



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1005156A3

NUMERO DE DEPOT : 08300935

Classif. Internat. : A01N B27K

Date de délivrance le : 11 Mai 1993

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 17 Aout 1988 à 10H30 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : KATAYAMA CHEMICAL, INC.
2-10-15, Higashiawaji, Higashiyodogawa-ku, OSAKA(JAPON)

représenté(e)(s) par : VAN MALDEREN Michel, OFFICE VAN MALDEREN, Avenue J.-S. Bach,
22 bte 43 - B 1080 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : COMPOSITION HYDROSOLUBLE ANTISEPTIQUE OU ANTIFONGIQUE.

INVENTEUR(S) : Sakae Katayama, 2-10-15, Higashiawaji, Higashiyodogawa-ku, Osaka (JP); Yosuke Ito, 8-9, Hanazono-cho, Ohtsu-shi, Shiga-ken (JP); Yasuhiro Nomura, 1-5-514, Akeno-cho, Takatsuki-shi, Osaka (JP)

PRIORITE(S) 26.08.87 JP JPA21242287

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 11 Mai 1993
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L.
Directeur

5

10

COMPOSITION HYDROSOLUBLE ANTISEPTIQUE OU ANTIFONGIQUE
Arrière-plan technologique de l'invention

L'invention concerne une composition hydrosoluble antiseptique ou antifongique contenant le 2-(thiocyanométhylthio)benzothiazole, comme constituant actif.

Le 2-(thiocyanométhylthio)benzothiazole (pour lequel on utilisera ci-après l'abréviation TCMTB) est un agent antiseptique ou antifongique non médical qui est bien connu et qui est pratiquement utilisé pour le traitement du bois, du cuir naturel, des semences de plantes et similaire. Du fait que le TCMTB est insoluble dans l'eau, on le présente en pratique sous forme d'une solution dans un solvant organique seul ou avec certains agents tensio-actifs. Pour son usage, la solution de TCMTB dans un solvant organique est encore diluée par un solvant organique pour obtenir la concentration souhaitée et est appliquée, par exemple, sur le bois. D'une autre manière, la solution de TCMTB dans un solvant organique auquel un tensio-actif a été ajouté peut être diluée par de l'eau, en formant ainsi une solution du type: huile dans l'eau. Une telle émulsion peut être utilisée pour de nombreux usages mais elle présente cependant certains inconvénients à savoir un manque de stabilité et de perméabilité dans la partie interne du bois ou du cuir naturel, à cause du fait que l'émulsion reste sur la partie superficielle de ceux-ci.

De nombreuses préparations de substances antiseptiques et antifongiques insolubles dans l'eau,

2

différentes du TCMTB ont été proposées; voir par exemple les publications de brevet japonaises n° Sho 44(1969)-31221 et Sho 51(1976)-50483 ainsi que les demandes de brevet japonaises non examinées no. Sho 51(1976)-9705, Sho 52(1977)-66603 et Sho 57(1982)-22003.

5 La présente invention vise à éviter les inconvénients des émulsions de TCMTB telles que mentionnées ci-dessus et vise à trouver une composition de TCMTB qui permet de former une solution aqueuse stable (et non pas une émulsion) par dilution à l'aide d'eau et qui présente une
10 perméabilité accrue vers la partie intérieure des objets que l'on souhaite traiter.

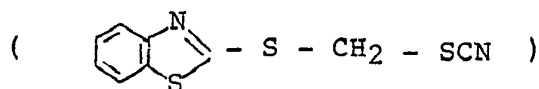
Partant de ce but, la Demanderesse a étudié les combinaisons de TCMTB avec différents tensio-actifs et différents solvants organiques et s'est aperçue que les es-
15 ters de l'acide phosphorique et du polyoxyalkylène styryl phényl éther ou les sels de métaux alcalins de celui-ci peuvent résoudre le problème précité.

