuhnt, Dietmar;
Gebauer, Olaf y
Rieck, Heiko**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 269 677 T5

DESCRIPCIÓN

Uso de derivados de triazolopirimidina como microbicidas para la protección de materiales.

La presente solicitud se refiere a un nuevo uso de derivados de triazolopirimidina conocidos como microbicidas para la protección de materiales técnicos.

Por el documento EP-A550113 se conocen ya derivados de triazolopirimidina cuyo anillo de pirimidina está sustituido con un grupo amino $-NR^1R^2$ en la posición 7, con fenilo o naftilo, dado el caso sustituido, en la posición 6 y con halógeno o un resto $-NR^5R^6$ en la posición 5. Los compuestos allí descritos son adecuados para la protección de plantas contra la infestación por hongos fitopatógenos.

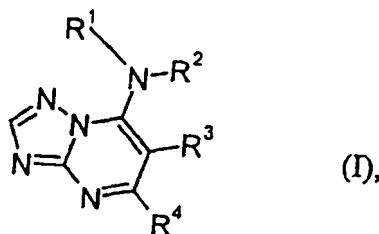
El documento US-A-5985883 describe igualmente derivados de triazolopirimidina que están sustituidos con 2,4,6-triclorofenilo en la posición 6 del anillo de pirimidina para la protección de plantas contra la infestación por hongos fitopatógenos.

El documento WO 02/50077 A2, publicado con posterioridad a la fecha de solicitud de la presente solicitud y, por lo tanto, únicamente relevante según el artículo 54(3) del CPE, da a conocer derivados de triazolopirimidina, así como su uso para combatir microorganismos no deseados en la protección de plantas y materiales. Sin embargo, las triazolopirimidinas usadas difieren de los compuestos usados según la invención, en particular en el sustituyente R^3 . El documento WO 02/083676 A1, publicado con posterioridad a la fecha de solicitud de la presente solicitud y, por lo tanto, únicamente relevante según el artículo 54(3) del CPE, da a conocer derivados de triazolo-pirimidina con grupos trifluoropropilamino para la protección de madera, papel, pinturas en dispersión, fibras y tejidos.

Sorprendentemente se ha descubierto ahora que los derivados de triazolopirimidina antes descritos muestran un efecto microbicida especialmente bueno y amplio contra los microorganismos relevantes para la protección de materiales técnicos. Este descubrimiento es especialmente sorprendente puesto que, por una parte, los organismos en cuestión difieren esencialmente de los hongos fitopatógenos y, por otra, la protección de materiales técnicos exige requisitos esencialmente diferentes a las sustancias en cuanto a su estabilidad, su comportamiento de lixiviación, su coloración y su compatibilidad con los coadyuvantes de formulación, en principio diferentes.

Además se descubrió que los compuestos que se han de usar según la invención presentan una alta estabilidad en medios técnicos.

Objeto de la presente invención es el uso de derivados de triazolopirimidina de fórmula (I)



en la que

R^1 representa metilo, etilo, propilo, trifluoropropilo, 2-(1,1,1-trifluoropropilo), bencilo, pentenilo, propinilo, ciclopropilo, ciclopentilo, trimetilciclopentilo, ciclohexilo, trimetilciclohexilo o ciclooctilo,

R^2 representa hidrógeno, metilo o etilo,

o

R^1 y R^2 representan, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, piperidilo, fenilpiperidilo, metilpiperidilo o azepinilo,

R^3 representa fenilo, 2-fluorofenilo, 3-fluorofenilo, 4-fluorofenilo, 2-clorofenilo, 3-clorofenilo, 4-clorofenilo, 2-bromofenilo, 3-bromofenilo, 4-bromofenilo, 2-cloro-6-fluorofenilo, 2,4-difluorofenilo, 3,4-difluorofenilo, 2,6-difluorofenilo, 2,4,6-trifluorofenilo, 2,3,6-trifluorofenilo, 2,4-diclorofenilo, 3,4-diclorofenilo, 2,6-diclorofenilo, 2,4,6-triclorofenilo, 2-metilfenilo, 3-metilfenilo, 4-metilfenilo, 3-butilfenilo, 4-butilfenilo, 2-metoxifenilo, 3-metoxifenilo, 4-metoxifenilo, 3,4-dimetoxifenilo o 2,6-difluoro-4-metoxifenilo, y

R^4 representa cloro,

sus sales metálicas, compuestos de adición de ácido, N-óxidos, isómeros (*R*) y (*S*), así como sus racematos, siempre que exista un centro quiral en los compuestos de fórmula (I),

como microbicida para la protección de materiales técnicos, con la condición de que R1 no represente trifluoropropilo para la protección de madera, papel, pinturas en dispersión, fibras y tejidos.

Objeto de la presente invención es asimismo el uso de las sales metálicas, los compuestos de adición de ácido, los N-óxidos y, siempre que exista un centro de quiralidad, los isómeros (R) y (S), dado el caso enriquecidos, así como sus racematos, de los compuestos de fórmula general (I) como microbicidas para la protección de materiales técnicos.

