



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 274 510**

51 Int. Cl.:  
**A01N 25/06** (2006.01)  
**A01N 53/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05706098 .0**  
86 Fecha de presentación : **25.01.2005**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1657979**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **24.05.2006**

54 Título: **Pulverizador de aerosol resistente a la decoloración.**

30 Prioridad: **30.01.2004 US 768346**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.05.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.05.2007**

73 Titular/es: **S.C. Johnson & Son, Inc.**  
**1525 Howe Street**  
**Racine, Wisconsin 53403, US**

72 Inventor/es: **Flashinski, Stanley, J.**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 274 510 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Pulverizador de aerosol resistente a la decoloración.

5 **Fundamento de la invención**

La presente invención se refiere a pulverizadores diseñados para liberar ingredientes activos, tales como insecticidas, fragancias y limpiadores. Más particularmente, se refiere a pulverizadores de aerosoles que contienen limoneno (con propósitos de fragancia de naranja y disolvente) además de compuestos químicos adicionales para minimizar la corrosión del bote y la decoloración durante el almacenaje.

Se conocen una variedad de pulverizadores. La Patente de EE.UU. núm. 5.773.016, por ejemplo, describe pulverizadores de emulsión de aerosoles formados por agua, disolvente hidrocarburo, tensioactivo, insecticida(s) y propulsor(es) de gas de hidrocarburo. Esta patente también describe la conveniencia de añadir nitrato sódico, benzoato sódico o sus mezclas, para reducir la corrosión del bote durante el almacenaje.

La Patente de EE.UU. núm. 5.792.465 describe microemulsiones relativamente estables usadas para liberar agentes de control de insectos, además de la posibilidad de añadir mezclas de propano/isobutano como un propulsor preferido. Esta patente describe también que el limoneno (un elemento de aceite de naranja) puede añadirse también, como un disolvente.

En un trabajo independiente se ha sugerido añadir butilhidroxitolueno ("BTH") a algunas mezclas de insecticidas, ante todo por sus propiedades antioxidantes (para proteger los compuestos activos).

El documento WO-A-98/48 625 describe una composición insecticida formulada como un pulverizador que contiene limoneno, un agente emulsionante, un conservante, tal como benzoato sódico, y agua.

El documento WO-A-01/18 145 describe un pulverizador de aerosol que comprende una emulsión hecha de al menos un propulsor, un tensioactivo no iónico, un compuesto conjugado, tal como limoneno, agua y un aceite o disolvente opcional. En una realización preferida, el pulverizador contiene un insecticida, tal como un piretroide. Además, también pueden incluirse ingredientes adicionales opcionales, entre los que se citan benzoato sódico e hidroxitolueno butilado (BHT). En los ejemplos 48-50 se describen emulsiones que contienen una mezcla de piretroides y BHT, entre otros ingredientes.

El documento GB-A-1 445 813 describe una composición de pulverización acuosa presurizada que comprende un insecticida piretroide entre otros ingredientes. Un inhibidor de la corrosión, tal como benzoato sódico, puede estar presente. En el ejemplo 6 se describe una composición de pulverización que comprende piretrinas y BHT entre otros ingredientes.

El documento JP 03 044 305 describe una composición insecticida que contiene un insecticida piretroide, limoneno, hidroxistearato y BHT.

Mientras la técnica ya ha sugerido el uso de limoneno en ciertos pulverizadores, dichas formulaciones tienden a decolorar rápidamente, particularmente en presencia del agente anti-corrosión nitrato sódico. Esto puede generar un consumidor menos entusiasta para usar dicho pulverizador en la casa, incluso aunque la fragancia de naranja sea altamente conveniente.

Por lo tanto, existe una necesidad de mejorar las formulaciones de pulverizador que contienen limoneno.

50 **Breve resumen de la invención**

El contenido de la presente invención es un pulverizador de aerosol, que comprende:

- al menos 20% en peso de agua;
- al menos 1% en peso de disolvente hidrocarburo;
- al menos 0,1% en peso de tensioactivo;
- al menos 0,1% en peso de limoneno;
- al menos 0,01% en peso de butilhidroxitolueno;
- al menos 0,01% en peso de benzoato de metal alcalino; y
- al menos 0,01% en peso de un compuesto activo seleccionado del grupo que consiste en insecticidas, repelentes de insectos, reguladores del crecimiento de control de los insectos, otras fragancias, máscaras de olores y desinfectantes.