Eléments caractéristiques de l'invention

La présente invention fournit une composition
20 antiseptique ou antifongique hydrosoluble qui comporte le 2-(thiocyanométhylthio)benzothiazole en une quantité de 1 à 40 % en poids de la composition, un ester de l'acide phosphorique et du polyoxyalkylène styryl phényl éther ou un sel métallique alcalin de celui-ci en une quantité de 5
25 à 40 % en poids de la composition et un solvant organique qui peut dissoudre le composé benzothiazole précité et qui est compatible avec l'eau.

Modes d'exécution préférés de l'invention

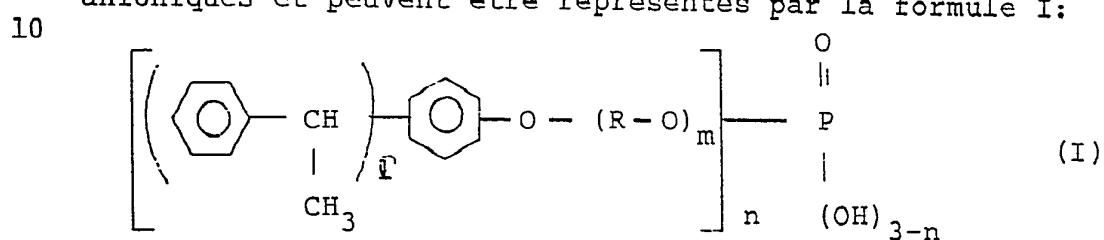
TCMTB qui est le constituant actif antiseptique
30 et antifongique de l'invention de formule



peut être employé sous forme pure; ceci n'est cependant
35 pas une condition nécessaire du fait que les utilisations prévues sont généralement non médicales. A titre d'illustration, une pureté suffisante serait de l'ordre d'environ 80 % ou plus. TCMTB présentant une telle pureté est

disponible commercialement par exemple sous la dénomination "Busan 80" (marque de la société Buckmann Lab., U.S.A.) et par conséquent peut être facilement utilisé.

Les agents tensio-actifs qui peuvent être utilisés selon l'invention sont les esters de l'acide phosphorique et du polyoxyalkylène styryl phényl éther (pour lesquels on utilisera ci-après l'abréviation STP) ou des sels métalliques alcalins de ceux-ci. On estime que ces tensio-actifs présentent à la fois des propriétés non-ioniques et anioniques et peuvent être représentés par la formule I:



dans laquelle R représente un groupe alkylène inférieur, f est un nombre entier de 1 à 3, m est un nombre entier de 5 à 50 et n est un nombre entier de 1 à 3), ainsi que les sels de métaux alcalins de ces composés.

Les sels de métal alcalin sont formés sur les groupes OH de la partie acide phosphorique et des exemples préférés sont constitués par des sels de sodium ou de potassium. De plus, les groupes OH peuvent être partiellement salifiés.

Les solvants organiques que l'on peut utiliser selon l'invention sont nécessairement ceux qui peuvent dissoudre TCMTB et qui sont compatibles avec l'eau. Des exemples de solvants organiques sont constitués par: l'acétone, le cyclohexanone, l'éther monométhylque d'éthylène glycol, l'éther monoéthylque d'éthylène glycol, l'éther monobutylque d'éthylène glycol, l'éther monométhylque de diéthylène glycol, l'éther monoéthylque de diéthylène glycol, l'éther monobutylque de diéthylène glycol, le tétrahydrofur et le diméthylformamide, la préférence étant accordée à l'éther monométhylque de diéthylène glycol, à l'éther monoéthylque de diéthylène glycol et au diméthylformamide.

Les solvants organiques prémentionnés présentent une solubilité suffisante pour le TCMTB contenant environ

20 % d'impuretés telles que son dimère.

La quantité de TCMTB dans la composition de l'invention est de l'ordre 1 à 40 % en poids, de préférence 5 à 30 % en poids et la quantité de STP est de l'ordre de 5 à 40 % en poids, de préférence 6 à 30 % en poids.