Como sal metálica se consideran preferentemente las sales de los metales de los grupos IIa IVa y de los grupos Ib y IIB, así como IVb a VIIIb, del sistema periódico de los elementos, de los cuales son de mencionar a modo de ejemplo cobre, cinc, manganeso, magnesio, estaño, hierro, calcio, aluminio, plomo, cromo, cobalto y níquel.

Como aniones de las sales se consideran aquellos que derivan preferentemente de los siguientes ácidos: hidrácidos halogenados, como, por ejemplo, ácido clorhídrico y ácido bromhídrico, además de ácido fosfórico, ácido nítrico y ácido sulfúrico.

Los complejos de sal metálica de los compuestos de fórmula general (I) se pueden obtener fácilmente según procedimientos habituales, por ejemplo por disolución de la sal metálica en alcohol, por ejemplo en etanol, y adición a los compuestos de fórmula general (I). Los complejos de sal metálica se pueden aislar de manera conocida, por ejemplo por filtración, y, dado el caso, purificar por recristalización.

Para la preparación de los compuestos de adición de ácido de los compuestos de fórmula general (I) se consideran preferentemente los siguientes ácidos: Los hidrácidos halogenados, como, por ejemplo, ácido clorhídrico y ácido bromhídrico, especialmente el ácido clorhídrico, además de ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácidos carboxílicos e hidroxycarboxílicos mono- y difuncionales, como, por ejemplo, ácido acético, ácido propiónico, ácido 2-etilhexanoico, ácido butírico, ácido amigdalico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido 2-hidroxietanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido salicílico, ácido sórbico, ácido láctico, así como ácidos sulfónicos, como, por ejemplo, ácido p-toluenosulfónico, ácido 1,5-naftalenodisulfónico, ácidos alcanosulfónicos, ácido benzoico y, dado el caso, ácidos benzoicos sustituidos.

Las sales de adición de ácido de los compuestos de fórmula general (I) se pueden obtener fácilmente según procedimientos habituales de formación de sales, por ejemplo por disolución de un compuesto de fórmula general (I) en un disolvente inerte adecuado y adición del ácido, por ejemplo ácido clorhídrico, y se pueden aislar de manera conocida, por ejemplo por filtración, y, dado el caso, purificar por lavado con un disolvente orgánico inerte.

Sorprendentemente, las sustancias de fórmula (I) que se pueden usar según la invención presentan un fuerte efecto microbicida y se pueden usar en la protección de materiales para combatir microorganismos no deseados, tales como hongos y bacterias.

En la protección de materiales, las sustancias según la invención se pueden emplear para proteger materiales técnicos contra la infestación y destrucción por microorganismos no deseados. Por materiales técnicos se han de entender en el presente contexto materiales no vivos preparados para su uso en la técnica. Los materiales técnicos que deben ser protegidos por esta invención contra una alteración o destrucción microbiana pueden ser, por ejemplo, adhesivos, colas, papel y cartón, productos textiles, cuero, madera, pinturas y artículos de plástico, lubricantes refrigerantes y otros materiales que pueden ser infestados o descompuestos por microorganismos. En el marco de los materiales que se han de proteger también son de mencionar piezas de instalaciones de producción, por ejemplo circuitos de agua de refrigeración, que pueden ser dañados por la proliferación de microorganismos. En el marco de la presente invención son de mencionar como materiales técnicos preferentemente adhesivos, colas, papeles y cartones, cuero, madera, pinturas, lubricantes refrigerantes y fluidos de transferencia de calor.

Los principios activos de fórmula (I) así como los agentes o concentrados que los contienen, así como sus mezclas, se usan preferentemente para proteger la madera y las materias derivadas de la madera contra microorganismos, por ejemplo contra organismos destructores o colorantes de la madera, especialmente hongos.

Por madera que se puede proteger mediante los compuestos de fórmula (I) o mediante mezclas que los contienen se entienden a modo de ejemplo, pero no exclusivamente: madera para la construcción, vigas de madera, traviesas, partes de puentes, embarcaderos, vehículos de madera, cajas, palés, contenedores, postes telefónicos, vallas de madera, revestimientos de madera, ventanas y puertas de madera, madera contrachapada, tableros de virutas, trabajos de carpintería y productos de madera que se usan en la construcción de casas o en la carpintería de obras.

Mediante procedimientos de impregnación a gran escala, por ejemplo mediante los procedimientos al vacío, a doble vacío o a presión, se logra una protección especialmente eficaz de la madera.

Como microorganismos que pueden provocar una degradación o alteración de los materiales técnicos son de mencionar a modo de ejemplo bacterias, hongos, levaduras, algas y organismos mucilaginosos. Los principios activos según la invención actúan preferentemente sobre hongos, especialmente sobre mohos y hongos decolorantes y destructores de la madera.

