

(11) Número de Publicação: **PT 1689232 E**

(51) Classificação Internacional:

A01N 43/36 (2007.10) **B27K 3/40** (2007.10)
B27K 3/50 (2007.10) **C14C 9/00** (2007.10)
C02F 1/50 (2007.10) **A01N 55/10** (2007.10)
A01N 51/00 (2007.10) **A01N 47/38** (2007.10)
A01N 47/02 (2007.10) **A01N 43/653** (2007.10)

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

(22) Data de pedido: **2004.11.25**

(30) Prioridade(s): **2003.11.26 US 525602 P**

(43) Data de publicação do pedido: **2006.08.16**

(45) Data e BPI da concessão: **2009.10.21**
241/2009

(73) Titular(es):

SYNGENTA PARTICIPATIONS AG
SCHWARZWALDALLEE 215 4058 BASEL CH

(72) Inventor(es):

MARK ARTHUR JOSEPHA VAN DER FLAAS BE
JOHANN STEINER CH
AMBER PAULA M. THYS BE

(74) Mandatário:

ALBERTO HERMÍNIO MANIQUE CANELAS
RUA VÍCTOR CORDON, 14 1249-103 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **MÉTODO PARA A PROTECÇÃO DE MATERIAIS**

(57) Resumo:

RESUMO

"MÉTODO PARA A PROTECÇÃO DE MATERIAIS"

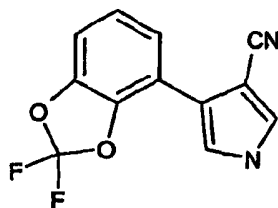
A presente invenção refere-se à utilização do composto A) 4-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-4-il)pirrole-3-carbonitrilo (fludioxonil) como um microbiocida para a protecção de materiais de engenharia ou industriais, a misturas contendo tal composto e à utilização de tais misturas para a protecção de materiais de engenharia ou industriais.

DESCRIÇÃO

"MÉTODO PARA A PROTECÇÃO DE MATERIAIS"

A presente invenção refere-se a composições e métodos para a protecção de materiais industriais.

O composto A), fludioxonil, é representado pela fórmula (I)



(I)

Este composto, assim como as suas propriedades antimicrobianas, estão descritos na patente U.S. 4,705,800, que é aqui incorporada por referência.

Misturas de fludioxonil e de tebuconazole e a sua utilização para proteger materiais de origem animal ou vegetal contra ataque por fungos patogénicos de plantas são apresentadas na patente U.S. 5,250,556. Do mesmo modo, misturas de fludioxonil e de difenoconazole e a sua utilização para proteger materiais de origem animal ou vegetal contra ataque por fungos patogénicos de plantas são apresentadas na patente U.S. 5,250,557. Misturas de fludioxonil e triticonazole ou ciproconazole a sua utilização

para proteger plantas e material de propagação de plantas tais como sementes e estacas contra a infestação por doenças são apresentadas em EP 0 993 247. Misturas de fludioxonil e de protioconazole e a sua utilização para combater fungos patogénicos através da sua aplicação a plantas, sementes, ao solo, áreas, materiais ou espaços são apresentadas em WO 93/090538, Agentes de conservação de madeiras compreendendo fludioxonil são apresentados em EP 1 025 967, JP 2003/160402 e JP 2002/326207.

Tal como aqui utilizados, os termos seguintes têm as definições designadas, excepto se o contexto claramente indicar de outro modo. Os termos "microbiocida", "microbicida" e "antimicrobianos" referem-se a um composto capaz de inibir o crescimento ou de controlar o crescimento de microrganismos num dado local; microbicidas incluem bactericidas, fungicidas e algicidas. O termo "microrganismo" inclui, por exemplo, fungos, leveduras, bactérias e algas.

De acordo com a presente invenção proporciona-se uma composição de acordo com a reivindicação 1.

A invenção proporciona ainda uma composição de acordo com a reivindicação 2.

Mais especificamente, a invenção refere-se a uma composição antimicrobiana compreendendo os compostos activos A) e B1), em que B1) é propiconazole.

Além dos compostos activos acima mencionados A) e B1), as composições de acordo com a presente invenção podem opcionalmente ainda conter outros compostos activos C), por exemplo outros microbiocidas, em particular fungicidas, e também insecticidas tal como discutido acima.

A invenção proporciona ainda uma composição anti-microbiana que compreende os compostos activos A) e pelo menos um composto B1), que compreende ainda um insecticida C) seleccionado do grupo que consiste em: imidaclopride, tiametoxame e fipronil.