## ES 2 274 510 T3

Realizaciones preferidas del pulverizador de aerosol de la presente invención son, de forma separada o en combinación:

- 5 un pulverizador de aerosol en el que el compuesto activo se selecciona del grupo que consiste en insecticidas, repelentes de insectos y reguladores del crecimiento de control de los insectos;
- un pulverizador de aerosol, en el que el pulverizador comprende además un propulsor, preferiblemente una mezcla de isobutano y propano;
- 10 un pulverizador de aerosol, en el que el disolvente hidrocarburo tiene entre 6 y 12 átomos de carbono;
- un pulverizador de aerosol, en el que el compuesto activo comprende un piretroide sintético;
- un pulverizador de aerosol, en el que el pulverizador es una emulsión insecticida;
- 15 un pulverizador de aerosol, en el que el pulverizador es una emulsión insecticida de aerosol;
- un pulverizador de aerosol, en el que el benzoato es benzoato sódico; y/o
- 20 un pulverizador de aerosol, en el que el pulverizador no incluye nitrito sódico.

Un contenido adicional de la presente invención es un pulverizador que comprende:

- 25 al menos 20% en peso de agua;
- al menos 0,1% en peso de limoneno;
- al menos 0,01% en peso de butilhidroxitolueno;
- 30 al menos 0,01% en peso de benzoato de metal alcalino; y
- al menos 0,01% en peso de un compuesto activo seleccionado del grupo que consiste en insecticidas, repelentes de insectos, reguladores de crecimiento de control de insectos, otras fragancias, máscaras de olor y desinfectantes.

35 En un aspecto, la invención proporciona un pulverizador de aerosol que contiene al menos 20% en peso (preferiblemente aproximadamente 50% en peso) de agua, al menos 1% en peso (preferiblemente aproximadamente 10% en peso) de disolvente hidrocarburo, al menos 0,1% en peso (preferiblemente aproximadamente 1% en peso) de tensioactivo, al menos 0,1% en peso (preferiblemente aproximadamente 2% en peso) de limoneno, al menos 0,01% en peso (preferiblemente aproximadamente 0,5% en peso) de butilhidroxitolueno, al menos 0,01% en peso (preferiblemente aproximadamente 0,2% en peso) de benzoato de metal alcalino (preferiblemente benzoato sódico), y al menos 0,01% en peso (preferiblemente aproximadamente 0,4% en peso) de un compuesto activo seleccionado del grupo que consiste en materiales de control de insectos nocivos (por ejemplo, insecticidas, repelentes de insectos o reguladores de crecimiento de control de insectos), fragancias, máscaras de olor y desinfectantes. El pulverizador está preferiblemente en forma de un pulverizador de aerosol que contiene un propulsor gaseoso.

A menos que se indique lo contrario, todos los porcentajes propuestos en este documento son porcentajes en peso.

50 Los disolventes de hidrocarburo preferidos (aparte del propulsor gaseoso) tienen entre 6 y 20 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen hexano, benceno, tolueno, xileno, licores minerales, aceite mineral, nafta aromática pesada, queroseno, parafinas, isoparafinas y otros alcanos y alquenos. Un hidrocarburo preferido particularmente es el disolvente Norpar 13 de Exxon.

55 Los tensioactivos pueden elegirse de una variedad de tensioactivos catiónicos, aniónicos, anfóteros y no iónicos, conocidos por ser útiles en relación con pulverizadores de emulsión de aerosol para la liberación de compuestos activos, prefiriéndose particularmente los no iónicos y aniónicos. A este respecto, se prefiere usar una mezcla de monooleato de sorbitano y ácido esteárico polietoxilado como los tensioactivos cuando se formula un pulverizador insecticida.

