



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 44 442 A1** 2004.04.01

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **102 44 442.0**

(22) Anmeldetag: **24.09.2002**

(43) Offenlegungstag: **01.04.2004**

(51) Int Cl.7: **A01N 43/66**
A01N 47/44

(71) Anmelder:
Schülke & Mayr GmbH, 22851 Norderstedt, DE

(74) Vertreter:
Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(72) Erfinder:
Beifuß, Wolfgang, 22339 Hamburg, DE; Gradtke, Ralf, 25436 Tornesch, DE; Krull, Ingo, 25499 Tangstedt, DE; Weber, Klaus, 20149 Hamburg, DE

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Emissionsarme Formaldehyd-Depot-Zubereitungen und deren Verwendung**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Konservierungsmittel mit verminderter Formaldehyd-Emission, das

a) mindestens ein Formal und

b) mindestens ein emissionsminderndes Additiv enthält, das ausgewählt ist aus Harnstoff, Harnstoffderivaten, Aminosäuren, Guanidin und Guanidinderivaten, wobei das Konservierungsmittel

(i) keine Iodpropinylverbindung und

(ii) kein Derivat der 1H-Benzimidazol-2-ylcarbaminsäure enthält,

sowie ein Verfahren zur Herstellung des Konservierungsmittels und die Verwendung des Konservierungsmittels in einem technischen Produkt.

Beschreibung

- [0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Konservierungsmittel mit verminderter Formaldehyd-Emission, dessen Herstellung und Verwendung.
- [0002] Formaldehyd-Depot-Verbindungen, beispielsweise O-Formale und N-Formale, werden als Biozide in einer Reihe von Produkten und Zubereitungen zur Reduzierung des Keimwachstums eingesetzt. Es ist eine Reihe von Dokumenten bekannt, die die Verwendung von O-Formalen und N-Formalen beschreiben.
- [0003] Die DE-42 42 082 A1 offenbart hydrolysierbare polymere Harze und Bindemittel für bewuchshindernde Anstriche. Neben hydrolysierbarem polymerem Harz kann das Bindemittelsystem auch Co-Biozide enthalten, wie Dichlorphenyldimethylharnstoff oder 2-Methylthio-4-tert.-butylamino-6-cyclopropylamino-s-triazin.
- [0004] Die US-A-4 655 815 offenbart ein synergistisches antimikrobielles Gemisch von 2-Brom-2-brommethylglutaronitril und Formaldehyd-Donator. Beispiele für Formaldehyd-Donatoren sind 2-[(Hydroxymethyl)amino]-2-methylpropanol, 2-Hydroxyethyl-2-nitro-1,3-propandiol, Gemische von 5-Hydroxymethyl-1-aza-3,7-dioxabicyclo(3.3.0)octan, 2-[(Hydroxymethyl)amino]ethanol, 1-(3-Chlorallyl)-3,5,7-triaza-1-azoniaadamantanchlorid, N-(3-Chlorallyl)heximiniumchlorid, Hexamethylentetramin(hexamin)halogenkohlenwasserstoff-Quats und Dimethyloldimethylhydantoin.
- [0005] Aus der GB-2 274 779 A ist eine mikrobizide Formulierung bekannt, die aus einer Mischung einer schwefelhaltigen aromatischen Verbindung und einer Triazinverbindung besteht, gelöst in einem Lösungsmittel. Die schwefelhaltige aromatische Verbindung kann z.B. ein Isothiazolonderivat sein, die Triazinverbindung kann 2,2',2''-(Hexahydro-1,3,5-triazin-1,3,5-triyl)triethanol (Triazintriethanol, Grotan BK) sein.
- [0006] Die EP-0 327 220 B1 beschreibt eine synergistische Kombination von ausgewähltem Formaldehyd-Donator mit Iodpropargylverbindung. Die offenbarten Zusammensetzungen umfassen als bevorzugte Iodpropargylverbindung Iodpropinylbutylcarbammat (IPBC) und als Formaldehyd-Donatoren nicht-toxische und nicht-riechende Verbindungen, die für die Verwendung in Körperpflegemitteln geeignet sind. Beispielhafte Formaldehyd-Donatoren sind Imidazolidinylharnstoff (=Germall 115 = N,N''-Methylenbis(N'-(3-hydroxymethyl)-2,5-dioxoimidazolidin-4-yl)harnstoff), Diazolidinylharnstoff (= Imidazolidinylharnstoff II = Germall II = 1-(1,3-Bis(hydroxymethyl)-2,5-dioxoimidazolidin-4-yl)-1,3-bis(hydroxymethyl)harnstoff), cis-Isomer von 1-(3-Chlorallyl)-3,5,7-triaza-1-azonia-adamantanchlorid (=Dowicil 200), 1-(3-Chlorallyl)-3,5,7-triaza-1-azonia-adamantanchlorid (=Quaternium 15 = Dowicil 100), DMDMH (=1,3-Dimethylol-5,5-dimethylhydantoin). Bei den genannten Formaldehyd-Donatoren handelt es sich jedoch um vergleichsweise teure Substanzen, deren Einsatz zur Konservierung von technischen Massenprodukten sich bereits aus preislichen Gründen verbietet.
- [0007] Die DE-41 41 953 offenbart mikrobizide Mittel, die als Wirkstoffe eine Kombination von mindestens einem Iodpropargylderivat und Benzylalkoholmono(poly)hemiformal enthalten. Darüber hinaus können der Wirkstoffkombination weitere Verbindungen zugesetzt werden, z.B. Formaldehyd oder dessen Depotstoffe oder Guanidinderivate.
- [0008] Die US-A-5,428,050 und die US-A-5,496,842 offenbaren eine wasserlösliche Konservierungsmittelmischung, die Pulver von (a) einer oder mehreren Methylolverbindungen oder deren Äquivalenten und (b) Iodpropinylalkohol, dessen Ester-, Carbamat- oder Etherderivat umfasst, in einem Gewichtsverhältnis von (a) : (b) von 100 bis 2.000 : 1. Die Patentschriften offenbaren die synergistische Kombination von (a) und (b). Auf unerwünschte Formaldehyd-Emissionen wird jedoch nicht eingegangen.
- [0009] Die DE-197 22 858 A1 betrifft Zusammensetzungen auf der Basis von Iodpropinyl- und Formaldehyd-Depot-Verbindungen und deren Verwendung als Konservierungsmittel. Beispielhafte Formaldehyd-Depot-Verbindungen sind N,N'-Methylenbis(5-methyloxazolidin), 3,3'-Methylenbis(tetrahydro-2H-1,3-oxazin) und 1-Aza-5-ethyl-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]oktan. Die Zusammensetzungen der DE-197 22 858 A1 enthalten als bevorzugte Iodpropinylverbindung Iodpropinylbutylcarbammat. Mit zunehmendem IPBC-Gehalt steigen die Formaldehyd-Emissionen an, somit nimmt auch die biozide Wirksamkeit der Zusammensetzungen in der Gasphase mit steigendem IPBC-Gehalt zu. In den Zusammensetzungen beeinflusst ein Zusatz von bestimmten Glykolen den Geruch der Zusammensetzungen positiv und reduziert die Emission von leicht flüchtigen Stoffen wie etwa Formaldehyd.
- [0010] Der Einsatz von Zusammensetzungen, die Iodpropinylverbindungen enthalten, verbietet sich also, wenn besonders geringe Formaldehyd-Emissionen gewünscht sind, oder beim Einsatz in Umgebungen, die mit Iodpropinylverbindungen nicht verträglich sind. Darüber hinaus neigen Zusammensetzungen, die Iodpropinylverbindungen enthalten, zu unerwünschten Verfärbungen.
- [0011] Das Konservierungsmittel der DE-40 26 756 A1 enthält eine Mischung aus (a) einer organischen Säure, (b) einem Monophenylglykoether und (c) einem Guanidinderivat. Als weitere optionale Biozide sind Imidazolidinylharnstoff und/oder Hydantoinderivate erwähnt.
- [0012] Die DE-199 61 621 A1 betrifft Zusammensetzungen, die mindestens ein bakterizides N-Formal, mindestens ein Fungizid und mindestens einen Stabilisator enthalten. Besonders bevorzugte Formale sind Triazintriethanol und N,N'-Methylenbis(5-methyloxazolidin).