ES 2 269 677 T5

A modo de ejemplo son de mencionar los microorganismos de los siguientes géneros:

Aspergillus, tal como *Aspergillus niger*,

5 *Chaetomium*, tal como *Chaetomium globosum*,

Coniophora, tal como *Coniophora puetana*,

10 *Lentinus*, tal como *Lentinus tigrinus*,

Penicillium, tal como *Penicillium glaucum*,

Polyporus, tal como *Polyporus versicolor*,

15 *Aureobasidium*, tal como *Aureobasidium pullulans*,

Sclerophoma, tal como *Sclerophoma pityophila*,

20 *Trichoderma*, tal como *Trichoderma viride*,

Escherichia, tal como *Escherichia coli*,

Pseudomonas, tal como *Pseudomonas aeruginosa*

25 *Staphylococcus*, tal como *Staphylococcus aureus*.

Los principios activos de fórmula (I) se pueden incorporar en las formulaciones habituales en función de sus propiedades físicas y/o químicas correspondientes, por ejemplo en soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, espumas, pastas, gránulos, aerosoles, encapsulados finamente en sustancias poliméricas, así como en formulaciones de nebulización en frío y en caliente de ULV.

Las formulaciones o agentes para la protección de materiales técnicos se preparan de manera conocida, por ejemplo por mezclado de los principios activos con diluyentes, es decir, disolventes líquidos, gases licuados a presión y/o vehículos sólidos, usando, dado el caso, agentes tensioactivos, es decir, emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes espumantes. En caso de usar agua como diluyente, también se pueden usar, por ejemplo, disolventes orgánicos como codisolventes. Como disolventes líquidos se consideran principalmente: compuestos aromáticos, tales como xileno, tolueno o alquilnaftalenos, compuestos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobenceno, cloroetileno o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano o parafinas, por ejemplo fracciones de petróleo, alcoholes, tales como butanol o glicerol, así como sus éteres y ésteres, cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutylcetona o ciclohexanona, disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua. Por diluyentes o vehículos gaseosos licuados se entienden aquellos líquidos que a temperatura normal y presión normal son gaseosos, por ejemplo gases propulsores de aerosoles, tales como hidrocarburos halogenados, así como butano, propano, nitrógeno y dióxido de carbono. Como vehículos sólidos se consideran, por ejemplo: polvos minerales naturales, tales como caolines, alúminas, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas, y minerales pulverizados sintéticos, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos. Como vehículos sólidos para gránulos se consideran, por ejemplo: rocas naturales quebradas y fraccionadas, tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, así como gránulos sintéticos formados por polvos inorgánicos y orgánicos, así como gránulos de material orgánico, tales como serrín, cáscaras de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco. Como emulsionantes y/o agentes espumantes se consideran, por ejemplo: emulsionantes no iónicos y aniónicos, tales como ésteres de ácido graso y polioxietileno, éteres de alcohol graso y polioxietileno, por ejemplo éteres alquilarílicos de poliglicol, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de arilo, así como hidrolizados de proteínas. Como dispersantes se consideran, por ejemplo: leñas residuales de sulfito de lignina y metilcelulosa.

En las formulaciones se pueden usar adhesivos, tales como carboximetilcelulosa, polímeros naturales y sintéticos en polvo, granulares o en forma de látex, tales como goma arábiga, poli(alcohol vínfico), poli(acetato de vinilo), así como fosfolípidos naturales, tales como cefalinas y lecitinas, y fosfolípidos sintéticos. Otros aditivos pueden ser aceites minerales y vegetales.

Se pueden usar colorantes, tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo óxido de hierro, óxido de titanio, azul de ferrociano, y colorantes orgánicos, tales como colorantes de alizarina, azoicos y de ftalocianina metálica, y oligonutrientes, tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y cinc.

Las formulaciones contienen generalmente entre 0,1 y 95 por ciento en peso del principio activo, preferentemente entre 0,5 y 90%.

ES 2 269 677 T5

Los principios activos según la invención se pueden usar como tales o también, en forma de sus formulaciones, en mezcla con fungicidas, bactericidas, acaricidas, nematocidas o insecticidas conocidos, para, por ejemplo, ampliar el espectro de actividad o prevenir el desarrollo de resistencia. En muchos casos se obtienen así efectos sinérgicos, es decir que la eficacia de la mezcla es mayor que la eficacia de los componentes individuales.

Resultan especialmente ventajosos los siguientes componentes de mezcla:

Triazoles, tales como:

Azaconazol, azociclotina, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, difenoconazol, diniconazol, epoxiconazol, etaconazol, fenbuconazol, fenclorazol, fenetanil, fluquinoconazol, flusilazol, flutriafil, furconazol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, isozofós, miclobutanilo, metconazol, paclobutrazol, penconazol, propioconazol, (±)-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, triadimefón, triadimenol, triapentenol, triflumizol, triticonazol, uniconazol, así como sus sales metálicas y productos de adición de ácido;

Imidazoles, tales como:

Clotrimazol, bifonazol, climbazol, econazol, fenapamilo, imazalilo, isoconazol, cetoconazol, lombazol, miconazol, perfurazoato, procloraz, triflumizol, tiazolcar, 1-imidazolil-1-(4'-clorofenoxi)-3,3-dimetilbutan-2-ona, así como sus sales metálicas y productos de adición de ácido;

Piridinas y pirimidinas, tales como:

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

Inhibidores de la succinato deshidrogenasa, tales como:

Benodanilo, carboxim, carboximsulfóxido, ciclafluramida, fenfuram, flutanilo, furcabanilo, furmeciclox, mebenilo, mepronilo, metfuroxam, metsulfovax, pirocarbolid, oxicarboxina, shirlan, seedvax;

Derivados de naftaleno, tales como:

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

Sulfenamidas, tales como:

Diclofluánida, tolilfluánida, folpet, fluorofolpet, captano, captofol;

Bencimidazoles, tales como:

Carbendazim, benomil, fuberidazol, tiabendazol o sus sales;

Derivados de morfolina, tales como:

Aldimorf, dimetomorf, dodemorf, falimorf, fenpropidina, fenpropimorf, tridemorf, trimorfamida y sus sales de ácidos arilsulfónicos, por ejemplo el ácido p-toluenosulfónico y el ácido p-dodecilfenilsulfónico;

Benzotiazoles, tales como:

2-Mercaptobenzotiazol;

Dióxidos de benzotiofeno, tales como:

Ciclohexilamida del ácido benzo[b]tiofeno-S,S-dioxidocarboxílico;

ES 2 269 677 T5

Benzamidas, tales como:

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

Compuestos de boro, tales como:

Ácido bórico, ésteres del ácido bórico, borax;

Compuestos de formaldehído y disociadores de formaldehído, tales como:

Mono-(poli)-hemiformal de alcohol bencílico, hemiformal de n-butanol, dazomet, hemiformal de etilenglicol, hexahidro-S-triazina, hexametilentetramina, N-hidroximetil-N'-metiltiurea, N-metilolcloracetamida, oxazolidina, paraformaldehído, taurolina, tetrahidro-1,3-oxazina, N-(2-hidroxipropil)-aminometanol;

Isotiazolinonas, tales como:

N-Metilisotiazolin-3-ona, 5-cloro-N-metilisotiazolin-3-ona, 4,5-dicloro-N-octilisotiazolin-3-ona, 5-cloro-N-octilisotiazolinona, N-octilisotiazolin-3-ona, 4,5-trimetilenisotiazolinona, 4,5-benzoisotiazolinona;

Aldehídos, tales como:

Aldehído cinámico, formaldehído, glutaraldehído, aldehído β -bromocinámico;

Tiocianatos, tales como:

Tiocianatometiltiobenzotiazol, metilenbistiocianato;

Compuestos de amonio cuaternario y guanidinas, tales como:

Cloruro de benzalconio, cloruro de bencildimetiltetradecilamonio, cloruro de bencildimetildodecilamonio, cloruro de diclorobencildimetil-alquilamonio, cloruro de didecildimetilamonio, cloruro de dioctildimetilamonio, cloruro de N-hexadeciltrimetilamonio, cloruro de 1-hexadecilpiridinio, iminooctadin-tris(albésilato);

Derivados de yodo, tales como:

Diyodometil-p-tolilsulfona, alcohol 3-yodo-2-propinílico, 3-yodopropargilformiato de 4-clorofenilo, carbamato de 3-bromo-2,3-diyodo-2-propeniletilo, alcohol 2,3,3-triyodoalílico, alcohol 3-bromo-2,3-diyodo-2-propenílico, n-butilcarbamato de 3-yodo-2-propinilo, n-hexilcarbamato de 3-yodo-2-propinilo, ciclohexilcarbamato de 3-yodo-2-propinilo, fenilcarbamato de 3-yodo-2-propinilo;

Fenoles, tales como:

Tribromofenol, tetraclorofenol, 3-metil-4-clorofenol, 3,5-dimetil-4-clorofenol, fenoxietanol, diclorofeno, 2-bencil-4-clorofenol, 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)-fenol, hexaclorofeno, ésteres del ácido p-hidroxibenzoico, o-fenilfenol, m-fenildenol, p-fenilfenol y sus sales de metales alcalinos y alcalinotérreos;

Microbicidas con grupo halógeno activado, tales como:

Bronidox, 2-bromo-2-nitro-1,3-propanodiol, 2-bromo-4'-hidroxi-acetofenona, 1-bromo-3-cloro-4,4,5,5-tetrametil-2-imidazoldinona, β -bromo- β -nitroestireno, cloracetamida, cloramina T, 1,3-dibromo-4,4,5,5-tetrametil-2-imidazoldinona, dicloramina T, 3,4-dicloro-(3H)-1,2-ditiol-3-ona, 2,2-dibromo-3-nitril-propionamida, 1,2-dibromo-2,4-dicianobutano, halano, halazona, ácido mucoclórico, fenil-(2-clorocianovinil)-sulfona, fenil-(1,2-dicloro-2-cianovinil)sulfona, ácido tricloroisocianúrico;

Piridinas, tales como:

1-Hidroxi-2-piridintiona (y sus sales de Na, Fe, Mn, Zn), tetracloro-4-metilsulfonilpiridina, pirimetanol, mepanipirim, dipiritiona, 1-hidroxi-4-metil-6-(2,4,4-trimetilpentil)-2(1H)-piridina;

ES 2 269 677 T5

Metoxiaacrilatos o similares, tales como:

Azoxistrobina,

(E)-metoximino[alfa-(o-toliloxi)-o-tolil]acetato de metilo,

(E)-2-metoximino-N-metil-2-(2-fenoxifenil)acetamida,

(E)-2-{2-[6-(2-cianofenoxi)pirimidin-4-iloxi]fenil}-3-metoxiacrilato,

2-[[[[[3-metoximino-2-butil]imino]imino]oxi]o-tolil]-2-metoximinoacetimidato de O-metilo,

2-[[[[1-(2,5-dimetilfenil)etiliden]amino]oxi]metil]-alfa-(metoximino)-N-metil-bencenoacetamida,

alfa-(metoximino)-N-metil-2-[[[1-[3-(trifluorometil)fenil]etiliden]amino]oxi]-metil]-bencenoacetamida,

trifluoxistrobina,

éster metílico del ácido alfa-(metoximetilen)-2-[[[1-[trifluorometil]fenil]-etiliden]amino]oxi]metil]bencenoacético,

2-[[[5-cloro-3-(trifluorometil)-2-piridinil]oxi]metil]-alfa-(metoximino)-N-metil-bencenoacetamida,

éster metílico del ácido 2-[[[ciclopropil[(4-etoxifenil)imino]metil]tio]metil]-alfa-(metoximino)-bencenoacético,

alfa-(metoximino)-N-metil-2-(4-metil-5-fenil-2,7-dioxa-3,6-diazaocta-3,5-dien-1-il)-bencenoacetamida,

éster metílico del ácido alfa-(metoximetilen)-2-(4-metil-5-fenil-2,7-dioxa-3,6-diazaocta-3,5-dien-1-il)-bencenoacético,

alfa-(metoximino)-N-metil-2-[[[1-[3-trifluorometil]fenil]etoxi]imino]metil]-bencenoacetamida,

2-[[[3,5-dicloro-2-piridinil]-oxi]metil]-alfa-(metoximino)-N-metilbenceno-acetamida,

éster metílico del ácido 2-[4,5-dimetil-9-(4-morfolinil)-2,7-dioxa-3,6-diazanona-3,5-dien-1-il]-alfa-(metoximetilen)-bencenoacético,

cresoxim-metilo;

Jabones metálicos, tales como:

Naftenato, octoato, 2-etilhexanoato, oleato, fosfato, benzoato de estaño, cobre, cinc;

Sales metálicas, tales como:

Hidroxicarbonato de cobre, dicromato de sodio, dicromato de potasio, cromato de potasio, sulfato de cobre, cloruro de cobre, borato de cobre, fluorosilicato de cinc, fluorosilicato de cobre;

Óxidos, tales como:

Óxido de tributilestaño, Cu₂O, CuO, ZnO;

Ditiocarbamatos, tales como:

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

Nitrilos, tales como:

2,4,5,6-Tetracloroisofthalodinitrilo, cianoditioimidocarbamato disódico;

ES 2 269 677 T5

Quinolinas, tales como:

8-Hidroxiquinolina y sus sales de Cu;

Otros fungicidas y bactericidas, tales como:

5-Hidroxi-2(5H)-furanona, 4,5-benzoditiazolinona, 4,5-trimetilenditiazolinona, cloruro de N-(2-p-clorobenzoile-
til)-hexaminio, cloruro del ácido 2-oxo-2-(4-hidroxifenil)-acethidroímico, tris-N-(ciclohexildiazeniodioxi)-aluminio,
N-(ciclohexildiazeniodioxi)-tri-butilestaño y/o las sales de K, bis-N-(ciclohexildiazeniodioxi)-cobre, iprovalicarb, fen-
hexamida, espiroxamina, carpropamida, diflumentorina, quinoxifeno, famoxadona, polioxorim, acibenzolar-S-metilo,
furametpir, tifluzamida, metalaxi-M, zeolitas con contenido en Ag, Zn o Cu solas o incluidas en materiales poliméri-
cos.

Se prefieren muy especialmente las mezclas con

azaconazol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, diniconazol, hexaconazol, metaconazol, penconazol, pro-
piconazol, tebuconazol, diclofluanida, tolilfluanida, fluorofolpet, metfuroxam, carboxina, ciclohexilamida del ácido
benzo[b]tiofeno-S,S-dioxidocarboxílico, fenpiclonil, 4-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-4-il)-1H-pirrol-3-carbonitrilo,
butenafina, imazalil, N-metilisotiazolin-3-ona, 5-cloro-N-metilisotiazolin-3-ona, N-octilisotiazolin-3-ona, dicloro-N-
octilisotiazolinona, mercaptobentiazol, tiocianatometilbenzotiazol, bencisotiazolinona, N-(2-hidroxipropil)-amino-
metanol, (hemi)-formal de alcohol bencílico, N-metilolcloroacetamida, N-(2-hidroxipropil)-aminometanol, glutaral-
dehído, omadina, dicarbonato de dimetilo, 2-bromo-2-nitro-1,3-propanodiol y/o n-butilcarbamato de 3-yodo-2-propil-
nilo.