60 Otros tensioactivos no iónicos adecuados, dependiendo del compuesto activo y la aplicación, incluyen polietoxilatos derivados de alcoholes alifáticos primarios y secundarios que tienen de 8 a 24 átomos de carbono en la cadena de alquilo alcohólico. Parte o todo el óxido de etileno puede sustituirse por óxido de propileno. Aún otros tensioactivos no iónicos adecuados pueden incluir polioxialquilfenoles; polialquilenésteres de los ácidos orgánicos superiores que tienen 8 o más átomos de carbono en el ácido hidrófobo y 10 o más moles de óxido de etileno como un grupo hidrófilo; polialquilaminas cuyo grupo hidrófobo proviene de una amina primaria, secundaria o terciaria y cuyo contenido en óxido de etileno es suficientemente alto para impartir tanto solubilidad en agua como características no iónicas, derivadas normalmente de ácidos grasos con 8 o más átomos de carbono; polialquilamidas que tienen

## ES 2 274 510 T3

un grupo hidrófobo derivado de una amida o un ácido o éster graso; ésteres de ácidos grasos de glicoles, y copolímeros en bloque de óxido de polialquileno.

Representativos de posibles tensioactivos aniónicos adecuados (dependiendo del compuesto activo y la aplicación) incluyen sulfonatos de alquilarilo de 6 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo; jabones de ácidos grasos de  $C_{10}$ - $C_{22}$ ; sulfatos grasos de  $C_{10}$ - $C_{22}$ ; sulfonatos de alquilo  $C_{10}$ - $C_{22}$ , que incluyen las sales de metal alcalino de los ácidos sulfónicos de alquilos superiores y parafinas lineales o sus sales; dialquilsulfosuccinatos de metal alcalino, sulfatos de alcohol etoxilado, ésteres de fosfato y tauratos.

También puede usarse una amplia variedad de tensioactivos catiónicos y anfóteros, de los tipos usados convencionalmente en pulverizadores de emulsión de aerosoles. Sin embargo, no se prefieren porque tienden a ser algo más corrosivos.

Una variedad de hidrocarburos gaseosos pueden usarse como los propulsores. Para los propósitos de esta aplicación, un "hidrocarburo" tiene solo carbono e hidrógeno. Licuan típicamente en las condiciones de presión de un bote de aerosol y forman parte del disolvente hidrocarburo. Por ejemplo, el propulsor puede ser dimetiléter, difluoroetano, propano, butano, isobutano y sus mezclas (preferiblemente una mezcla de isobutano/propano). Un propulsor preferido particularmente es A-46 de Phillips Petroleum, una mezcla de propano/isobutano al 80/20% en moles. Alternativamente, el propulsor podría ser otro tipo de gas tal como  $CO_2$ .

Donde el compuesto activo es un ingrediente de control de insectos nocivos, tal como un ingrediente eficaz frente a insectos que se arrastran o vuelan, el compuesto activo puede ser una mezcla de piretroides sintéticos tales como dos o más de tetrametrina, permetrina, cipermetrina, ciflutrina, aletrina forte, fenotrina, d-fenotrina, resmetrina, esbiotrina, aletrina, d-trans aletrina y cadetrina, y lambda-cihalotrina, piretra natural (por ejemplo piretrinas), y organofosfatos tales como clorpirifos (véase también otros insecticidas enumerados en la Patente de EE.UU. núm. 5.037.653). También pueden usarse diversos compuestos sinérgicos, tal como butóxido de piperonilo.

El agente de control de insectos puede en cambio, ser un repelente tal como citronela, aceite de hierba limonera, aceite de lavanda, aceite de canela, aceite de neem, aceite de clavo, aceite de sándalo o geraniol. De manera alternativa, el compuesto activo puede ser un regulador del crecimiento del insecto tal como hidropreno. Otro tipo de compuesto activo es un aromatizador o desodorizador/máscara. Algunos de los aceites anteriores tal como aceite de lavanda satisfacen la función tanto de repelente como de fragancia.

Todavía otro tipo de ingrediente activo es un agente desinfectante tal como ortofenilfenol. Éste también puede realizar una función de desodorización en algunos casos.