[0013] Die 198 42 116 A1 offenbart stabile mikrobizide Zusammensetzungen, die Derivate von Methylenbisoxazolidin und 1H-Benzimidazol-2-ylcarbaminsäure umfassen. Darüber hinaus können weitere Wirkstoffe enthalten sein, beispielsweise Dimethylolharnstoff, Bis(hydroxymethyl)-5,5-dimethylhydantoin, Diazolidinylharnstoff, Natrium-hydroxymethylglycinat oder Diuron (1,1-dimethyl-3-(3,4-dichlorphenyl)harnstoff). Diese Stoffe sind jedoch vergleichsweise teuer und/oder toxisch. Carbendazim (1H-Benzimidazol-2-ylcarbaminsäuremethylester) wird aufgrund seiner toxischen Eigenschaften (cancerogen, mutagen, reproduktionstoxisch) und seiner Einstufung als Giftstoff (ab 0,1% Einsatzkonzentration) als unerwünscht angesehen, es ist jedoch wegen seiner guten mikrobiziden Wirkung schwer zu ersetzen.

[0014] Es sind außerdem verschiedene technische Produkte auf der Basis von N/O-Formal bekannt. So wird zum Beispiel das Reaktionsprodukt aus Formaldehyd oder Paraformaldehyd und Ethanolamin (Grotan BK = N,N',N''-Tris(hydroxyethyl)hexahydrotriazin) seit Jahren mit Erfolg als Konservierungsmittel im Kühlschmierstoffbereich eingesetzt. Grotan BK ist eine farblose bis schwach gelbliche Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch. Aufgrund gesetzlicher Regelungen ist eine Zubereitung mit größer oder gleich 0,1 Hexahydrotriazin kennzeichnungspflichtig geworden (Kennzeichnungspflicht ab 0,1% Hexahydrotriazin als R 43). In der Praxis ist eine Kennzeichnung derartiger Stoffe oder Zubereitungen (z.B. Kühlschmierstoffemulsionen) nicht durchführbar. Als Alternative werden deshalb Biozide gesucht, die nicht zu einer entsprechenden Kennzeichnung führen, andererseits aber vergleichbar wirksam, preiswert und aus organoleptischer Sicht akzeptabel sind. Diese Biozide sollen nicht zwangsweise viel Hexahydrotriazin enthalten, gleichzeitig aber viel Formaldehyd freisetzen können, bezogen auf das Gewicht.

[0015] Als Alternative zu Grotan BK wird unter anderem das 1 : 1-Kondensationsprodukt aus Paraformaldehyd und Isopropanolamin eingesetzt (N,N,N''-Tris(β -hydroxypropyl)hexahydrotriazin, Grotan WS). Grotan WS ist aufgrund des geringeren Formaldehydanteils etwas wirkungsschwächer als Grotan BK, ferner geruchsintensiver und deutlich teurer als Grotan BK.