Le résidu est constitué par le solvant organique. L'utilisation de 40 % ou plus en poids de STP permet d'obtenir une composition satisfaisante mais elle n'est pas recommandable d'un point de vue économique.

La composition de l'invention peut être préparée aisément en dissolvant d'abord soit TCMTB, soit STP dans le solvant organique et ensuite en dissolvant l'autre composé; on peut également procéder d'une autre manière en dissolvant un mélange de TCMTB et de STP dans le solvant organique.

La composition résultante peut être stockée telle qu'elle et mise sur le marché. De plus, il est possible de diluer au préalable la composition avec de l'eau ou un solvant organique hydrosoluble tel que le méthanol, l'éthanol, l'éthylène glycol, le propylène glycol, le diéthylène glycol ou le dipropylène glycol, pour obtenir des produits commerciaux. Lorsqu'on procède à une dilution avec de l'eau, il est préférable de l'ajouter en une quantité de 30 parties en poids ou moins pour 100 parties en poids de composition. Egalement le solvant organique hydrosoluble est de préférence ajouté en une quantité de 50 parties ou moins en poids pour 100 parties en poids de la composition.

La composition de l'invention est généralement utilisée par dilution à l'aide d'eau pour réaliser une concentration de TCMTB de l'ordre de 0,03 à 1 %. Des solutions ainsi diluées par l'eau, lorsqu'on les observe macroscopiquement sont légèrement blanchâtres pour un très petit nombre de cas mais sont généralement des solutions du type clair dans la plupart des cas. La concentration de TCMTB telle que mentionnée est bien entendu choisie suivant le type de produit qu'elle est destinée à traiter. La solution diluée par de l'eau est à titre d'illustration utilisée sur des objets tels que le bois, le cuir naturel,

des pulpes humides et des semences de plantes.

5 D'autre part, la composition de l'invention, sans aucune dilution par de l'eau, peut être utilisée directement pour des colles de papiers muraux, des préparations contenant de l'amidon, des agents d'étanchéi-
fication pour le scellement, des huiles de traitement de métal ou similaires.

10 Les compositions de l'invention peuvent être mises en oeuvre sur les objets à traiter par des méthodes classiques telles que le trempage, le revêtement ou l'injection sous pression.

15 De plus, la composition de l'invention peut contenir un agent capable d'accroître l'effet antiseptique ou antifongique ou d'exercer un effet synergétique avec le composé de l'invention tel que par exemple le 3-iodo-2-propagylbutylcarbamate ou le méthylène bithiocyanate. De
20 tels agents antiseptiques ou antifongiques complémentaires peuvent être ajoutés en une quantité de 20 % en poids dans la composition, pour autant que la quantité totale de TCMTB et de l'autre agent constitue de 1 à 40 % en poids
de la composition. Egalement lorsque la composition est stockée dans des réservoirs en acier ou est utilisée pour tremper du bois, il est recommandable d'ajouter à celle-ci
25 un autre tensio-actif du type nonionique tel que les polymères à blocs polyoxyéthylène polyoxypropylène. De tels tensio-actifs peuvent efficacement concourir à la pré-
vention de l'apparition d'une turbidité dans les compositions par suite de la présence de poussière de fer ou de copeaux. Le tensio-actif du type nonionique peut être
30 utilisé en une quantité égale ou inférieure à la quantité de STP, pour autant que la quantité totale de STP et du tensio-actif du type nonionique constitue 5 à 40 % en poids de la composition.

Exemples

35 L'invention peut être illustrée par les exemples qui suivent. Dans ceux-ci, l'expression "parts" signifie "parts en poids".

Exemple 1

	(1) Busan 80	25 parts
	(produit par Buckmann Lab., USA et contenant 80 % de TCMTB)	
5	(2) STP*	25 "
	(3) éther monométhylrique de diéthylène glycol (STP* est	50 "

10

dans laquelle l est 2 ou 3, m est 20 et n est 1).