Además de los fungicidas y bactericidas antes mencionados, también se preparan mezclas altamente eficaces con
otros principios activos:

Insecticidas/acaricidas/nematicidas

Abamectina, acefato, acetamiprid, acrinatrina, alanicarb, aldicarb, aldoxicarb, aldrina, aletrina, alfa-cipermetrina,
amitraz, avermectina, AZ 60541, azadiractina, azinfos A, azinfos M, azociclotin,

Bacillus thuringiensis, bartrin, 4-bromo-2-(4-clorofenil)-1-(etoximetil)-5-(trifluorometil)-1H-pirrol-3-carbonitrilo,
bendiocarb, benfuracarb, bensultap, betaciflutrina, bifentrina, bioresmetrina, bioaletrina, bromofos A, bromofos M,
bufencarb, buprofezina, butatíofós, butocarboxim, butoxicarboxim,

cadusafós, carbarilo, carbofuran, carbofenotión, carbosulfan, cartap, quinometionato, cloetocarb, clordan, clore-
toxifós, clorfenapir, clorfenvinfós, clorofluazurón, clormefós, N-[(6-cloro-3-piridinil)-metil]-N'-ciano-N-metil-etani-
midamida, clorpicrina, clorpirifos A, clorpirifos M, cis-resmetrin, clocitrina, cipofenotrina, clofentezina, coumafós,
cianofós, cicloprotrina, ciflutrina, cyhalotrina, cihexatina, cipermetrina, ciromazina,

decametrina, deltametrina, demetón M, demetón S, demetón-S-metilo, diafentiurón, dialifós, diazinona, 1,2-diben-
zoil-1-(1,1-dimetil)-hidrazina, DNOC, diclofentión, diclorvós, diclifós, dicrotofós, difetialina, diflubenzurón, dimetoa-
to, éter dimetil-(fenil)-sililmetil-3-fenoxibencílico, éter dimetil-(4-etoxifenil)-sililmetil-3-fenoxibencílico, dimetilvin-
fós, dioxatión, disulfotón,

eflusanato, emamectina, empentrina, endosulfán, EPN, esfenvalerato, etiofencarb, etión, etofenprox, etrimfós,
etoxazol, etobenzanida,

fenamifós, fenazaquina, óxido de fenbutatina, fenflutrina, fenitrotión, fenobucarb, fenotiocarb, fenoxicarb, fen-
propatrina, fenpirad, fenpiroximato, fensulfotión, fentión, fenvalerato, fipronilo, fluazurón, flucicloxurón, flucitrinato,
flufenoxurón, flupirazofós, flufenzina, flumentrina, flufenprox, fluvalinato, fonofós, formetanato, formotión, fosme-
tilán, fostiazato, fubfenprox, furatiocarb, halofenocida, HCH, heptenofós, hexaflumurón, hexitiazox, hidrametilnona,
hidropreno,

imidacloprid, imiprotrina, indoxicarb, iodfenfós, iprinomectina, iprobenfós, isaofós, isoamidofós, isofenfós, iso-
procarb, isoprotiolano, isoxatión, ivermectina, lamacihalotrina, lufenurón,

cadedrina,

lambda-cihalotrina, lufenurón,

malatión, mecarbam, mervinfós, mesulfenfós, metaldehído, metacrifós, metamidofós, metidatión, metiocarb, me-
tomilo, metalcarb, milbemectina, monocrotofós, moxiectina,

naled, NC 184, NI 125, nicotina, nitenpiram,

ES 2 269 677 T5

ometoato, oxamilo, oxidemetón M, oxideprofós,

paratión A, paratión M, penflurón, permetrina, 2,4-fenoxifenoxi-etiletilcarbamato, fentoato, forato, fosalón, fosmet, fosfamidón, foxima, pirimicarb, pirimifós M, pirimifós A, praletrina, profenofós, promecarb, propafós, propoxus, protiofós, protoato, pimetrozina, piraclofós, piridafentió, piresmetrina, pelitre, piridabén, pirimidifeno, piriproxifeno, piritiobac sódico,

quinalfós,

resmetrina, RH-7988, rotenona,

salitió, sebufós, silafluofeno, espinosad, sulfotep, sulprofós,

tau-fluvalinato, taroilo, tebufenozida, tebufenpirad, tebupirimfós, teflubenzurón, teflutrina, temefós, terbam, terbufós, tetraclorvinfós, tetrametrina, tetrametacarb, tiacloprid, tiafenox, tiametoxam, tiapronilo, tiodicarb, tiofanox, tiazofós, tiociclam, tiometón, tionazina, thuringiensina, tralometrina, transflutrina, triarateno, triazofós, triazamato, triclorfón, triflumurón, trimetacarb,

vamidotió, XMC, xililcarb, zetametrina;

Molusquicidas

Acetato de fentina, metaldehído, metiocarb, niclosamida;