[0016] Seit vielen Jahren wird ferner ein Kondensationsprodukt aus Paraformaldehyd und Isopropanolamin (Gewichtsverhältnis 3 : 2, Mar 71 bzw. Grotan OX bzw. Grotamar 71, N,N'-Methylenbis(5-methyloxazolidin) eingesetzt. Die Handelsprodukte sind wasserfreie oder wasserarme, farblose bis schwach gelbliche Flüssigkeiten mit charakteristischem stechenden Geruch nach Amin und Formaldehyd. Die biozide Wirksamkeit ist aufgrund des vergleichsweise hohen Formaldehyd-Gehaltes sehr gut. Der Geruch wird jedoch bei der Anwendung als Nachteil empfunden. Insbesondere der stechende Geruch nach Formaldehyd und die Formaldehyd-Emission werden bemängelt.

[0017] Zwar ist wie erwähnt aus der DE 197 22 858 A1 bekannt, dass bestimmte Glykole den Geruch von Zusammensetzungen, die Formaldehyd-Depot-Verbindungen enthalten, positiv beeinflussen und die Emission von leicht flüchtigen Stoffen wie Formaldehyd reduzieren kann. Durch den Zusatz von größeren Mengen geruchsmodifizierendem Additiv wird jedoch der Wirkstoffgehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht, unerwünscht verringert. Gleichzeitig treten zwangsweise Emissionen von geruchsmodifizierendem Additiv (Lösungsmittel) auf, diese Emissionen sind wiederum unerwünscht.

[0018] Auch sind Zubereitungen auf der Basis von Dimethyloldimethylhydantoin (DMDMH) oder Tetramethylolglycoluril bekannt. Abgesehen davon, dass DMDMH und Tetramethylolglycoluril vergleichsweise teuer sind, handelt es sich um Feststoffe oder wässrige Zubereitungen, die für bestimmte Anwendungsgebiete nicht geeignet sind. Beispielsweise ist es unpraktisch, wenn bei der Herstellung eines verdünnten Kühlschmierstoffs ein festes Additiv erst gelöst werden muss. Ein Wasseranteil wirkt sich außerdem häufig ungünstig auf die (Lager-)Stabilität bestimmter Wirkstoffe aus. Wässrige Zubereitungen weisen außerdem häufig eine unzureichende Kältestabilität auf. Wasser vermindert zwangsweise einen hohen Formaldehydgehalt und wirkt sich ungünstig auf die Emission flüchtiger Bestandteile aus.

[0019] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es demzufolge, eine Formaldehyd-Depot-Zubereitung als Konservierungsmittel für Kühlschmierstoffkonzentrate und Kühlschmierstoffemulsionen, technische Emulsionen oder als biozides Additiv für Produkte (z.B. Dieselmotoren) oder in Verfahren (z.B. im Off-Shore-Bereich, Bohrflüssigkeiten) zur Verfügung zu stellen. Diese Zubereitung soll

1. preiswert formuliert werden können,
2. vergleichsweise geringe Mengen Formaldehyd in die Gasphase abgeben,
3. geruchlich akzeptabel sein,
4. einen hohen Gehalt an abspaltbarem Formaldehyd aufweisen, d.h. die Zubereitung soll nicht zwangsweise einen hohen Lösungsmittelgehalt besitzen,
5. lagerstabil sein, auch über einen längeren Zeitraum,
6. mit weiteren bekannten bioziden, antimikrobiellen Wirkstoffen und funktionellen Zusatzstoffen oder Hilfsstoffen mischbar sein, ohne dass Unverträglichkeiten auftreten,
7. vielseitig formuliert werden können, d.h. als feste, halbfeste, pastöse oder flüssige Zubereitung, und
8. auf der Basis im Markt eingeführter Formaldehyd-Depot-Verbindungen formuliert werden können, so dass keine neuen Zulassungsverfahren notwendig sind.

[0020] Erfindungsgemäß wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch ein Konservierungsmittel gemäß Anspruch 1 gelöst wird, das a) mindestens ein Formal und b) mindestens ein emissionsminderndes Additiv enthält, das ausgewählt ist aus Harnstoff, Harnstoffderivaten, Aminosäuren, Guanidin und Guanidinderivaten, wobei das Konservierungsmittel (i) keine Iodpropinylverbindung und (ii) kein Derivat der 1H-Benzimidazol-2-ylcarbaminsäure enthält.

[0021] Bevorzugte Ausführungsformen sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0022] Das erfindungsgemäß eingesetzte Formal ist vorzugsweise ein Nund/oder O-Formal. Beispiele für derartige Formaldehyd-Depot-Verbindungen sind N-Formale, die ein Reaktionsprodukt bzw. Kondensationsprodukt eines ein- oder mehrwertigen, aminosubstituierten C₁- bis C₁₀-Alkyl-, -Aryl-, -Aralkylalkohols und einer Formaldehyd-liefernden Verbindung sind, und/oder O-Formale, die Reaktionsprodukte eines ein- oder mehrwertigen C₁- bis C₁₀-Alkyl-, -Aryl-, -Aralkylalkohols oder eines Glykols oder Glykoethers und einer Formaldehyd-liefernden Verbindung sind.