Otros ingredientes (por ejemplo, alcoholes codisolventes) también pueden incluirse, dependiendo de la aplicación prevista. Por ejemplo, una cera de muebles podría incluir una silicona para proporcionar brillo.

Cuando el pulverizador contiene un propulsor gaseoso y está presurizado en una lata, el pulverizador puede pulverizarse de la lata del aerosol en el aire (en el caso de para matar insectos voladores) o contra una superficie (en el caso de para matar un insecto que se arrastra o para limpiar). Como una alternativa, puede usarse un envase pulverizador de bomba (sin propulsor de gas) de una forma similar.

En esta última forma, la invención puede proporcionar un pulverizador que tiene al menos 20% en peso de agua, al menos 0,1% en peso de limoneno, al menos 0,01% en peso de butilhidroxitolueno, al menos 0,01% en peso de benzoato de metal alcalino, y al menos 0,01% en peso de un compuesto activo seleccionado del grupo que consiste en insecticidas, repelentes de insectos, reguladores del control de crecimiento, otras fragancias, máscaras de olor y desinfectantes.

Una ventaja de la presente invención es que los pulverizadores son esencialmente estables al color durante prolongados periodos durante el almacenaje. Esto se alcanza sin impactar de forma adversa en la eficacia de los compuestos activos convencionales o la fragancia, o aumentando significativamente el coste, o evitando el uso de un compuesto anti-corrosivo para proteger el bote.

Estas y aún otras ventajas de la presente invención serán evidentes a partir de la descripción que sigue. En esta descripción, se hace referencia a ciertas realizaciones preferidas.

### Descripción detallada de las realizaciones preferidas

#### A. Compendio

Las formas preferidas de la presente invención son pulverizadores de emulsión de aerosol con compuestos activos insecticidas. Éstas tienen típicamente agua, tensioactivos, disolvente hidrocarburo, gas propulsor y uno o más compuestos activos. De acuerdo con la presente invención, también puede añadirse BHT como un antioxidante para proteger el compuesto activo, limoneno como una fragancia deseada preferida (y disolvente adicional) y (en las formas preferidas) benzoato sódico como un inhibidor de la corrosión.

## ES 2 274 510 T3

### B. Ejemplos/Comparativa (ingredientes en porcentaje en peso)

	Compuesto químico	Fórmula A	Fórmula B	Fórmula C	Fórmula D	Fórmula E
5	Benzoato sódico	0,20	--	--	--	--
	Nitrito sódico	--	--	0,10	--	0,10
10	monooleato de sorbitano, tensioactivo	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
	Aducto ETO de ácido esteárico, 3,5 moles, tensioactivo	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66
15	Hidrocarburo Norpar 13	10,39	10,39	10,39	10,39	10,39
	Neopinamina forte/tetrametrina	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
20	Permetrina	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
	BHT	0,50	--	--	0,50	0,50
	d-limoneno	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
25	A-46 isobutano/propano	36,0	36,0	36,0	36,0	36,0
	Agua	49,8	50,5	50,4	50,0	49,9
30	Resultados de cambio de color					
	Después de 27 días	claro	claro	Matiz amarillo	Matiz amarillo	Dorado
35	Índice numérico 0-5	0	0	1	2	5

### C. Datos de la prueba

40 Con respecto a las fórmulas A-E, una ("A") tenía tanto BHT como benzoato sódico, una no tenía ninguno de los dos y tampoco nitrito sódico ("B"), una no tenía ninguna de los dos más nitrito sódico ("C"), una tenía BHT y ninguna de nitrito sódico o benzoato sódico ("D") y una tenía BHT más nitrito sódico sin benzoato sódico ("E"). Las fórmulas se almacenaron en un envase patrón para aerosoles, aunque de cristal. Se había observado decoloración mediante técnica de observación visual además de un sistema de clasificación subjetivo de 0-5, asignándose 5 a la muestra con la mayor decoloración y 0 a la muestra sin decoloración, en cada caso después de un periodo de almacenaje simulado de 45 27 días.