Surpreendentemente, A) fludioxonil quando utilizado em combinação com o composto activo B1) apresenta uma actividade microbiocida particularmente poderosa contra microrganismos que são relevantes na protecção de materiais industriais.

O termo "material industrial" refere-se a substâncias naturais de origem vegetal ou animal tal como couro ou madeira, ou outro material não vivo de origem vegetal ou animal sujeito a contaminação por microrganismos. O termo "material industrial" não se estende a material de propagação de plantas tal como sementes e estacas.

Certas composições contendo o composto activo A) e certas misturas dos compostos activos A) e B), ou composições microbiocidas ou concentrados contendo-as, são utilizadas para a protecção de materiais industriais que

são substâncias naturais de origem vegetal ou animal tal como couro, madeira, produtos de madeira e produtos derivados de madeira contra microrganismos, por exemplo contra fungos que destroem couro, que descoram couro, que destroem madeira ou que descoram madeira.

"Madeira" deve ser entendido como significando madeira e produtos derivados de madeira, por exemplo, fluidos de processamento de pasta e papel; pasta húmida ("pasta húmida" refere-se a papel ou outro produto celulósico que não foi completamente seco após fabrico), produtos de madeira derivados, madeira, contraplacado, madeira compensada, aglomerado de flocos de madeira, vigas laminadas, painéis de lâminas orientadas, cartão prensado, e aglomerado de partículas de madeira; papel para embalagem de alimentos, madeira tropical, madeira estrutural, vigas de madeira, dormentes de via férrea, componentes de pontes, pontões, veículos feitos de madeira, caixas, paletes, contentores, postes de telégrafo, vedações de madeira, revestimentos de madeiras, janelas e portas feiras de madeira, contraplacado, aglomerado de flocos de madeira, obras de carpintaria, ou produtos de madeira que são utilizados, com bastante frequência, para a construção de casas ou cobertas, na construção de obras de carpintaria ou produtos de madeira que são geralmente utilizados na construção de casas, em construção e carpintaria.

A protecção da madeira é particularmente eficaz quando são utilizados tratamentos de impregnação em larga

escala, por exemplo tratamentos por vácuo, duplo vácuo ou pressão.

Microorganismos que podem causar a degradação ou a alteração dos materiais industriais que podem ser mencionados a título de exemplo são bactérias, fungos, leveduras, algas e organismos formadores de muco. Podem ser mencionados os seguintes grupos de microorganismos a título de exemplo, mas sem impor qualquer limitação: fungos que descoram madeira - incluindo *Ascomycetes*; *Ceratocystis* tais como *Ceratocystis minor*; *Deuteromycetes*; *Aspergillus* tal como *Aspergillus niger*; *Aureobasidium* tal como *Aureobasidium pullulans*; *Dactylium* tal como *Dactylium fusarioides*; *Penicillium* tal como *Penicillium brevicaulis*, *Penicillium variabile*, *Penicillium funiculosum*, *Penicillium citrinum* ou *Penicillium pinophilum*; *Sclerophoma* tal como *Sclerophoma pithyophila*; *Scopularia* tal como *Scopularia phycomyces*; *Trichoderma* tal como *Trichoderma viride*, *Trichoderma lignorum* ou *Trichoderma virens*; *Zygomycetes*; *Mucor* tal como *Mucor spinosus*. Fungos destruidores de madeira - *Ascomycetes*; *Chaetomium* tal como *Chaetomium globosum* ou *Chaetomium albaarenulum*; *Humicola* tal como *Humicola grisea*; *Petriella* tal como *Petriella setifera*; *Trichurus* tal como *Trichurus spiralis*; *Basidiomycetes*; *Coniophora* tal como *Coniophora puteana*; *Coriolus* tal como *Coriolus versicolor*; *Donkioportia* tal como *Donkioportia expansa*; *Glenospora* tal como *Glenospora graphii*; *Gloeophyllum* tal como *Gloeophyllum abietinum* ou *Gloeophyllum adorum* ou *Gl. protactum* ou *Gloeophyllum sepiarium* ou *Gl.*