[0023] Beispielhafte O-Formale sind (Ethylendioxy)dimethanol, Benzylalkohol-hemiformal, Propylenglykol-hemiformal und Butyldiglykolhemiformal. Beispielhafte N-Formale sind N,N',N''-Tris(hydroxyethyl)hexahydrotriazin, N,N',N''-Tris(β-hydroxypropyl)hexahydrotriazin, N-Methylolchloracetamid, cis-Isomer von 1-(3-Chlorallyl)-3,5,7-triaza-1-azonia-adamantanchlorid, l-(3-Chlorallyl)-3,5,7-triaza-1-azonia-adamantanchlorid, 5-(Polyoxymethylen)-1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]oktan, ({[1-Methyl-2-(5-methyloxazolidin-3-yl)ethoxy]methoxy}methoxy)methanol, 4,4-Dimethyloxazolidin, 7a-Ethylidihydro-1H,3H,5H-oxazolo[3,4-c]oxazol, 2-(Hydroxymethylamino)ethanol, 1-(Hydroxymethylamino)propanol-2 und N,N'-Methylenbis(5-methyloxazolidin). Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist N,N'-Methylenbis(5-methyloxazolidin).

[0024] Beispielhafte emissionsmindernde Additive sind ausgewählt aus Glycoluril, Tetramethylolglycoluril, Dimethylhydantoin, Dimethyloldimethylhydantoin, Dimethylolharnstoff, Tetramethylolharnstoff, Imidazolidinylharnstoff und Diazolidinylharnstoff. Besonders bevorzugt als emissionsminderndes Additiv ist Harnstoff.

[0025] Eine Verbindung, die unter die Definition für ein emissionsminderndes Additiv fällt, ist per definitionem kein Formal (a) im Sinne der Beschreibung der vorliegenden Erfindung. Das emissionsmindernde Additiv kann also selbst ein Formal (eine Formaldehyd-Depot-Verbindung) sein (wie Tetramethylolharnstoff) und somit die notwendige Menge Formal (a) vermindern, was vorteilhaft ist, wenn das Formal (a) ein Hexahydrotriazin ist.

[0026] Das erfindungsgemäße Konservierungsmittel kann ferner ein oder mehrere geruchsmodifizierende Additive enthalten, wie Alkohole, Glykole und Glykoether, wobei Phenoxyethanol, Phenoxypropanole, Benzylalkohol, Phenethylalkohol, Phenylpropanole, Phenylbutanole und Phenylpentanole besonders geeignet sind, insbesondere bevorzugt ist Phenoxyethanol. Ein weiteres bevorzugtes geruchsmodifizierendes Additiv ist Majantol (Phenylpentanol).

[0027] Darüber hinaus kann das Konservierungsmittel ein oder mehrere Biozide enthalten, beispielsweise Borsäureester, Borsäuresalze, Milchsäurederivate, Isothiazolone, Pyridinderivate, Phenole und Parabene.

[0028] Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare weitere Biozide finden sich auch in der BPD (Biocidal Product Directive)-Wirkstoffliste. Die Kombination mit diesen bekannten Bioziden dient zur Erweiterung des Wirkungsspektrums und/oder zur Erzielung synergistischer Wirkungssteigerungen. Besonders bevorzugt sind Kombinationen mit Thiabendazol, 2-Mercaptopyridin-N-Oxid-Derivaten wie Pyrion-Na, Zinkpyrithion, Isothiazolonen wie N-Octylisothiazolon, 4,5-Dichlor-N-octylisothiazolon, N-Methylisothiazolon, Kathon 886, Benzisothiazolon, n-Butylbenzisothiazolon, Phenolen wie o-Phenylphenol, Parabenen, Triphen-Verbindungen wie N-Cyclohexylbenzothiophen-2-carboxamid-S,S-dioxid, Aminen wie 2-Amino-2-methylpropanol, quartären Ammoniumsalzen wie Benzalkoniumchlorid, Didecyldimethylammoniumchlorid, Vantocil IB, Aldehyden wie Glutardialdehyd und o-Phthaldialdehyd sowie Aktivsauerstoff-Verbindungen wie tert.-Butylhydroperoxid.

[0029] Das erfindungsgemäße Konservierungsmittel kann ferner (e) einen oder mehrere Zusatzstoffe enthalten, beispielsweise Lösungsmittel, Lösungsvermittler, Korrosionsinhibitoren, Alkalisierungsmittel, Farbstoffe, Parfüm, Viskositätsmodifizierungsmittel, Schauminhibitoren, Emulgatoren, und Antioxidantien, Dispergiermittel, Komplexbildner, Netzmittel, Reinigungskomponenten, Tenside, Pigmente, etherische Öle, Schmierstoffadditive, Pflegeadditive, Füllstoffe und Polymere. Bevorzugt enthält das erfindungsgemäße Konservierungsmittel jedoch kein hydrolysierbares, polymeres Harz.

[0030] Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft ein Konservierungsmittel, bei dem das Gewichtsverhältnis (a) . (b) im Bereich von 500 : 1 bis 1 : 1 liegt, vorzugsweise 200 : 1 bis 5 : 1, bevorzugter 100 : 1 bis 10 : 1 und insbesondere 50 : 1 bis 20 : 1. Geruchsmodifizierende Additive können in Mengen von 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 4 bis 8 Gew.-% enthalten sein, bezogen auf das Gesamtgewicht des Konservierungsmittels. In einer weiteren Ausführungsform kann das geruchsmodifizierende Additiv in einer Menge von 90 Gew.-% oder weniger, bevorzugt 40 Gew.-% oder weniger und besonders bevorzugt 20 Gew.-% oder weniger enthalten sein, bezogen auf das Gesamtgewicht des Konservierungsmittels.

