

(11) *Número de Publicação:* PT 91844 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
A01N055/08 A

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) *Data de depósito:* 1989.09.28

(30) *Prioridade:* 1988.09.28 NZ 226377

(43) *Data de publicação do pedido:*
1990.03.30

(45) *Data e BPI da concessão:*
01/96 1996.02.01

(73) *Titular(es):*

NIGEL PAUL MAYNARD
35 RENOIR STREET WEST HARBOUR, AUCKLAND
NZ

(72) *Inventor(es):*

(74) *Mandatário(s):*

JOÃO DE ARANTES E OLIVEIRA
RUA DO PATROCÍNIO 94 1350 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM COMPOSTO, COMPOSIÇÃO OU FORMULAÇÃO COM
PROPRIEDADES BIOCIDAS OU CONSERVANTES

(57) *Resumo:*

[Fig.]

91844



Descrição referente à patente de invenção de NIGEL PAUL MAYNARD, neozelandês, director comercial, residente em 35 Renoir Street, West Harbour, Auckland, Nova Zelândia, para "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM COMPOSTO, COMPOSIÇÃO OU FORMULAÇÃO COM PROPRIEDADES BIOCIDAS OU CONSERVANTES".

DESCRIÇÃO

A presente invenção refere-se a um composto, a uma composição ou a uma formulação e/ou a um processo para a preparação de um composto ou de uma formulação, possuindo propriedades biocidas contra diversos organismos microbiológicos ou macrobiológicos, ou ambos, por exemplo contra diversos fungos, insectos e moluscos, e os quais são particularmente adequados para utilização, não necessariamente exclusiva, na conservação de madeira.

Em consequência constitui um objectivo da presente invenção proporcionar um composto, uma composição ou uma formulação biocida e/ou conservante e/ou um processo para a preparação de um composto, de uma composição ou de uma formulação biocida e/ou conservante, os quais constituem para o público pelo menos uma opção útil.

Em consequência, segundo um dos seus aspectos a presente invenção consiste num processo para a preparação de um composto ou de uma formulação possuindo propriedades

biocidas ou conservantes, ou ambas, caracterizando-se esse processo pelos passos seguintes:

fazer reagir um agente complexante orgânico com um borato ou com ácido bórico para proporcionar um ião complexo orgânico de borato.

De preferência esse processo engloba ainda o passo de reacção do referido ião complexo com uma espécie catiónica adequada.

Preferencialmente o referido agente complexante orgânico é constituído por um álcool inorgânico.

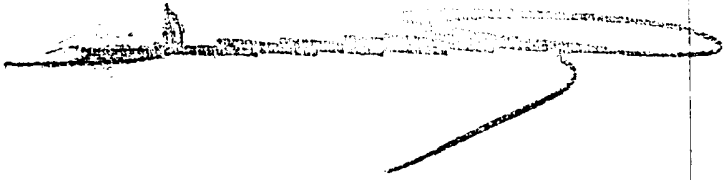
De preferência o referido agente complexante orgânico é seleccionado entre o grupo constituído por 1,2-dióis, 1,3-dióis, 1,3,5-trióis e compostos do tipo macrólide de poli-hidroxi.

Mais preferivelmente o referido agente complexante orgânico é seleccionado entre o grupo constituído por naftaleno-dióis, fenil-glicóis, éteres glicerólicos, compostos de di-hidroxi-fenilo, compostos de di-hidroxi-antraceno, metilol-fenóis, metilol-naftóis, metilol-antróis, e monoésteres alifáticos 1,2 dióis, alifáticos 1,3 dióis e trióis.

De preferência a referida espécie catiónica é seleccionada entre o grupo constituído por iões de cobre, zinco, hidrogénio, bário, sódio, potássio, magnésio, cálcio, ferro, manganês, cobalto e níquel, e entre espécies orgânicas catiónicas adequadas incluindo alquilo(C₉-C₆)-dimetil-aminas, dialquil(C₇-C₁₄)-metil-aminas, dialquil(C₉-C₁₆)-dimetil-benzil-amónio, dialquil(C₇-C₁₄)-dimetil-amónio e compostos de triazol substituídos, por exemplo, 1-[[2-(2,4-dicloro-fenil)-1,3-dioxolan-2-il]-metil]-1N-1,2,4-triazol.

De acordo com um aspecto adicional a presente invenção consiste num composto, composição ou formulação possuindo propriedades biocidas ou conservantes, ou ambas, incorporando o produto do processo referido em qualquer dos parágrafos anteriores.