Herbicidas y alguicidas

Acetocloro, acifluorofeno, aclonifeno, acroleína, alacloro, aloxidim, ametrina, amidosulfurón, amitrol, sulfamato de amonio, anilofós, asulam, atrazina, azafenidina, aziptrotrina, azimsulfurón,

benazolina, benfluralina, benfuresato, bensulfurón, bensulfuro, bentazona, benzofencap, benztiazurón, bifenox, bispiribac, bispiribac sódico, bispiribac-metilo, bórax, bromacilo, bromobutida, bromoxinilo, butacloro, butamifós, butralina, butilato, bialafós, benzoil-prop, bromobutida, butroxidim,

carbetamida, carfentrazona-etilo, carfenstrol, clometoxifeno, clorambeno, clorobromurón, clorflurenol, cloridazón, clorimurón, cloronitrofenó, ácido cloroacético, cloransulam-metilo, cinidon-etilo, clorotolurón, cloroxurón, clorprofam, clorosulfurón, clortal, clorotiamida, cinmetilina, cinofulsurón, clefoxidim, cletodim, clomazona, clomeprop, clopiralida, cianamida, cianazina, cicloato, cicloxidim, cloroxinil, clodinafop-propargilo, cumilurón, clometoxifeno, cihalofop, cihalofop-butilo, clopirasulurón, ciclosulfamurón, diclosulam, diclorprop, diclorprop-P, diclofop, dietatilo, difenoxurón, difenzocuat, diflufenicán, diflufenzopir, dimefurón, dimepiperato, dimetacloro, dimetipina, dinitramina, dinoseb, acetato de dinoseb, dinoterb, difenamida, dipropetrina, dicuat, ditiopir, didurón, DNOC, DSMA, 2,4-D, daimurón, dalapón, dazomet, 2,4-DB, desmedifam, desmetrin, dicamba, diclobenilo, dimetamida, ditiopir, dimetametrina, eglinazina, endotal, EPTC, esprocarb, etalfluralina, etidimurón, etofumesato, etobenzamida, etoxifeno, etametsulfurón, etoxisulfurón, fenoxaprop, penoxaprop-P, fenurón, flamprop, flamprop-M, flazasulfurón, fluazifop, fluazifop-P, fuenacloro, flucloralina, flufenacet, flumeturón, fluoroglicofeno, fluoronitrofenó, flupropanato, flurenol, fluridona, flu-rocloridona, fluoxipir, fomesafeno, fisamina, fosametina, flamprop-isopropilo, flamprop-isopropilo-L, flumiclorac-pentilo, flumipropina, flumioxzim, fluratoma, flumioxzim, flupirsulfuron-metilo, flutiacet-metilo, glifosato, glufosinato de amonio,

haloxifop, hexazinona,

imazametabenz, isoproturón, isoxabeno, isoxapirifop, imazapir, imazaquina, imazetapir, ioxinilo, isopropalina, imazosulfurón, imazomox, isoxaflutol, imazapic, lactofeno, lenacilo, linurón,

MCPA, MCPA-tioetilo, MCPB, mecoprop, mecoprop-P, mefenacet, mefluidida, metam, metamitrón, metazaclo-ro, metabenzotiazurón, metazol, metoropitrina, metildimurón, metilisotiocianato, metobromurón, metoxurón, metribu-zina, metsulfurón, molinato, manolida, monolinurón, MSMA, metolacloro, metosulam, metobenzurón, naproanilida, napropamida, naptalam, neburón, nicosulfurón, norflurazón, clorato sódico, oxadiazón, oxifluorofeno, oxisulfurón, orbencarb, orizalina, oxadiargilo, propizamida, prosulfocarb, pirazolato, pirazolsulfurón, pirazoxifeno, piribenzoxim, piributicarb, piridato, paracuat, pebulato, pendimetalina, pentaclorofenol, pentoxazona, pentanocloro, aceites de pe-tróleo, fenmedifam, picloram, piperofós, pretilacloro, primisulfurón, prodiamina, prometrina, propacloro, propanilo, propaquizafob, propazina, profam, propisocloro, piriminobac-metilo, ácido pelargónico, piritiobac, piraflufen-etilo, quinmerac, quincloamina, quizalofop, quizalofop-P, quincloclorac,

rimsulfurón,

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

ES 2 269 677 T5

aceites de alquitrán, TCA, tebutam, tebutiurón, terbacilo, terbumetón, terbutilazina, terbutrina, tiazafurón, tifen-sulfurón, tiobencarb, tiocarbazil, tralcoxidim, trialato, triasulfurón, tribenzurón, triclopir, tridifano, trifluoralina, ticor, tiazimina, tiazopir, triflurosulfurón, vernolato.

5

Los principios activos se pueden aplicar como tales, en forma de concentrados o en forma de sus formulaciones o de las formas de aplicación preparadas a partir de ellas, tales como soluciones, suspensiones, polvos para aspersión, pastas, polvos solubles, insecticidas en polvo y gránulos listos para el uso.

10 Los agentes usados para la protección de materiales técnicos contienen los principios activos generalmente en una cantidad de 1 a 95%, preferentemente de 10 a 75%.

15 Las concentraciones de aplicación de los principios activos según la invención se rigen por el tipo y la presencia de los microorganismos que se han de combatir, así como por la composición del material que se ha de proteger. La cantidad de uso óptima se puede hallar mediante series de ensayos. En general, las concentraciones de aplicación se encuentran en el intervalo de 0,001 a 5% en peso, preferentemente de 0,05 a 1,0% en peso, respecto al material que se ha de proteger.