[0031] In einer bevorzugten Ausführungsform besteht das erfindungsgemäße Konservierungsmittel aus a) Formal, b) emissionsminderndem Additiv und gegebenenfalls c) geruchsminderndem Additiv und möglicherweise einer geringen Menge Wasser (bis 10 Gew.-% Wasser, bevorzugt bis 5 Gew.-%).

[0032] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform betrifft ein Konservierungsmittel, das

- a) 90 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 92 bis 98 Gew.-%, bevorzugter 93 bis 97 Gew.-%, insbesondere etwa 95 Gew.-%, N,N'-Methylenbis(5-methyloxazolidin) und
- b) 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-%, bevorzugter 3 bis 7 Gew.-%, insbesondere etwa 5 Gew.-%, Harnstoff enthält, beispielsweise ein Konservierungsmittel, das aus diesen beiden Komponenten in den genannten Anteilen besteht.

[0033] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform betrifft ein Konservierungsmittel, das

- a) 80 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise 84 bis 96 Gew.-%, bevorzugter 86 bis 94 Gew.-%, insbesondere etwa 90 Gew.-%, N,N'-Methylenbis(5-methyloxazolidin),
- b) 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-%, bevorzugter 2 bis 7 Gew.-%, insbesondere etwa 5 Gew.-%, Harnstoff und
- c) 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-%, bevorzugter 3 bis 7 Gew.-%, insbesondere etwa 5 Gew.-%, Phenoxyethanol enthält, beispielsweise ist ein Konservierungsmittel bevorzugt, das aus diesen drei Komponenten in den genannten Anteilen besteht.

[0034] Es ist möglich, das erfindungsgemäße Konservierungsmittel dadurch zu formulieren, dass die Komponente a) mit der Komponente b) sowie gegebenenfalls weiteren Bestandteilen einfach vermischt wird. Eine bevorzugte Herstellungsvariante betrifft jedoch ein Verfahren, bei dem

- a) mindestens ein Amin und/oder Alkohol vorgelegt wird,
- b) Formaldehyd zugegeben wird,
- c) gegebenenfalls auf eine Temperatur im Bereich von 50°C bis 100 °C erhitzt wird,
- d) mindestens ein emissionsminderndes Additiv zugegeben wird, das ausgewählt ist aus Harnstoff, Harnstoffderivaten, Aminosäuren, Guanidin und Guanidinderivaten,
- e) gegebenenfalls auf eine Temperatur im Bereich von 50°C bis 100°C erhitzt wird und
- f) gegebenenfalls geruchsmodifizierendes Additiv zugegeben wird, das ausgewählt ist aus Alkoholen, Glykolen und Glykolethern.

[0035] Bevorzugt wird geruchsminderndes Additiv erst kurz vor Verwendung des Konservierungsmittels zugesetzt.

[0036] Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens

liegt die Temperatur von Schritt c) im Bereich von 60°C bis 80°C, insbesondere bei etwa 70°C, und liegt die Temperatur von Schritt e) im Bereich von 60°C bis 80°C, insbesondere bei etwa 70°C, und zusätzlich wird in Schritt e) im Vakuum Wasser abdestilliert.

[0037] Bei dieser bevorzugten Ausführungsform werden bei dem dadurch hergestellten Konservierungsmittel besonders niedrige Formaldehyd-Emissionen beobachtet.

[0038] Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung eines erfindungsgemäßen Konservierungsmittels zur Konservierung eines technischen Produkts, wie eines Kühlschmierstoffs, Treibstoffs, Lacks, einer Dispersion oder einer wasserbasierten Farbe.

[0039] Darüber hinaus betrifft die Erfindung die Verwendung von Harnstoff, Harnstoffderivaten, Aminosäuren, Guanidin oder Guanidinderivaten zur Verminderung der Formaldehyd-Emission einer Zusammensetzung, die ein Formal enthält.

[0040] Die erfindungsgemäßen Konservierungsmittel können fest, halbfest, pastös oder flüssig sein, bevorzugt sind sie flüssig. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die Konservierungsmittel wasserarm, beispielsweise enthalten sie 10 Gew.-% Wasser oder weniger, vorzugsweise 5 Gew.-% oder weniger, insbesondere 1 Gew.-% oder weniger Wasser, wobei wasserfreie Konservierungsmittel besonders bevorzugt sind.

[0041] Das erfindungsgemäße Konservierungsmittel bietet unter anderem die folgenden Vorteile:

- es kann aus handelsüblichen Komponenten preiswert formuliert werden,
- es weist einen hohen Formaldehyd-Gehalt auf, gleichzeitig sind jedoch Formaldehyd-Emissionen (Gasphase) stark vermindert,
- es kann vielseitig formuliert werden, beispielsweise im Gemisch mit weiteren Bioziden,
- es weist eine gute Lagerstabilität auf, die bei reinen flüssigen Formalen wie Grotan OX gelegentlich beobachteten geringfügigen Trübungen oder Niederschläge treten bei dem erfindungsgemäßen Konservierungsmittel nicht auf,
- durch Zusatz des emissionsmindernden Additivs kann man die sich bei bestimmten Anwendungen (z.B. als Konservierungsmittel in Kühlschmierstoffemulsionen) in geringen Mengen bildenden nicht-flüchtigen und flüchtigen Nitrosamine reduzieren,
- es tritt bei Lagerung in Kunststoffgebinden kein Neck-in-Effekt auf, woraus sich eine Kosteneinsparung

ergibt (die Kunststoffgebinde können öfter wiederverwendet werden).