(1) a été dissous dans (3) auquel (2) a été
ajouté pour réaliser une solution tout en agitant.

15

Exemple 2

	(1) Busan 80	20 parts
	(2) STP	10 "
	(3) éther monométhylrique de diéthylène glycol	70 "

20

La composition contenant les constituants
précédents a été préparée de la même manière que dans
l'exemple 1.

Exemple 3

25	(1) Busan 80	40 parts
	(2) STP*	20 "
	(3) éther monométhylrique de diéthylène glycol	40 "

La composition contenant les constituants
précédents a été préparée de la même manière que dans
l'exemple 1.

30

Exemple 4

	(1) Busan 80	1,3 parts
	(2) STP*	5 "
35	(3) éther monométhylrique de diéthylène glycol	93,7 "

La composition contenant les constituants
précédents a été préparée de la même manière que dans
l'exemple 1.

Exemples 5 et 6

30 parts de diéthylène glycol ou d'eau ont été ajoutées à 100 parts de la solution de l'exemple 1 pour obtenir une préparation qui constitue respectivement les exemples 5 et 6.

5

Exemple 7

- | | |
|--|----------|
| (1) Busan 80 | 20 parts |
| (2) STP | 10 " |
| (3) polymère à blocs polyoxyéthylène
polyoxypropylène | 10 " |
| (le poids moléculaire du groupe polyoxypropylène est environ 3000 et le rapport d'oxyde d'éthylène au poids total du bloc polymère est de l'ordre de 30 %) | |
| (4) éther monométhylrique de diéthylène glycol | 42 parts |
- (1) a été dissous dans (4) et on y a dissous (2) et (3), tout en agitant.

10

15

Exemple 8

- | | |
|---|----------|
| (1) Busan 80 | 40 parts |
| (2) STP | 20 " |
| (3) polymère à blocs polyoxyéthylène
polyoxypropylène (voir exemple 7) | 10 " |
| (4) éther monométhylrique de diéthylène glycol | 30 parts |

20

25

La composition contenant les constituants précédents a été préparée de la même manière que dans l'exemple 7.

Exemple 9

80 parts de diéthylène glycol et 20 parts d'eau sont ajoutées à 100 parts de la préparation de l'exemple 7.

30

Exemple 10

- | | |
|--|------------|
| (1) Busan 80 | 10,5 parts |
| (2) 3-iodo-2-propagylbutylcarbamate
(fongicide) | 10 " |
| (3) STP | 15 " |

35

(4) éther monométhylque de diéthylène glycol 62,5 parts
Après dissolution de (2) dans (4), (1) a été
ajouté ainsi que (3) pour préparer une solution.

Exemple 11

5 (1) Busan 80 12,5 parts
(2) 3-iodo-2-propagylbutylcarbamate
(fongicide) 10 "
(3) STP 10 "
10 (4) polymère à blocs polyoxyéthylène
polyoxypropylène (voir exemple 7) 5 "
(5) éther monométhylque de diéthylène glycol 62,5 parts
La composition contenant les constituants précé-
dents a été préparée de la même manière que dans l'exemple
10.

15

Exemple 12

(1) Busan 80 12,5 parts
(2) 3-iodo-2-propagylbutylcarbamate
(fongicide) 10 "
20 (3) STP 25 "
(4) polymère à blocs polyoxyéthylène
polyoxypropylène (voir exemple 7) 10 "
(5) éther monométhylque de diéthylène glycol 42,5 parts
La composition contenant les constituants précé-
25 dents a été préparée de la même manière que dans l'exemple
10.

Exemple 13

(1) Busan 80 25 parts
30 (2) sel de sodium de STP 25 "
(3) éther monométhylque de diéthylène glycol 50 parts
La composition contenant les constituants précé-
dents a été préparée de la même manière que dans l'exemple
1.

35

Exemple comparatif 1

(1) Busan 80 25 parts
(2) éther nonylphénylique de polyoxyéthylène 10 "

(addition de 10 moles d'oxyde d'éthylène)

(3) éther alkyle de polyoxyéthylène 15 "

(addition de 50 moles d'oxyde d'éthylène,
alkyle est constitué par des alkyles mix-
tes comportant de 16 à 18 atomes de
carbone)

(4) éther monométhyllique de diéthylène
glycol 50 parts

(1) a été dissous dans (4) et on y a ajouté (2)
et (3).

Exemples comparatifs 2 à 13

Au lieu de STP de l'exemple 1, les tensio-actifs
suivants ont été utilisés pour obtenir des préparations
analogues à celle de l'exemple 1.

2. ester d'acide phosphorique et de polyoxyéthylène nonyl-
phényl éther (addition de 10 moles d'oxyde d'éthylène
- oxyde d'éthylène = EO)
3. ester d'acide phosphorique et de polyoxyéthylène lau-
ryle éther (addition de 10 moles de EO)
4. alkyl diphényl éther disulfonate de sodium (l'alkyl
contient de 14 à 18 atomes de carbone)
5. polyoxyéthylène alkylphényl éther sulfate d'ammonium
(l'alkyl contient de 14 à 18 atomes de carbone, addi-
tion de 10 moles de EO)
6. alkylphényl éther sulfate de sodium (l'alkyl contient
de 14 à 18 atomes de carbone)
8. dioctylsulfosuccinate de sodium
7. lauryl sulfate de sodium
9. polyoxyéthylène nonylphényl éther (addition de 13
moles de EO)
10. polyoxyéthylène alkylphényl éther (l'alkyl contient de
16 à 18 atomes de carbone et l'addition molaire de EO
est égale à 14)
11. polymère à blocs polyoxyéthylène polyoxypropylène (le
poids moléculaire du groupe polyoxypropylène est d'en-
viron 3000, et le rapport de EO par rapport au poids
total est de 30 %)
12. ester d'acide gras et de polyoxyéthylène (addition

13. ester d'acide gras et de polyoxyéthylène sorbitan.
(Ionet T-80C de Sanyo Chem., Ind., Ltd., Japon).

Essai 1

5 Chacune des préparations des exemples 1 à 13 et des exemples comparatifs 1 à 13 sont dilués pour obtenir une concentration de 0,1 % de TCMTB et l'apparence a été observée.

Les résultats sont les suivants:

- 10 (1) Les préparations des exemples 2 et 3 sont nettement solubilisées de telle manière qu'une légère couleur blanchâtre a été observée macroscopiquement.
- (2) Les préparations des exemples 1, 4 à 6 et 7 à 12 sont complètement et clairement solubilisées.
- 15 (3) Les préparations des exemples 1 à 13, après dilution, ne permettent pas d'observer une modification d'apparence après un stockage de un mois.
- (4) Les préparations des exemples comparatifs 1 à 13 constituent une émulsion homogène immédiatement après la
- 20 dilution mais forment un précipité après un délai de quelques jours à une semaine.

Essai 2

25 Les préparations de l'exemple 1 et de l'exemple comparatif 1 ont été diluées 100 fois avec de l'eau industrielle (concentration en TCMTB = 0,2 %) et injectées sous pression dans du sapin américain (bloc carré de 100 x 100 x 600 mm). Le bloc a été après injection coupé en des positions distantes de 100, 200 et 300 mm sous forme d'une section droite dans lesquelles le constituant actif (kg/m³) a

30 été déterminé par analyse chimique.

Les résultats sont les suivants:

	Injection kg/m ³	TCMTB kg/m ³		
		100 mm	200 mm	300 mm
Exemple 1	354	2,4	2,2	1,6
Exemple comparatif 1	271	2,3	1,6	1,1

Il apparaît clairement du tableau qui précède que la solution propre diluée par de l'eau de l'exemple 1 a pénétré beaucoup plus et plus en profondeur par rapport à la surface du bois que l'émulsion diluée par de l'eau de l'exemple comparatif 1.

La composition hydrosoluble de TCMTB selon la présente invention peut être stockée à l'état d'une solution claire pour une longue durée, avec ou sans dilution par de l'eau ou par des solvants organiques et par conséquent est nettement de qualité supérieure aux émulsions classiques de TCMTB qui laissent apparaître une rupture de l'émulsion au cours d'un stockage prolongé.

15

20

25

30

35

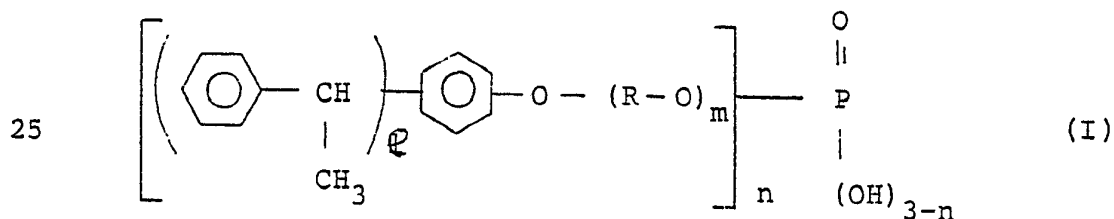
REVENDEICATIONS

1. Composition antiseptique ou antifongique hydrosoluble caractérisée en ce qu'elle comporte du 2-(thiocyanométhylthio)benzothiazole en une quantité de 1 à 40 % en poids de la composition, un ester de l'acide phosphorique et du polyoxyalkylène styryl phényl éther ou un sel de métal alcalin de celui-ci en une quantité de 5 à 40 % en poids de la composition et un solvant organique qui peut dissoudre le composé benzothiazole précité et qui est compatible avec l'eau.

2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le composé benzothiazole est présent en une quantité de 5 à 30 % en poids.

3. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que l'ester de acide phosphorique et du polyoxyalkylène styryl phényl éther ou le sel de métal alcalin de celui-ci est présent en une quantité de 6 à 30 % en poids.

4. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que l'ester de acide phosphorique et du polyoxyalkylène styryl phényl éther est un composé de formule I



dans laquelle R représente un groupe alkylène inférieur, f est un nombre entier de 1 à 3, m est un nombre entier de 5 à 50 et n est un nombre entier de 1 à 3).

5. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le solvant organique est l'éther monométhyllique de diéthylène glycolol, l'éther monoéthyllique de diéthylène glycol ou le diméthyl formamide.

6. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'elle comporte de plus un tensio-actif constitué par un polymère à blocs de polyoxéthylène polyoxypropylène.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 8800935
BO 1384

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
A	EP-A-0 057 153 (XYLOCHIMIE) * page 4, ligne 12 - page 5, ligne 17 * * page 5, ligne 29 - page 6, ligne 10 * * page 7, ligne 16 - page 8, ligne 10; revendications 1-4 * ---	1-5	A01N43/78 A01N25/02 A01N25/30 B27K3/50 B27K3/34
D,A	CENTRAL PATENTS INDEX, BASIC ABSTRACTS JOURNAL Section Ch, Week E18, 30 Juin 1982 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C, AN 35804E/18 & JP-A-57 022 003 (NISHIMOTO) 4 Février 1982 * abrégé * ---	1,5,6	
A	US-A-3 520 976 (S.J.BUCKMAN ET AL) * colonne 9, ligne 57 - ligne 65; revendications * -----	1-6	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			A01N B27K
LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 24 SEPTEMBRE 1992	Examineur FLETCHER A.S.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 8800935
BO 1384

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

24/09/92

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0057153	04-08-82	FR-A- 2498419 JP-A- 57192302	30-07-82 26-11-82
US-A-3520976	21-07-70	Aucun	