trabeum; *Lentinus* tal como *Lentinus cyathiiformes* ou *Lentinus edodes* ou *Lentinus lepideus* ou *Lentinus grinus* ou *L. squarrolosus*; *Oligoporus* tal como *Oligoporus placenta*; *Paxillus* tal como *Paxillus panuoides*; *Pleurotus* tal como *Pleurotis ostreatus*; *Poria* tal como *Poria monticola* ou *Poria placenta* ou *Poria vaillantii* ou *Poria vaporaria*; *Serpula* tal como *Serpula himantoides* ou *Serpula lacrymans*; *Stereum* tal como *Stereum hirsutum*; *Tyromyces* tal como *Tyromyces palustris*; *Deuteromycetes*; *Alternaria* tal como *Alternaria tenius*, *Alternaria alternata* ou *Alternaria tenuissima*; *Cladosporium* tal como *Cladosporium herbarum* ou *Cladosporium cladosporioides*; *Stachybotrys* tal como *Stachybotrys chartarum* (*Stachybotrys atra*).

A presente invenção proporciona ainda um método para o controlo do crescimento microbiano sobre ou no interior de um material industrial, que compreende a aplicação de uma quantidade com acção antimicrobiana eficaz da composição antimicrobiana compreendendo A) fludioxonil e o composto B1) do material industrial a ser tratado, em que o material industrial é seleccionado do grupo que consiste em: couro e madeira.

Numa realização, a invenção refere-se a um método para o controlo do crescimento microbiano sobre ou no interior de um material industrial, que compreende a aplicação de uma quantidade com acção antimicrobiana eficaz da composição antimicrobiana compreendendo A) fludioxonil e o composto B1) do material industrial a ser tratado, em que

a referida composição é aplicada ao referido material por um meio seleccionado do grupo que consiste em: pulverização, atomização, polvilhação, dispersão, derramamento, escovagem, submersão, encharcamento, impregnação e tratamento em sistemas fechados pressurizados ou de vácuo.

A invenção também proporciona um método de acordo com a reivindicação 4 ou a reivindicação 5.

Ainda noutra realização, a invenção refere-se à utilização de uma composição antimicrobiana compreendendo A) fludioxonil e o composto B1) para controlar o crescimento microbiano sobre ou no interior de material industrial, em que o material industrial é seleccionado do grupo que consiste em: couro e madeira.

A invenção também proporciona a utilização de acordo com a reivindicação 6.

Noutra realização, a invenção refere-se a um material industrial que pode ser obtido por um método tal como descrito acima, em que o referido material é seleccionado do grupo que consiste em: couro e madeira.

Ainda noutra realização, a invenção refere-se a um material industrial obtido por um método tal como descrito acima, em que o referido material é seleccionado do grupo que consiste em: couro e madeira.

Ainda noutra realização, a invenção refere-se a um material industrial tratado com uma composição tal como descrita acima, em que o referido material é seleccionado do grupo que consiste em: couro e madeira.

Também se descreve um método para a preservação de madeira que compreende o tratamento da madeira com uma quantidade com acção antimicrobiana eficaz de uma composição antimicrobiana consistindo essencialmente em A) fludioxonil e um veículo.

Descreve-se ainda um método para a preservação da madeira que compreende o tratamento da madeira com uma quantidade com acção antimicrobiana eficaz de uma composição antimicrobiana consistindo essencialmente em A) fludioxonil e um veículo, em que a referida composição é aplicada no referido material através de um método seleccionado do grupo que consiste em: pulverização, atomização, polvilhação, dispersão, derramamento, escovagem, submersão, encharcamento, impregnação e tratamento em sistemas fechados pressurizados ou de vácuo.

São particularmente adequadas composições de A) fludioxonil e propiconazole para utilização na protecção da madeira ou de produtos de madeira.

Por exemplo, para proteger um local tal como madeira do decaimento pode ser tratado com a mistura em composições de acordo com a presente invenção. Tal trata-

mento é aplicado por vários procedimentos diferentes tais como, por exemplo, através do tratamento da madeira em sistemas fechados de pressão ou vácuo, em sistemas térmicos ou de submersão e semelhantes, ou através de uma grande variedade de tratamentos de superfície, por exemplo, através do escovamento, da submersão, da pulverização ou da impregnação da madeira com uma formulação contendo agentes A) e B) conservantes da madeira.

Aqueles peritos na técnica reconhecerão que misturas ou combinações do composto activo A) com os compostos activos B) da presente invenção podem ser adicionados ao local sequencialmente, simultaneamente, ou podem ser combinados antes de serem adicionados ao local. As aplicações sequenciais incluem as denominadas aplicações segmentadas em que os compostos activos são aplicados até alguns dias de intervalo entre um e o outro.

As formulações e composições acima mencionadas podem ser preparadas de um modo conhecido por si, por exemplo através da mistura de compostos activos com um veículo adequado como por exemplo pelo menos um solvente ou diluente, emulsionantes, dispersantes e/ou aglutinantes ou fixantes, repelentes de água, opcionalmente secantes, agentes anticongelantes, anti-espumantes e estabilizantes ao UV, e opcionalmente corantes e pigmentos assim como outros auxiliares de processamento.

Solventes e diluentes adequados são solventes organoquímicos ou misturas de solventes e/ou um solvente orgânico polar ou mistura de solventes e/ou um solvente oleoso ou organoquímico de tipo oleoso ou uma mistura de solventes e/ou água, se apropriado em conjunto com uma composição emulsionante e/ou molhante. Solventes convencionais oleosos insolúveis em água ou solventes do tipo oleoso de baixa volatilidade que são preferentemente utilizados são óleos vegetais, óleos vegetais metilados, óleos minerais/misturas contendo óleos minerais particulares ou as suas fracções aromáticas. Podem ser mencionados como sendo preferidos "white spirit", petróleo ou alquilbenzenos, e adicionalmente óleo de engrenagens e monocloronaftaleno. As gamas de pontos de ebulição destes solventes (misturas) de baixa volatilidade cobrem uma gama de aproximadamente 170°C até não mais de 350°C.

Os solventes oleosos ou do tipo oleoso acima descritos de baixa volatilidade podem ser parcialmente substituídos por solventes organoquímicos mais voláteis.

Para preparar um conservante da madeira, alguns dos solventes ou misturas de solventes acima descritos são preferentemente substituídos por um solvente ou uma mistura de solventes organoquímicos. Os solventes que são preferentemente utilizados são aqueles contendo grupos hidroxilo, grupos éster, grupos éter ou misturas destas funções. Exemplos que podem ser mencionados são ésteres ou éteres de

glicol. De acordo com esta invenção, os aglutinantes devem ser entendidos como sendo resinas sintéticas, óleos de secagem aglutinantes, por exemplo baseados em resinas acrílicas, resinas vinílicas, resinas de poliéster, resinas de poliuretano, resinas alquídicas, resinas polifenólicas, resinas de hidrocarbonetos ou resinas de silicone que podem ser diluídas com água ou são solúveis, dispersáveis ou emulsionáveis em solventes organoquímicos. O aglutinante utilizado pode ser utilizado como uma solução, emulsão ou dispersão. São preferentemente utilizadas misturas de resinas alquídicas e óleo vegetal de secagem. São particularmente preferidas resinas alquídicas com um teor em óleo entre 45 e 70%.

Todos ou alguns dos aglutinantes acima mencionados podem ser substituídos por um fixante (mistura) ou um plastificante (mistura). Estes aditivos pretendem evitar a volatilização do composto activo assim como a cristalização ou a precipitação. Preferentemente substituem 0,01 a 30% dos aglutinantes (com base em 100% do aglutinante utilizado).

Os plastificantes são das classes químicas dos ésteres ftálicos tais como dibutil, dioctil ou benzil butil ftalato, ésteres fosfóricos tais como fosfato de tributilo, ésteres adípicos tais como adipato de di-(2-etil-hexilo), estearatos tais como estearato de butilo e estearato de amilo, oleatos tais como oleato de butilo, éteres de

glicerol ou éteres de glicol de elevado peso molecular, ésteres de glicol assim como ésteres p-toluenossulfónicos.

Os fixantes são baseados, do ponto de vista químico, em éteres alquílicos de polivinilo, tais como, por exemplo éter metílico de polivinilo, ou cetonas tais como benzofenona ou etilenobenzofenona.

O solvente ou diluente preferido é água, se apropriado numa mistura com um ou mais dos solventes ou diluentes, emulsionantes ou dispersantes acima mencionados.

EXEMPLOS DE FORMULAÇÃO

Nos exemplos que se seguem (% = percentagem em peso). Os exemplos pretendem ilustrar e não limitar a invenção, sendo entendidos "composto(s) activo(s)" como significando A) fludioxonil ou uma mistura de A) fludioxonil com o pelo menos um composto activo B) numa razão de mistura A) : B) de desde 5:1 a 1:5.

Exemplo F1: Concentrados emulsificáveis	a)	b)	c)
Composto(s) Activo(s)	25%	40%	50%
dodecilbenzenossulfonato de cálcio	5%	8%	6%
éter polietilenoglicólico de óleo de rícino	5%	-	-
éter polietilenoglicólico de tributilfenol	-	12%	4%
Ciclo-hexanona	-	15%	20%
mistura de xileno	65%	25%	20%

Emulsões de qualquer concentração desejada podem ser preparadas a partir deste concentrado por diluição com água, e podem ser utilizadas em aplicações de protecção de materiais.

Exemplo F2: Pós	a)	b)
Composto(s) Activo(s)	5%	8%
Talco	95%	-
Caulino	-	92%

Pós prontos a utilizar são obtidos através da mistura dos ingredientes activos com o veículo e a moagem da mistura num moinho adequado.

Exemplo F3: Pós dispersíveis em água	a)	b)	c)
Composto(s) Activo(s)	25%	50%	75%
Lenhossulfonato de sódio	5%	5%	-
Laurilsulfato de sódio	3%	-	5%
Di-isobutilnaftalenossulfonato de sódio	-	6%	10%
Éter polietilenoglicólico de octilfenol	-	2%	-
ácido silícico altamente disperso	5%	10%	10%
Caulino	62%	27%	-

O ingrediente activo é completamente misturado com os aditivos e a mistura é completamente moída num moinho adequado formando pós dispersíveis em água que podem ser diluídos com água para originar suspensões de qualquer concentração desejada.

Exemplo F4: Suspensões/emulsões	a)
Composto(s) Activo(s)	22,5%
nonilfenol sulfatado (condensado de polioxietileno)	0,1%
Tristirilfenol fosfatado (condensado de polioxietileno)	4%
lenhossulfonato de sódio (condensado de polioxietileno)	2%
NaOH (50%)	0,1%
Agente anti-espumante de silicone	0,1%
Glicerina	20%
Goma de xantano	0,2%
Água	51%

Esta formulação é adequada para misturas de ingredientes activos sólidos e líquidos. O(s) ingrediente(s) activo(s) sólido(s) são misturados completamente com uma porção dos emulsionantes e água e a mistura é moída completamente num moinho adequado. Outra porção dos emulsionantes e água é misturada com o(s) ingrediente(s) activo(s) líquido(s). As duas misturas são combinadas em conjunto com quaisquer outros ingredientes inertes (tais como espessantes, etc.) que se pretendam utilizar na formulação

Deve entender-se que alterações e variações podem ser realizadas sem se afastar do espírito e âmbito da invenção tal como definida pelas reivindicações anexas.

Lisboa, 9 de Dezembro de 2009

REIVINDICAÇÕES

1. Uma composição antimicrobiana que compreende A) fludioxonil e B) propiconazole.

2. Uma composição antimicrobiana de acordo com a reivindicação 1, em que os compostos activos A) e B) estão presentes numa razão A) : B) em peso de 5:1 a 1:5.

3. Uma composição antimicrobiana de acordo com a reivindicação 1 ou 2, que compreende ainda um insecticida C) seleccionado do grupo que consiste em imidaclopride, tiametoxame e fipronil.

4. Um método para o controlo do crescimento microbiano sobre ou no interior de um material industrial seleccionado do grupo que consiste em couro e madeira, que compreende a aplicação de uma quantidade com acção antimicrobiana eficaz da composição antimicrobiana de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3 ao material industrial a ser tratado.

5. O método de acordo com a reivindicação 4, em que a referida composição é aplicada ao referido material por um método seleccionado do grupo que consiste em: pulverização, atomização, polvilhação, dispersão, derramamento, escovagem, submersão, encharcamento, impregnação e tratamento em sistemas fechados pressurizados ou de vácuo.

6. A utilização de uma composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3 para controlar o crescimento microbiano sobre ou no interior de um material industrial seleccionado do grupo que consiste em couro e madeira.

7. Couro ou madeira obtida através de um método da reivindicação 4 ou 5.

Lisboa, 9 de Dezembro de 2009

REFERÊNCIAS CITADAS NA DESCRIÇÃO

Esta lista de referências citadas pelo requerente é apenas para conveniência do leitor. A mesma não faz parte do documento da patente Europeia. Ainda que tenha sido tomado o devido cuidado ao compilar as referências, podem não estar excluídos erros ou omissões e o IEP declina quaisquer responsabilidades a esse respeito.

Documentos de patentes citadas na Descrição

- | | |
|----------------|-------------------|
| • US 4705800 A | • WO 03090538 A |
| • US 5250556 A | • EP 1025967 A |
| • US 5250557 A | • JP 2003160402 A |
| • EP 0893247 A | • JP 2002326207 A |