[0042] Formale werden zur Verhinderung von mikrobiellen Ablagerungen auf Filtern und in Tankanlagen als Treibstoffadditiv eingesetzt, auch in modernen Spezialtreibstoffen, die eine Emulsion von Dieselmotortreibstoff in Wasser darstellen. Ein Zusatz von Harnstoff zu Formal (wie N,N'-Methylenbis(5-methyloxazolidin) reduziert nicht nur die Emission von Formaldehyd oder Formaldehyd-Depot-Verbindungen, sondern sorgt bei der Verbrennung des mit dem erfindungsgemäßen Konservierungsmittel ausgerüsteten Treibstoffs auch für eine Reduktion der NO-Emission.

[0043] Diese und weitere Vorteile ergeben sich auch aus den folgenden Beispielen.

Beispiele

Grotan OX ist N,N'-Methylenbis(5-methyloxazolidin). Protectol 140 ist Tetramethylolacetylendiharnstoff.

1. Methode zur Bestimmung von Formaldehyd in der Gasphase.

[0044] Die Bestimmung des Formaldehyd-Gehalts in der Gasphase über verschiedenen Konservierungsmitteln wurde mit Hilfe von Dräger-Röhrchen 0,2/a (Nr. 6733081) gemäß der Gebrauchsanweisung der Dräger-Sicherheitstechnik GmbH (8. Ausgabe, Mai 1999) durchgeführt. Dazu wurden ca. 100 g der zu untersuchenden Probe in ein 250 ml-Weithalsschraubdeckelglas gefüllt und mindestens 3 Stunden bei Raumtemperatur verschlossen stehen gelassen. Der Meßwert wurde nach 2 Hüben auf der Skala 0,5 bis 5 ppm, n = 10 abgelesen. Die Messungen wurden unter vergleichbaren äußeren Bedingungen durchgeführt. Obwohl die Messergebnisse keinen absolut genauen Wert in ppm Formaldehyd anzeigen, ist die Methode für eine Differenzierung der Formaldehyd-Emissionen unterschiedlicher Proben gut geeignet.

2. Methode zur Bestimmung von Formaldehyd in der flüssigen Phase

[0045] Grundlage: Der zu bestimmende Formaldehyd wird aus der Matrix mittels Wasserdampfdestillation (Wasserdampfdestillationsapparatur nach Antona) angetrieben. Das Wasserdampf/-Formaldehydgemisch wird über eine Destillierbrücke geleitet und kondensiert an einem Intensivkühler. Das Kondensat wird in einem Meßkolben aufgefangen. Von diesem Wasser/Formaldehyd-Gemisch wird ein aliquoter Anteil zur Reaktion gebracht. Der Formaldehyd kondensiert mit 2,4-Pentandion in Anwesenheit von Ammoniumsalzen zum 3,5-Diacetyl-1,4-dihydrolutedin. Das entstandene 3,5-Diacetyl-1,4-dihydrolutedin ist intensiv gelb gefärbt. Nach einer vorgeschalteten Wasserdampfdestillation ist, außer Acetaldehyd im Überschuß, keine störende Substanz bekannt.

[0046] Formaldehydreagenz: 75,0 g Ammoniumacetat p.a.

1,5 ml Eisessig p.a.

1,0 ml Acetylaceton (2,4-Pentandion) z.S. ⇒ mit vollentsalztem Wasser (VE-Wasser)

auf 500 ml (Maßkolben) auffüllen

[0047] Durchführung: Die Größe der Einwaage richtet sich nach dem zu erwartenden Formaldehydgehalt in der Probe. Bei der nachfolgenden Wasserdampfdestillation wird auf ein Volumen von 100 ml (oder 250ml) destilliert. Der Formaldehydgehalt im Destillat sollte 0,10 mg/l bis 0,2 mg/l betragen, so daß 5-20 ml des Destillats zur Reaktion gebracht werden können. Bei wasserlöslichen Proben mit höherem Formaldehydgehalt (keine direkte Destillation möglich) wird eine entsprechende Einwaage in einen 100 ml Maßkolben eingewogen und mit VE-Wasser aufgefüllt. von dieser Lösung werden 5 bis 10 ml zur Reaktion eingesetzt. Bei wasserunlöslichen Proben wird die Einwaage mit VE-Wasser in den Antona-Einsatz übergespült, oder es wird direkt in den Einsatz eingewogen.

[0048] Die zu destillierende Probe wird mit 10 ml 20%iger Schwefelsäure versetzt (je nach Aufgabenstellung ist auch eine neutrale oder alkalische Destillation möglich). Zur Überprüfung der quantitativen Destillation kann Abdestillieren des vorgesehenen Volumens zusätzlich etwa 1 ml Destillat mit 1 ml Formaldehydreagenz im Reagenzglas unter Erwärmen auf eine Formaldehydreaktion hin geprüft werden.

[0049] Vom Destillat (100 ml oder 250 ml) werden 2 bis 20 ml in einem 25 ml Maßkolben gegeben mit 5 ml Formaldehydreagenz versetzt und mit VE-Wasser auf 25 ml aufgefüllt. Der Kolben wird 30 Minuten in ein Wasserbad von 40°C gestellt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Extinktion der Lösung in 1 cm-Glasküvetten im W-Photometer bei 412 nm gegen eine Blindprobe vermessen (Blindprobe: 5 ml Formaldehydreagenz werden mit VE-Wasser auf 25 ml aufgefüllt und auch 30 Minuten auf 40°C erwärmt).