Mientras la Fórmula B, sin BHT e inhibidor de corrosión era clara, cuando se añadió BHT (Fórmula D), hubo decoloración incluso en ausencia de inhibidor de corrosión, que era similar en intensidad a la Fórmula C que contenía solo nitrito sódico (y no BHT o benzoato sódico). Cuando se añadieron tanto nitrito sódico y BHT (Fórmula E), la decoloración fue incluso más intensa. Sorprendentemente, cuando el benzoato sódico reemplazó al nitrito sódico, como se muestra en la Fórmula A, no hubo esencialmente decoloración apreciable de la fórmula.

55 Así, la presencia de los tres elementos (limoneno, BHT, benzoato de metal alcalino) actúan de manera sinérgica, mientras proporcionan una fragancia e inhibición de la corrosión deseadas. De manera importante, esto se alcanza sin interferencia significativa de la actividad insecticida y a un coste aceptable.

60 Una formulación alternativa diseñada para un pulverizador de bomba que no es aerosol, es como sigue (ingredientes en porcentaje en peso):

65

## ES 2 274 510 T3

	Compuesto químico	Fórmula F
	Benzoato sódico	0,20
5	Tritón X-193	3,0
	Neopinamina forte/tetrametrina	0,30
10	permetrina	0,11
	BHT	0,50
	d-limoneno	1,8
15	Agua	94,09

20 Mientras lo anterior describe un número de realizaciones preferidas de la presente invención, se apreciará que otras realizaciones están también dentro del alcance de la invención. Por ejemplo, otros benzoatos de metal alcalino serían beneficiosos en combinación con BHT. Además, la invención sería útil también con otros compuestos activos.

### Aplicabilidad industrial

25 La presente invención proporciona pulverizadores de aerosol mejorados, particularmente aquellos que liberan insecticidas, donde el pulverizador contiene limoneno y es resistente a la decoloración durante el almacenaje.

30

35

40

45

50

55

60

65

# ES 2 274 510 T3

## REIVINDICACIONES

1. Un pulverizador de aerosol que comprende:

5 al menos 20% en peso de agua;

al menos 1% en peso de disolvente hidrocarburo;

10 al menos 0,1% en peso de tensioactivo;

al menos 0,1% en peso de limoneno;

al menos 0,01% en peso de butilhidroxitolueno;

15 al menos 0,01% en peso de benzoato de metal alcalino; y

al menos 0,01% en peso de un compuesto activo seleccionado del grupo que consiste en insecticidas, repelentes de insecto, reguladores de crecimiento de control de insectos, otras fragancias, máscaras de olor y desinfectantes.

2. El pulverizador de aerosol según la reivindicación 1, en el que el compuesto activo se selecciona del grupo que consiste en insecticidas, repelentes de insectos y reguladores de crecimiento de control de insectos.

25 3. El pulverizador de aerosol según la reivindicación 1, en el que el pulverizador comprende además un propulsor.

4. El pulverizador de aerosol según la reivindicación 3, en el que el pulverizador es un pulverizador de emulsión de aerosol y el propulsor es una mezcla de isobutano y propano.

30 5. El pulverizador de aerosol según la reivindicación 1, en el que el disolvente hidrocarburo tiene entre 6 y 12 átomos de carbono.

6. El pulverizador de aerosol según la reivindicación 1, en el que el compuesto activo comprende un piretroide sintético.

35 7. El pulverizador de aerosol según la reivindicación 1, en el que el pulverizador es una emulsión insecticida.

8. El pulverizador de aerosol según la reivindicación 7, en el que el pulverizador es una emulsión insecticida de aerosol.

40 9. El pulverizador de aerosol según la reivindicación 1, en el que el benzoato es benzoato sódico.

10. El pulverizador de aerosol según la reivindicación 9, en el que el pulverizador no incluye nitrito sódico.

45 11. Un pulverizador que comprende:

al menos 20% en peso de agua;

al menos 0,1% en peso de limoneno;

50 al menos 0,01% en peso de butilhidroxitolueno;

al menos 0,01% en peso de benzoato de metal alcalino; y

55 al menos 0,01% en peso de un compuesto activo seleccionado del grupo que consiste en insecticidas, repelentes de insectos, reguladores de crecimiento de control de insectos, otras fragancias, máscaras de olor y desinfectantes.

60

65