Ainda segundo outro aspecto, a presente invenção consiste num composto, composição ou formulação possuindo propriedades biocidas ou conservantes, ou ambas, incorporando um ião complexo de borato.



De preferência o referido composto, composição ou formulação contém também uma espécie catiônica biocidamente activa.

Para os especialistas na matéria a quem se dirige a presente invenção são possíveis muitas variações na construção e versões e aplicações amplamente diferentes da presente invenção, sem que haja afastamento do âmbito da presente invenção conforme definida pelas reivindicações anexas. A exposição e a descrição agora apresentadas são simplesmente ilustrativas e não pretendem impor qualquer imitação.

Tomando como referência exemplos específicos far-se-á seguidamente a descrição de formas preferenciais da presente invenção.

A título de exemplo, dissolveu-se uma parte de 2-cloro-4(1,2,3,3-tetra-metil-butil)-6-metilil-fenol em três partes de querosene, misturou-se com igual quantidade de uma solução aquosa contendo borax a 3% e agitou-se durante um curto período de tempo (1 a 2 minutos). Depois de cessar a agitação as fases aquosa e orgânica separam-se. Pode fazer-se a análise de pesquisa de boro na camada orgânica antes da utilização, por exemplo, como fungicida/insecticida num solvente orgânico, para conservação de madeira. A camada aquosa pode ser completada com mais borax antes de nova utilização.

Ainda se pode reagir novamente a camada orgânica para proporcionar compostos biocidamente mais eficazes por exemplo, conforme descrito a seguir.

Separa-se a camada orgânica da camada aquosa original, mistura-se esta camada orgânica com uma solução aquosa contendo 3% de um sal de cobre, por exemplo, sulfato de cobre e agita-se durante um curto período de tempo (1 a 2 minutos). A transferência do catião de cobre para a fase orgânica pode ser verificada por observação do escurecimento da cor da fase orgânica.

Depois de cessar a agitação as fases aquosa e orgânica separam-se. Pode analisar-se a existência de cobre e do boro na camada orgânica antes da utilização como biocida.

Conforme o grau hidrofóbico dos dióis

e dos trióis ou dos compostos de poli-hidroxi utilizados ou dos complexos formados, é possível escolher um solvente ou uma mistura de diversos solventes. Os exemplos desses solventes englobam misturas alcoólicas aquosas, querosene, solventes clorados (incluindo os "freons"), estêres aromáticos, estêres fosfato ou álcoois (possuindo entre 4 e 17 átomos de carbono por molécula).

Pode conseguir-se uma elevada capacidade à temperatura ambiente, ou seja, eventualmente até cerca de 20% de ácido bórico.

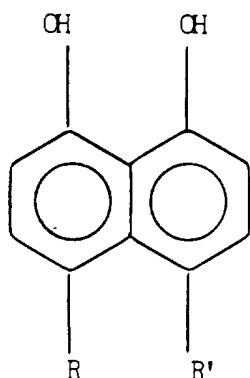
Verificou-se que alguns álcoois, por exemplo 1-octanol, quando utilizados como em co-solvente possuem um efeito sinérgico na preparação dos complexos.

Deste modo é possível utilizar ácido bórico e boratos para a preparação de sais complexos estáveis em maior ou menor grau, com álcoois orgânicos. Preferencialmente os álcoois são 1,2-ou 1,3-dióis ou 1,3,5-trióis, mas também se pode incorporar compostos do tipo macrólidos de poli-hidroxi.

Os agentes complexantes possíveis englobam:

1, naftaleno-dióis
por exemplo:

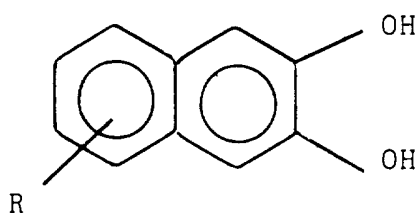
a)



FÓRMULA I
em que

R, R' são seleccionados independentemente entre o grupo constituído por hidrogénio, halogénio e radicais alifáticos possuindo entre 1 a 8 átomos de carbono

b)



FÓRMULA II

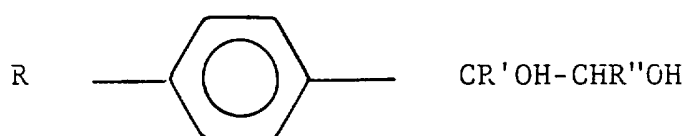
em que

R possui as significações anteriormente definidas;

2. fenil-glicóis

por exemplo:

a)



FÓRMULA III

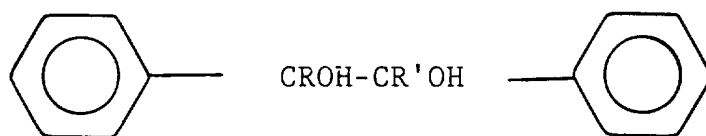
em que

R é seleccionado entre o grupo constituído por hidrogénio, halogénio e radicais alifáticos possuindo entre 1 e 15 átomos de carbono; e

R' é seleccionado entre o grupo constituído por hidrogénio e radicais alifáticos possuindo entre 1 e 8 átomos de carbono e

R'' é seleccionado entre o grupo constituído por hidrogénio e radicais alifáticos possuindo entre 1 e 8 átomos de carbono e substituintes fenilo;

b)



FÓRMULA IV

em que

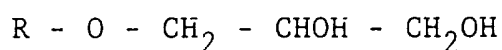
R é seleccionado entre o grupo constituído por

hidrogénio e radicais alifáticos possuindo entre 1 e 8 átomos de carbono e

R' é seleccionado entre o grupo constituído por hidrogénio e radicais alifáticos possuindo entre 1 e 8 átomos de carbono.

3. Eteres de glicerol
por exemplo:

a)

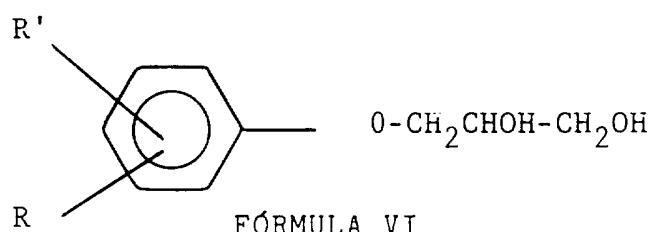


FÓRMULA V

em que

R é seleccionado entre o grupo constituído por radicais alifáticos saturados ou insaturados possuindo entre 1 e 15 átomos de carbono;

b)

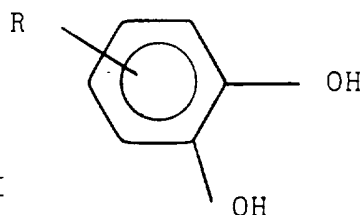


FÓRMULA VI

em que

R, R' são seleccionados independentemente entre o grupo constituído por hidrogénio, halogéneo, radicais alifáticos possuindo entre 1 e 10 átomos de carbono e radicais alifáticos substituídos por halogéneo possuindo entre 1 e 10 átomos de carbono.

4. Compostos de di-hidróxi-fenilo
por Exemplo



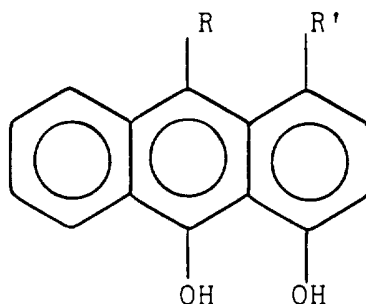
FÓRMULA VII

em que

R representa um radical alifático possuindo entre 1 e 15 átomos de carbono ou representa fenilo ou ciclo-hexilo.

5. Compostos de di-hidroxi-antraceno

Por exemplo:



FÓRMULA VIII

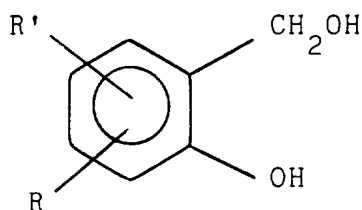
em que

R, T' são seleccionados independentemente entre o grupo constituído por hidrogénio, halogéneo e radicais alifáticos possuindo entre 1 e 8 átomos de carbono.

6. Metilol-fenóis, metilol naftóis, metilol antróis.

por exemplo:

a)

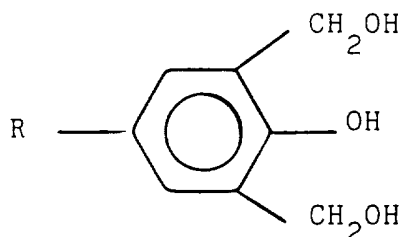


FÓRMULA IX

em que

R, R' são seleccionados independentemente entre o grupo constituído por hidrogénio, halogéneo, ciclo-pentilo, ciclo-hexilo, fenilo e radicais alifáticos possuindo entre 1 e 15 átomos de carbono.

b)

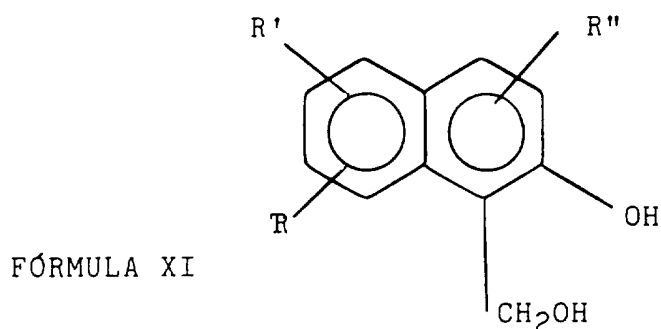


FÓRMULA X

em que

R é seleccionado entre o grupo constituído por radicais alifáticos possuindo entre 1 e 15 átomos de carbono, substituintes fenilo e ciclo-hexilo.

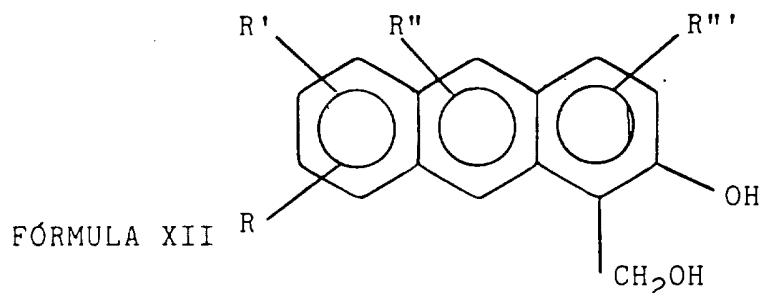
c)



em que

R, R', R'' são seleccionados independentemente entre o grupo constituído por hidrogénio e radicais alifáticos possuindo entre 1 e 8 átomos de carbono;

d)

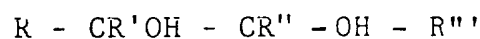


em que

R, R', R'', R''' são seleccionados independentemente entre o grupo constituído por hidrogénio, halógeno e radicais alifáticos possuindo entre 1 e 8 átomos de carbono.

7. 1,2-dióis alifáticos

por exemplo:



FÓRMULA XIII

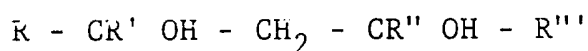
em que

R, R', R'', R''' são seleccionados independentemente entre o grupo constituído por radicais alifáticos



possuindo entre 1 a 8 átomos de carbono, substituindo
tes ciclo-hexilo e ciclo-pentilo.

8. 1,3-dióis alifáticos
por exemplo:

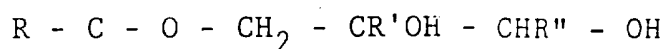


FÓRMULA XIV

em que

R, R', R'', R''' são seleccionados independentemente
entre radicais alifáticos, possuindo entre 1 e 8
átomos de carbono.

9. Mono-esteres de triol
por exemplo:



FÓRMULA XV

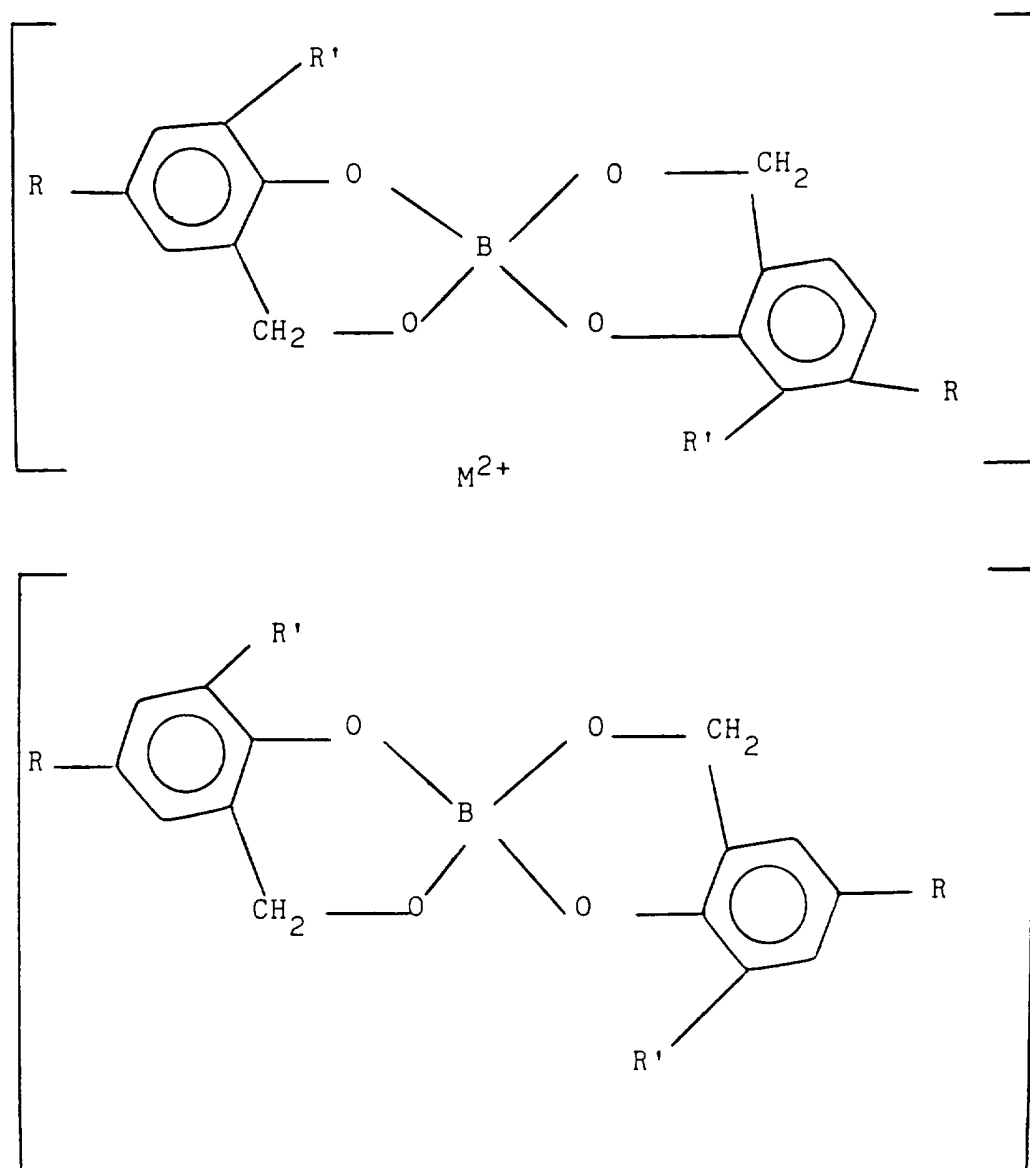
em que

R, R', R'' são seleccionados independentemente entre
radicais alifáticos possuindo entre 1 e 15 átomos
de carbono.

A espécie catiónica preferida biocidamente activa é, por exemplo o cobre ou o zinco, mas também se pode utilizar outros catiões tais como hidrogénio, bário, sódio, potássio, magnésio, cálcio, ferro, manganês, cobalto ou níquel. Também se pode utilizar outras espécies adequadas inorgânicas ou orgânicas. A espécie referida pode ser introduzida por agitação do solvente que contém o complexo orgânico de metal alcalino e de sal de boro, para proporcionar a mistura com uma solução aquosa de, por exemplo, um sal de cobre tal como o sulfato de cobre, de tal modo que o metal alcalino, por exemplo sódio do complexo orgânico, seja substituído por iões de cobre.

No caso de o ião metálico poder ser carac

terizado na forma M^{2+} , então o complexo poderá ser

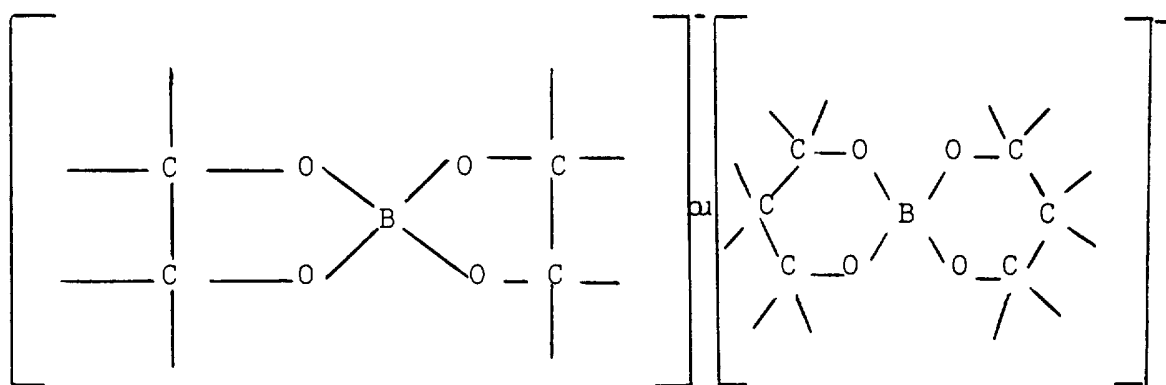


FÓRMULA XVI

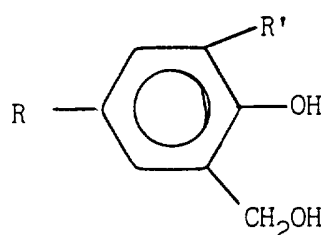
em que

R, R' são seleccionados independentemente entre o grupo constituído por hidrogénio, halogéneo, ciclo-pentilo, ciclo-hexilo, e substituintes fenilo e radicais alifáticos possuindo entre 1 e 15 átomos de carbono.

O boro completa o octeto de electrões no seu grupo exterior formando complexos aniónicos tais como:



A maioria dos complexos descritos possui muito fraca solubilidade em água e por isso, uma vez distribuídos sobre um substrato de madeira por exemplo, deverão apresentar uma resistência considerável à remoção. Um exemplo dos que possuem fraca solubilidade é constituído por um complexo formado utilizando o diol seguinte:



FÓRMULA XVII

em que

R representa um radical alifático possuindo entre 4 e 15 átomos de carbono.

R' representa halogéneo ou um radical alifático possuindo entre 1 e 15 átomos de carbono.

Os sais de boro de ião complexo orgânicos, proporcionados pela presente invenção podem ser utilizados por exemplo, para o tratamento de madeira pelos processos vulgarmente conhecidos, utilizando o tratamento sob pressão reduzida no vácuo ou variações desse processo ou por difusão sobre a madeira.



Para outra utilização pode misturar-se o sal de boro de ião complexo orgânico com resinas numa solução ou emulsão para proporcionar a conversão da pintura ou para proporcionar propriedades anti-incrustação em pinturas marítimas ou em revestimentos superficiais, por exemplo, de navios.

Como tinta anti-incrustação marinha haverá fraca ou nenhuma contaminação na medida em que o cobre e o boro não afectam gravemente a água do mar.

Os sais de boro de ião complexo orgânico podem ser utilizados em aplicações agrícolas para eliminar fungos, insectos, moluscos e outros organismos, que possam provocar diminuições dos rendimentos de produção.

Nos casos em que são preferíveis veículos aquosos por qualquer razão particular, os sais de boro de ião complexo podem ser utilizados na forma de emulsões ou de micro-emulsões as quais podem ser preferíveis por facilidade de manuseamento ou para redução de custos permitindo a utilização de um veículo solvente menos dispendioso.

A título de exemplo, refere-se que uma área comercialmente importante para a utilização dos sais de boro de ião complexo é a área da conservação de madeira.

Muitos produtos químicos utilizados na conservação de madeira nos dias de hoje são inaceitáveis por razões ambientais e há restrições que estão a ser aplicadas à sua utilização. Estes produtos químicos englobam compostos de arsénio, pentacloro-fenol e de tributyl-estanho. Os compostos químicos à base de boro ~~podem ser~~ utilizados em algumas situações como substituintes daqueles produtos químicos, mas devido à elevada solubilidade destes compostos de boro em água, são também menos adequados na medida em que são facilmente removidos da maneira, reduzindo a eficácia.

Os sais de boro de ião complexo orgânico proporcionados pela presente invenção são preferíveis uma vez que possuem reduzida solubilidade em água.

Para se ilustrar a sua utilização na conservação de madeira, fez-se a preparação de soluções de um sal de boro de ião complexo orgânico contendo cobre, as quais foram utilizadas separadamente para tratar amostras preparadas

de madeira de Pinus radiata. As amostras tratadas e as amostras de controle foram expostas a diversas espécies de fungos e foram também colocadas num celeiro em contacto com o solo contaminados por fungos. No quadro I apresentam-se os dados comparativos com outros fungicidas conservantes de madeira, verificando-se a existência de uma eficácia melhorada.

QUADRO I

Valores de limiar tóxico

Fungos	Conservante tóxico Complexo	limiar % p/p
<u>Coriolus versicolor</u>	Boro + Cobre	<0.03
<u>Coriolus versicolor</u>	Boro	0.10-0.13
<u>Coriolus versicolor</u>	TBTO	0.025-0.05
<u>Coniophora puteana</u>	Boro + Cobre	0.1 - 0.13
<u>Coniophora puteana</u>	Boro	0.1 - 0.13
<u>Coniophora puteana</u>	TBTO	0.025-0.05
<u>Gloeophyllum abietinum</u>	Cobre + Boro	<0.03
<u>Gloeophyllum abietinum</u>	Boro	0.06 - 0.1
<u>Gloeophyllum abietinum</u>	TBTO	<0.025
<u>Trametes lilacinogilva</u>	Boro + Cobre	<0.03
<u>Trametes lilacinogilva</u>	Boro	0.03-0.06
<u>Trametes lilacinogilva</u>	TBTO	<0.025

No Quadro II apresentam-se os dados sobre a eficiência média decorridos 6 meses num celeiro com fungos, o que demonstra também a eficácia dos complexos.

QUADRO II

	Retenção % p/p	Eficiência %
Cobre + Boro	0.08	94
Boro	0.08	78
TBTO	0.88	78

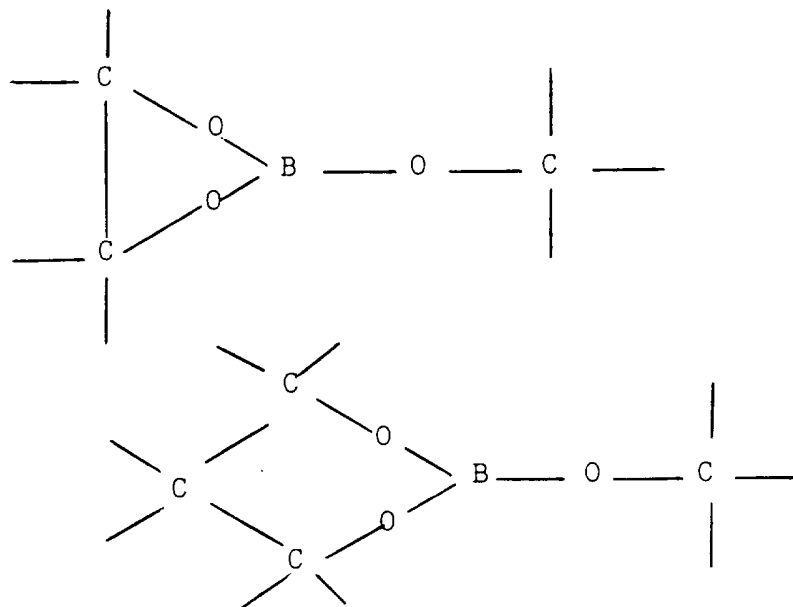
Deste modo pode verificar-se que se proporciona um método para o tratamento de madeira e/ou madeira

tratada por esse método os quais possuem vantagens particulares.

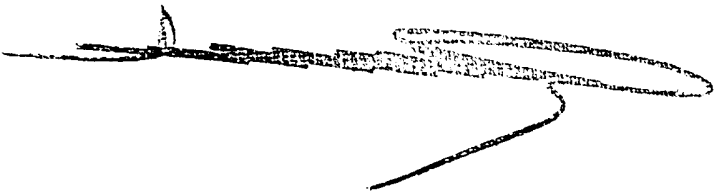
Foram efectuados ensaios para se determinar a eficácia contra moluscos. Faz-se a aplicação de soluções muito fracas, tanto em solventes orgânicos como em emulsões aquosas, a uma superfície inerte (vidro) e a superfície de plantas, tendo-se feito com que moluscos tais como caracóis e lesmas atravessassem essa superfície. Em todos os casos foi assimilado biocida suficiente para aniquilar os moluscos. Verificou-se também que para as concentrações utilizadas o biocida não era fitotóxico para as plantas.

Existem na especialidade muitos compostos químicos conhecidos que possuem propriedades biocidas. Todavia, para certas condições finais, a escolha do composto químico é limitada por factores que englobam o custo elevado, os condicionalismos ambientais ou as dificuldades de formulação das composições para se obterem as propriedades físicas pretendidas ou desejadas para uma utilização final particular.

Houve já quem propusesse esteres de boro do tipo



como conservantes de madeira. Estes compostos são não iônicos e são bastante sensíveis à hidrólise, libertando ácido bórico livre o qual é facilmente removido, reduzindo a eficácia e a utilidade em situações graves.



Os compostos de boro que apresentam uma toxicidade relativamente fraca para os seres humanos mas que possuem uma boa eficácia contra as formas de vida inferiores, são incorporados nos compostos da presente invenção, com a opção de se incorporar catiões biocidamente activos, conforme anteriormente descrito, de cobre, zinco e de outros catiões metálicos e adequados incluindo espécies orgânicas catiônicas, num sal de ião complexo orgânico, combinando desse modo os benefícios dos componentes biocidamente activos ao mesmo tempo que se evitam algumas das desvantagens associadas com formulações mais recentemente propostas.

Os compostos da presente invenção possuem potencial para utilização em diversas áreas incluindo, por exemplo, a substituição de compostos de tributil-estanho em tintas anti-incrustação ou em conservantes de madeira, sobretudo nos casos em que os compostos de estanho se estão a tornar ambientalmente inaceitáveis, e na substituição de naftenato de cobre em conservantes de madeira uma vez que a forte cor do naftenato de cobre pode constituir uma desvantagem. Admite-se que exista potencial para utilização na conservação em domínios mais vastos em que sejam necessárias propriedades insecticidas, fungicidas, moluscicidas, crustacidas e semelhantes.



R E I V I N D I C A Ç Õ E S

- 1ª -

Processo para a preparação de um composto, composição ou formulação possuindo propriedades biocidas e/ou conservantes, caracterizado por:

se fazer reagir um agente complexante orgânico com um borato ou ácido bórico para produzir um ião complexo orgânico de borato.

- 2ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por adicionalmente se fazer reagir o referido ião complexo com uma espécie catiônica adequada.

- 3ª -

Processo de acordo com as reivindicação 1 ou 2, caracterizado por o agente complexante orgânico ser um álcool orgânico.

- 4ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado por se seleccionar o agente complexante orgânico no grupo constituído por 1,2-diois, 1,3-diois, 1,3,5-triois e compostos do tipo macrolido de poli-hidroxi.

- 5ª -

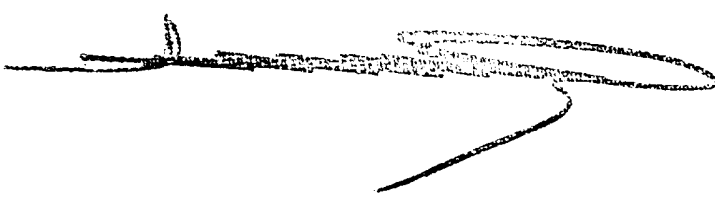
Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado por o agente complexante orgânico ser seleccionado no grupo constituído por naftaleno diois, fenil glicóis, éteres de glicerol, compostos de di-hidroxi fenil, compostos de di-hidroxi, antraceno, metilol fenóis, metilol naftóis, metilol antrois, 1,2-diois alifáticos, 1,3-diois alifáticos, e mono-ésteres de triol.

Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por a espécie catiónica ser seleccionada entre o grupo constituído por iões de cobre, zinco, hidrogénio, bário, sódio, potássio, magnésio, cálcio, ferro, manganês, cobalto, e níquel; alquil(C₉-C₁₆) dimetil amins, di-alquil(C₇-C₁₄) metil amins, alquil(C₉-C₁₆) dimetil benzil amónio, di-alquil(C₇-C₁₄) dimetil-amónio e compostos de triazol substituídos.

O requerente reivindica a prioridade do pedido neozelandês apresentado em 28 de Setembro de 1988, sob o nº. 226377.

Lisboa, 28 de Setembro de 1989.
O AGENTE OFICIAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

A handwritten signature in black ink, consisting of a series of loops and a long horizontal stroke.



R E S U M O

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM COMPOSTO, COMPOSIÇÃO OU FORMULAÇÃO COM PROPRIEDADES BIOCIDAS OU CONSERVANTES"

A invenção refere-se a um processo para a preparação de um composto. composição ou formulação possuindo propriedades biocidas e/ou conservantes, que compreende fazer-se reagir um agente complexante orgânico com um borato ou ácido bórico para produzir um ião complexo orgânico de borato.

•
•
•