[0050] Auswertung: Die quantitative Auswertung der Formaldehydproben erfolgt gegen eine Formaldehyd-Kalibriergerade am W-Photometer.

[0051] Kalibriergerade: Die Kalibriergerade wird durch entsprechende Einwaagen und Verdünnung der 37% Formaldehydlösung erstellt, wobei die Wasserdampfdestillation nicht erforderlich ist. Die Lösungen für die Ka-

libriergerade werden in 25 ml Maßkolben gegeben, mit 5 ml Formaldehydreagenz versetzt und mit VE-Wasser aufgefüllt. Die Kolben werden 30 Minuten in ein Wasserbad von 40°C gestellt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur gegen eine Blindprobe bei 412 nm vermessen.

3. Verfahren zur Herstellung von erfindungscremäßigen Konservierungsmitteln

Methode A

[0052] Das Konservierungsmittel wurde durch einfaches Vermischen von Formal mit emissionsminderndem Additiv formuliert. Es wurde gerührt, bis eine klare Lösung entstand. Bei Bedarf wurde die Lösung filtriert. Der Geruch des Konservierungsmittels ist im Vergleich zu Grotan OX signifikant verbessert, insbesondere ist der stechende Formaldehydgeruch stark reduziert, der Geruchseindruck entspricht annähernd dem von Isopropanolamin.

Methode B

[0053] Entspricht Methode A, wobei das Vermischen jedoch unter Erwärmen erfolgte.

Methode C

[0054] 901,3 g (12 mol) 2-Hydroxypropylamin wurden vorgelegt und 592,05 g (12 mol) Paraformaldehyd (91,3%ig) unter Rühren so eingetragen, dass 70°C nicht überschritten wurden. Nach Beendigung der Zugabe wurde noch 2 Stunden lang bei 70°C weiter gerührt. Danach wurden 46,5 g Harnstoff zugegeben und Wasser (insgesamt 365 g) im Vakuum bei 70°C abdestilliert. Der Ansatz wurde filtriert, um eine farblose Flüssigkeit zu ergeben. Die Auslaufzeit eines derart hergestellten Konservierungsmittels aus einem DIN-Becher 4 mm beträgt bei 20°C 140 Sekunden (zum Vergleich Grotan OX 22 Sekunden). Die Auslaufzeit aus dem DIN-Becher 6 mm beträgt bei 20°C 13 Sekunden (Grotan OX 6 Sekunden). Der pH-Wert, als 1%ige Lösung in vollentsalztem Wasser, beträgt 10,5, der Formaldehyd-Gehalt 45,3 Gew.-%, der Isopropanolamin-Gehalt bei 76,3%, und der Wassergehalt 0,3 Gew.-%. Der Formaldehyd-Gehalt in der Gasphase liegt unter 0,5 ppm (Grotan OX 3 bis 5 ppm).

4. Bestimmung der Formaldehyd-Emissionen von Konservierungsmitteln

[0055] In der Gasphase von wie beschrieben formulierten Konservierungsmitteln wurden unter Einsatz der unter 1. beschriebenen Methode die folgenden Formaldehyd-Konzentrationen in der Gasphase gemessen (Tabelle 1):

| Nr. | Bestandteil | Gew.-% | Herstellungsverfahren (Rührbedingungen) | HCHO-Gehalt in der Gasphase | |
|-----|--|--------------|--|--------------------------------|---------|
| | | | | Nullwert | 1 Monat |
| 1 | Grotan OX | 100 | - | 3-5 | 3 |
| 2 | Grotan OX Protectol 140 | 50 50 | A | >> 5 | >> 5 |
| 3 | Grotan OX vollentsalztes Wasser | 90 10 | A | >> 5 | >> 5 |
| 4 | Grotan OX Harnstoff | 95 5 | B | 1-2 | 1-2 |
| 5 | Grotan OX Harnstoff Wasser | 90 5 5 | A | 3-5 | 3-5 |
| 6 | Grotan OX Harnstoff Phenoxyethanol | 90 5 5 | B | 1-2 | 1-2 |
| 7 | Grotan OX Harnstoff | 98 2 | A (1 Tag) | 2-3 | 3 |
| 8 | Grotan OX Harnstoff | 96 4 | A (3 Tage) | 0,5-1 | 1-2 |
| 9 | Grotan OX Harnstoff | 96 4 | B (70°C, 2h) | 0,5-1 | 1 |
| 10 | Grotan OX Harnstoff | 96 4 | C | 0 | 0 |
| 11 | Grotan OX 5,5-Dimethylhydantoin | 96 4 | A | 0,5 | |

[0056] Tabelle 1 zeigt, dass der Formaldehyd-Gehalt in der Gasphase eines wasserhaltigen Konservierungsmittels (Nr. 3) gegenüber Grotan OX (Nr. 1) deutlich erhöht ist, diese Erhöhung kann durch einen Harnstoffzusatz ausgeglichen werden (Nr. 5). In wasserfreien Formulierungen ist bereits ab einem Harnstoff-Gehalt von etwa 2 Gew.-% der Formaldehyd-Gehalt in der Gasphase signifikant und dauerhaft verringert. Da aber beim Gehalt von 4 Gew.-% Harnstoff oder mehr entweder 3 Tage bei Raumtemperatur bzw. 2 Stunden bei 70 °C gerührt werden muss, um eine vollständig homogene Mischung zu erhalten, ist es vorteilhaft, den Harnstoff bereits bei der Herstellung von Grotan OX zuzugeben, und zwar nach Beendigung der Reaktion zwischen Alkanolamin (2-Hydroxypropylamin) mit Formaldehyd, vor Abdestillieren des Wassers (Verfahren C).