20 Ejemplo de aplicación

Ensayo de inhibición en macrocolonias de basidiomicetos

25 Se cortaron trozos de micelio de colonias de *Gloeophyllum trabeum* (P1), *Coniophora puteana* (P2), *Poria placenta* (P3), *Lentinus tigrinus* (P4), *Coriolus versicolor* (P5) y *Sterum sanguinolentum* (P6) y se incubaron a 26°C en un medio de cultivo de agar. La inhibición del crecimiento de las hifas en medio de cultivo con contenido en principio activo (concentración de principio activo 6 ppm) se comparó con el crecimiento longitudinal sin adición de principio activo y se valoró como inhibición porcentual.

30

Nº	R1	R2	R3	R4	P1	P2	P3	P4	P5	P6
1	Ciclopentilo	H	3-fluorofenilo	Cl	80	100			91	
2	ciclopentilo	H	2-clorofenilo	Cl	100	100		94	100	100
3	ciclopentilo	H	2,6-difluorofenilo	Cl	100	100		100	100	100
4	ciclopentilo	H	2,4,6-trifluorofenilo	Cl					100	
5	ciclopentilo	H	fenilo	Cl					100	
6	isopropilo	H	2,4-diclorofenilo	Cl	95	100			95	100
7	-(CH ₂) ₆ -		2-fluorofenilo	Cl	100	100		94	100	100
8	-(CH ₂) ₆ -		2,6-difluorofenilo	Cl	100	100	100	100	100	100
9	-(CH ₂) ₂ CHCH ₃ (CH ₂) ₂ -		2,4,6-trifluorofenilo	Cl	100	100	100	100	100	100
10	-(CH ₂) ₂ CHCH ₃ (CH ₂) ₂ -		2-cloro-6-fluorofenilo	Cl	100	100	100	100	100	100
11	(S)-2-(1,1,1-trifluoro)-propilo	H	2,4,6-trifluorofenilo	Cl	100	100	100	100	100	100

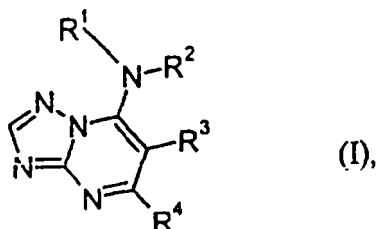
55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Uso de compuestos de fórmula (I)



en la que

R^1 representa metilo, etilo, propilo, trifluoropropilo, 2-(1,1,1-trifluoropropilo), bencilo, pentenilo, propinilo, ciclopropilo, ciclopentilo, trimetilciclopentilo, ciclohexilo, trimetilciclohexilo o ciclooctilo,

R^2 representa hidrógeno, metilo o etilo,

o

R^1 y R^2 representan, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, piperidilo, fenilpiperidilo, metilpiperidilo o azepinilo,

R^3 representa fenilo, 2-fluorofenilo, 3-fluorofenilo, 4-fluorofenilo, 2-clorofenilo, 3-clorofenilo, 4-clorofenilo, 2-bromofenilo, 3-bromofenilo, 4-bromofenilo, 2-cloro-6-fluorofenilo, 2,4-difluorofenilo, 3,4-difluorofenilo, 2,6-difluorofenilo, 2,4,6-trifluorofenilo, 2,3,6-trifluorofenilo, 2,4-diclorofenilo, 3,4-diclorofenilo, 2,6-diclorofenilo, 2,4,6-triclorofenilo, 2-metilfenilo, 3-metilfenilo, 4-metilfenilo, 3-butilfenilo, 4-butilfenilo, 2-metoxifenilo, 3-metoxifenilo, 4-metoxifenilo, 3,4-dimetoxifenilo o 2,6-difluoro-4-metoxifenilo, y

R^4 representa cloro,

sus sales metálicas, compuestos de adición de ácido, N-óxidos, isómeros (*R*) y (*S*), así como sus racematos, siempre que exista un centro quiral en los compuestos de fórmula (I),

como microbicida para la protección de materiales técnicos, con la condición de que R^1 no represente trifluoropropilo para la protección de madera, papel, pinturas en dispersión, fibras y tejidos.

2. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado** porque como materiales técnicos se protegen madera o materias derivadas de la madera contra la infestación por hongos destructores de la madera.

3. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado** porque como materiales técnicos se protegen pinturas, como, por ejemplo, lacas incoloras para la conservación de la madera o películas de pintura, contra la infestación por hongos colorantes o destructores de las superficies pintadas.

4. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado** porque como materiales técnicos se protegen plásticos.

5. Procedimiento para proteger materiales técnicos contra la infestación y/o destrucción por microorganismos, **caracterizado** porque se deja actuar al menos un compuesto de fórmula (I) según la reivindicación 1 sobre el microorganismo o su hábitat, con la condición de que R^1 no represente trifluoropropilo para la protección de madera, papel, pinturas en dispersión, fibras y tejidos.

6. Materiales técnicos que contienen al menos un compuesto (I) según la reivindicación 1, con la condición de que R^1 no represente trifluoropropilo para la protección de madera, papel, pinturas en dispersión, fibras y tejidos.