Patentansprüche

1. Konservierungsmittel mit verminderter Formaldehyd-Emission, das
 - a) mindestens ein Formal und
 - b) mindestens ein emissionsminderndes Additiv enthält, das ausgewählt ist aus Harnstoff, Harnstoffderivaten, Aminosäuren, Guanidin und Guanidinderivaten, wobei das Konservierungsmittel
 - (i) keine Iodpropinylverbindung und
 - (ii) kein Derivat der 1H-Benzimidazol-2-ylcarbaminsäure enthält.
2. Konservierungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Formal ein N- und/oder O-Formal ist.

3. Konservierungsmittel nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Formal ausgewählt ist aus (Ethylendioxy)dimethanol, Benzylalkohol-hemiformal, Propylenglykol-hemiformal und Butyldiglykol-hemiformal.

4. Konservierungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Formal ausgewählt ist aus N,N',N''-Tris(hydroxyethyl)hexahydrotriazin, N,N',N''-Tris(β -hydroxypropyl)hexahydrotriazin und N,N'-Methylenbis(5-methyloxazolidin).

5. Konservierungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das emissionsmindernde Additiv ausgewählt ist aus Glycoluril, Tetramethylolglycoluril, Dimethylhydantoin, Dimethyloldimethylhydantoin, Dimethylolharnstoff, Tetramethylolharnstoff, Imidazolidinylharnstoff und Diazolidinylharnstoff.

6. Konservierungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es ferner c) mindestens ein geruchsmodifizierendes Additiv enthält, das ausgewählt ist aus Alkoholen, Glykolen und Glykolethern, insbesondere Phenoxyethanol, Phenoxypropanolen, Benzylalkohol, Phenethylalkohol, Phenylpropanolen, Phenylbutanolen und Phenylpentanolen.

7. Konservierungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es ferner d) mindestens ein Biozid enthält, das ausgewählt ist aus Borsäureestern, Borsäuresalzen, Milchsäurederivaten, Isothiazolonen, Pyridinderivaten, Phenolen und Parabenen.

8. Konservierungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es ferner e) mindestens einen Zusatzstoff enthält, der ausgewählt ist aus Lösungsmitteln, Lösungsvermittlern, Korrosionsinhibitoren, Alkalisierungsmitteln, Farbstoffen, Parfüms, Viskositätsmodifizierungsmitteln, Schauminhibitoren, Emulgatoren und Antioxidantien.

9. Konservierungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis a) : b) im Bereich von 500 : 1 bis 1 : 1 liegt, vorzugsweise 200 : 1 bis 5 : 1, bevorzugter 100 : 1 bis 10 : 1 und insbesondere 50 : 1 bis 20 : 1.

10. Konservierungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es 10 Gew.-% Wasser oder weniger enthält, vorzugsweise 5 Gew.-% oder weniger, insbesondere 1 Gew.-% oder weniger Wasser, wobei wasserfreie Konservierungsmittel besonders bevorzugt sind.

11. Konservierungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es
a) 90 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 92 bis 98 Gew.-%, bevorzugter 93 bis 97 Gew.-%, insbesondere etwa 95 Gew.-%, N,N'-Methylenbis(5-methyloxazolidin) und
b) 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-%, bevorzugter 3 bis 7 Gew.-%, insbesondere etwa 5 Gew.-%, Harnstoff enthält.

12. Konservierungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es
a) 80 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise 84 bis 96 Gew.-%, bevorzugter 86 bis 94 Gew.-%, insbesondere etwa 95 Gew.-%, N,N'-Methylenbis(5-methyloxazolidin),
b) 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-%, bevorzugter 2 bis 7 Gew.-%, insbesondere etwa 5 Gew.-%, Harnstoff und
c) 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-%, bevorzugter 3 bis 7 Gew.-%, insbesondere etwa 5 Gew.-%, Phenoxyethanol enthält.

13. Verfahren zur Herstellung eines Formal-haltigen Konservierungsmittels mit verminderter Formaldehyd-Emission, bei dem
a) mindestens ein Amin und/oder Alkohol vorgelegt wird,
b) Formaldehyd zugegeben wird,
c) gegebenenfalls auf eine Temperatur im Bereich von 50°C bis 100°C erhitzt wird,
d) mindestens ein emissionsminderndes Additiv zugegeben wird, das ausgewählt ist aus Harnstoff, Harnstoffderivaten, Aminosäuren, Guanidin und Guanidinderivaten,
e) gegebenenfalls auf eine Temperatur im Bereich von 50°C bis 100°C erhitzt wird und
f) gegebenenfalls geruchsmodifizierendes Additiv zugegeben wird, das ausgewählt ist aus Alkoholen, Glykolen und Glykolethern.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur von Schritt c) im Bereich von 60°C bis 80°C liegt, insbesondere bei etwa 70°C, und die Temperatur von Schritt e) im Bereich von 60°C bis 80°C liegt, insbesondere bei etwa 70°C, und zusätzlich in Schritt e) im Vakuum Wasser abdestilliert wird.

15. Verwendung eines Konservierungsmittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Konservierung eines technischen Produkts.

16. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das technische Produkt ein Kühlschmierstoff, Treibstoff, Lack, eine Dispersion oder eine wasserbasierte Farbe ist.

17. Verwendung von Harnstoff, Harnstoffderivaten, Aminosäuren, Guanidin oder Guanidinderivaten zur Verminderung der Formaldehyd-Emission einer Zusammensetzung, die ein Formal enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen