

República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 0621905-5 A2**

\*BRPI0621905A2\*

(22) Data de Depósito: 02/08/2006

(43) **Data da Publicação: 20/12/2011**  
(RPI 2137)

**(51) Int.Cl.:**

**A01N 43/78**

**A01N 25/02**

**A01N 25/04**

**A01N 25/30**

**A01P 3/00**

**A01P 1/00**

**C14C 9/02**

**A01N 47/48**

**A01N 47/18**

**A01N 47/12**

**A01N 43/80**

**A01N 43/653**

**(54) Título:** COMPOSIÇÃO BIOCIDA PARA CURTIMENTO DE COURO

**(73) Titular(es):** Laboratorios Miret, S.A.

**(72) Inventor(es):** Albert Beltran Gimeno, Amaro Izquierdo Ramis, Joan Seguer Bonaventura

**(74) Procurador(es):** Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

**(86) Pedido Internacional:** PCT EP2006064989 de 02/08/2006

**(87) Publicação Internacional:** WO 2008/014820de 07/02/2008

**(57) Resumo:** COMPOSIÇÃO BIOCIDA PARA CURTIMENTO DE COURO. A presente invenção refere-se a uma solução concentrada de TCMTB para a preparação de uma emulsão de TCMTB. A solução concentrada compreende (i) 2-(tiociano metil tio) benzotiazol, (ii) um éster de um ácido graxo  $C_{6-20}$  derivado de óleo vegetal ou uma combinação de tais ésteres de ácidos graxos  $C_{6-20}$ , (iii) um tensoativo ou combinação de tensoativos, (iv) opcionalmente ainda um biocida, e (v) opcionalmente um solvente hidrocarboneto. A solução concentrada pode ser diluída com água e a preparação diluída pode ser usada para a preservação de couro durante o processo de curtimento. As composições biocidas de acordo com a invenção também podem ser aplicadas para proteção de produtos de madeira, papel, papelão, polpa de celulose e celulose, prevenindo o crescimento de fungos sobre suas superfícies ou prevenindo a formação de lamas sobre materiais, equipa- mento e estruturas usadas em processos industriais.



PI0621905-5

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPOSIÇÃO BIOCIDA PARA CURTIMENTO DE COURO**".

Campo da Invenção

A presente invenção refere-se a uma composição biocida compreendendo 2-(tiociano metil tio) benzotiazol (a ser designado daqui por diante como TCMTB). Mais particularmente, a invenção refere-se a uma solução concentrada de TCMTB para a preparação de uma emulsão de TCMTB.

Couros na condição azul úmida são suscetíveis a ataque por microorganismos, particularmente mofos. A menos que o valor de pH ou a natureza agressiva de compostos químicos usados em fabricações de couro evitem crescimento microbiano, ambos, os couros azul úmido e pele são submetidos a ataque por uma variedade de microorganismos. Quando mofos crescem em couro, usualmente eles causam estrago profundo; por isso o controle destes microorganismos nos estágios iniciais de fabricação é criticamente importante na produção de couro de alta qualidade. Desta maneira, a incorporação de biocida em licor de curtimento protege a pele de deterioração microbiológica durante o processo de curtimento; por esta razão, uma vez que couro úmido é mais suscetível a contaminação com fungos, há uma necessidade de aperfeiçoados sistemas fungicidas para couros azuis úmidos (wet blue leathers) que sejam mais efetivos, mas ao mesmo tempo menos tóxicos e mais seguros ambientalmente em menor custo.

TCMTB é um efetivo fungicida com um amplo espectro de atividade, com boa performance mesmo em baixas dosagens, conhecido ser útil no controle de bactérias e fungos em curtumes. TCMTB tem a adicional vantagem de trabalhar excepcionalmente bem em níveis de baixo pH de soluções de lavagem. Típicas composições emulsificáveis compreendem frequentemente 10-50% em peso de TCMTB que podem ser diluídas com água para gerar uma fina dispersão do biocida provendo uma última concentração de TCMTB na preparação diluída de cerca de 0,02 a 0,3% em peso para a aplicação de proteção de couro. Solventes orgânicos, como glicóis ou hidrocarbonetos, são mais largamente empregados para dissolução de TCMTB. Não obstante, correntes composições de TCMTB mostram limitada estabili-

dade em baixas temperaturas de suas diluições de trabalho em água, uma vez que água pode causar a cristalização de TCMTB.

É um objeto da presente invenção prover uma preparação de TCMTB que seja estável e apropriada para a preparação de uma emulsão.

5 É ainda um objeto da presente invenção prover uma emulsão de TCMTB que seja estável durante períodos mais longos.

A presente invenção refere-se a um concentrado fungicida compreendendo

- (i) 2-(tiociano metil tio) benzotiazol
- 10 (ii) um éster de um ácido graxo  $C_{6-20}$  derivado de óleo vegetal ou uma combinação de tais ésteres de ácidos graxos  $C_{6-20}$ ,
- (iii) um tensoativo ou combinação de tensoativos,
- (iv) opcionalmente ainda um biocida, e
- (v) opcionalmente um solvente hidrocarboneto.

15 A presente invenção além disso refere-se a uma emulsão preparada através de dispersão de concentrado de fungicida em água.

Além disso, a presente invenção refere-se ao uso da emulsão para o tratamento de couro no processo de curtimento.

#### Descrição Genérica da Invenção

20 A composição biocida emulsificável com aperfeiçoada estabilidade compreendendo: (a) um éster de um ácido graxo ou uma combinação de ésteres de ácidos graxos, (b) TCMTB como fungicida, e (c) um meio tensoativo.

25 TCMTB grau técnico é disponível como um produto com uma pureza de 80%.

Os ésteres de ácidos graxos de acordo com a presente invenção são distinguidos pelas seguintes características: (a) eles são produtos líquidos e estáveis em temperatura ambiente, (b) eles representam produtos biodegradáveis, (c) eles são ambientalmente seguros, e (d) eles são um fluido gordo que é apropriado para tratamento de couro, e são por isso compatíveis com as soluções usadas no processo de curtimento, provendo uma mistura estável e homogênea.

30

Concentrados emulsificáveis genericamente envolveram um solvente como um ingrediente essencial. A presente invenção é baseada em concentrados emulsificantes contendo ésteres de ácidos graxos. Ácidos graxos empregados nesta invenção têm cadeias alquila na faixa C<sub>6-20</sub>, com cadeias alquila preferivelmente longas na faixa C<sub>16-18</sub>, e mais preferido cadeias C<sub>18</sub> de ácidos graxos saturados e insaturados tais como ácido esteárico, ácido oléico e ácido linoléico. Os ácidos graxos são usados nas composições da invenção como os correspondentes ésteres, como estearato de metila, oleato de metila, e linoleato de metila. Preferidos entre estes ésteres de ácidos graxos são os metil ésteres derivados de óleos vegetais tais como o óleo de oliva, óleo de semente de colza, óleo de canola, óleo de amendoim, óleo de palma, óleo de soja, óleo de girassol, óleo de cardo, incluindo o metil éster de óleo de mamona; e mais preferido na preparação de concentrados de TCMTB são misturas dos ésteres de ácidos graxos descritos acima.

Os metil ésteres de ácido graxo mencionados acima são comercialmente disponíveis de vários fornecedores, entre estes Industrial Química Lasem, Cognis, Gustav Heess, ou Arkema.

Outros ésteres apropriados podem ser os correspondentes etil e propil ésteres, mas os metil ésteres são preferidos.

Composições da presente invenção são comumente formuladas através de dissolução de ingrediente biocida ativo no selecionado metil éster de ácido graxo ou combinação de metil ésteres de ácidos graxos. Composições tipicamente úteis de concentrados emulsificáveis são formuladas contendo de 1:2 a 2:1 partes do composto biocida para o metil éster de ácido graxo e mais usualmente cerca de 1:1 partes relativas em peso. Preferivelmente, o solvente graxo pode conter a apropriada quantidade de próprios tensoativos, misturados em uma temperatura entre 30 e 50°C.

A quantidade do ácido graxo derivado de óleo vegetal ou a combinação de ésteres de ácidos graxos de óleo vegetal é usualmente 10 a 65% em peso em relação ao peso total do concentrado fungicida.

O concentrado fungicida emulsificável da invenção exhibe uma aperfeiçoada proteção de couro contra fungos. Esta maior resistência a ata-

que de fungos está relacionada à aperfeiçoada penetração e fixação de composições fungicidas em couro compreendendo na composição metil ésteres de ácidos graxos com melhor compatibilidade entre couro – biocida – licor de curtimento, e uma apropriada combinação de tensoativos que provê  
5 uma excelente tomada e penetração do biocida no couro durante o processo de curtimento.

Uma outra vantagem para incluir derivados de óleos vegetais no concentrado emulsificável de TCMTB é que este particular tipo de solvente também pode contribuir para a estabilidade de longo termo da dispersão em  
10 água de biocida.

O concentrado fungicida de acordo com a presente invenção normalmente contém TCMTB como o único ingrediente ativo. Dependendo das circunstâncias e as condições, pode ser apropriado adicionar ainda um produto com ação biocida.

15 Neste caso a composição adicionalmente pode conter um co-biocida selecionado do grupo consistindo em 2-octil-2H-isotiazol-3-ona (OIT), 4,5-cloro-2-octil-2H-isotiazol-3-ona (DCOIT), butil carbamato de 3-iodo-2-propinila (IPBC), zinco piritiona, bis(tiocianato) de metileno (MBT), 2,4,6-tribromo fenol (TBP), fenol, 2,2'-metileno bis(4-cloro fenol) (diclorofeno), clo-  
20 ro cresol, bifenil-2-ol, p-[(diiodo metil) sulfonil] tolueno, metil éster de ácido 1H-benzimidazol-2-il carbâmico (carbendazym), clorotalonil, tiabendazol e triazóis tais como propiconazol ou tebuconazol e suas combinações.

Os biocidas mencionados anteriormente são comercialmente disponíveis de numerosas fontes.

25 A quantidade do ainda produto com ação biocida é usualmente menos que 15% em peso, em relação ao peso do concentrado fungicida total.

O processo de fabricação de concentrados emulsificáveis de TCMTB baseado em metil ésteres de ácidos graxos derivados de óleos ve-  
30 getais é descrito, e a avaliação de sua capacidade de dispersão em água e o teste anti-fungo para pele azul úmida foram estudados.

Os resultados do estudo provêm ainda compreensão do modo

de interação de dispersões de emulsão de TCMTB com couro azul úmido, a importância da estabilidade de emulsão em aplicação prática, e o papel de fungicida ligado e não-ligado em atividade anti-fungo.

5 As composições biocidas de acordo com a invenção também podem ser aplicadas para proteger produtos de madeira, papel, papelão, polpa de celulose e celulose prevenindo o crescimento de fungos sobre suas superfícies ou prevenindo a formação de lamelas sobre materiais, equipamento e estruturas usadas em processos industriais. Assim, elas podem ser usadas durante o processo de fabricação de papel, papelão, e celulose, e  
10 também para o tratamento de água de refrigeração ou outra água de processo. Além disso, elas podem ser usadas para preservação durante estocagem de polpa de celulose.

Um solvente hidrocarboneto pode estar presente se necessário. Em particular, glicóis podem ser adicionados como co-solventes nas composições biocidas, tal como etileno diglicol, butil glicol, dipropileno glicol, trietileno glicol, poli(etileno glicol) 200 ou PEG 200 e dipropileno glicol mono metil éter. Não obstante tais composições contendo uma concentração de solvente nafta não são preferidas porque solventes nafta aumentam o odor, toxidez e riscos ambientais e oferecem menos estabilidade de longo termo no caso  
15 de tais composições contendo glicóis. Por isso a quantidade do solvente hidrocarboneto não deve exceder 25% em peso, mais particularmente não deve exceder 20% em peso.

A composição biocida da presente invenção pode ser preparada como um concentrado para diluição antes de seu uso pretendido para todas as aplicações para as quais dispersões de TCMTB em água são correntemente usadas.  
25

O tensoativo do concentrado fungicida da presente invenção consiste em pelo menos um tensoativo não-iônico, e pode compreender pelo menos um tensoativo aniônico.

30 Típicos emulsificantes não-iônicos que podem ser usados na presente invenção consistem em etoxilatos de triglicerídeos com 30-44 EO, mais preferido etoxilatos de óleo de mamona com 33-36 EO (onde EO refe-

re-se ao número de unidades derivadas de óxido de etileno no tensoativo), e também pode incluir álcoois graxos etoxilados, aqueles derivados, mas não limitado, de álcool aC11-álquil etoxilato, C13 oxo álcool etoxilato e isso C13-etoxilato álcool. Tipicamente, o número de unidades etoxilato diferiu de 5 a 12, e, em geral, com aumento de comprimento de cadeia do álcool o número de unidade etoxilato também deve aumentar. O tensoativo não-iônico total na composição pode variar de cerca de 5 a 35% em peso; sendo preferida uma concentração de cerca de 15 por cento em peso.

O tensoativo da presente invenção também pode incorporar tensoativos aniônicos que compreendem, mas não são limitados a, álcool benzeno sulfonatos lineares, álcool aril sulfonatos, e semelhantes. Tensoativos aniônicos preferidos incluem sais n-C10-C14 álcool benzeno sulfonato, e mais preferivelmente sal de n-C12 álcool benzeno sulfonato de cálcio.

Os tensoativos mencionados acima são comercialmente disponíveis de vários fornecedores, por exemplo, Clariant, BASF, Cognis, ICI Surfactants e Dr. Kolb.

O presente pedido de patente contém as seguintes figuras:

Figura 1 - Nenhuma inoculação sobre amostras, colocadas sobre um meio Czapek-Dox agar, onde (a) é uma amostra controle, (b) é tratada com uma composição fungicida glicol contendo TCMTB como fungicida, e (c) é tratada com uma composição biocida derivada de óleo vegetal contendo TCMTB como fungicida;

Figura 2 - Crescimento de *Aspergillus niger* sobre amostras, colocadas sobre meio Czapek – Dox Agar, onde (a) é uma amostra controle, (b) é tratada com uma composição fungicida glicol contendo TCMTB como fungicida, e (c) é tratada com uma composição biocida derivada de óleo vegetal contendo TCMTB como fungicida;

Figura 3 - Crescimento de *Penicillium caseicolum* sobre amostras, colocadas sobre meio Czapek – Dox Agar, onde (a) é uma amostra controle, (b) é tratada com uma composição fungicida glicol contendo TCMTB como fungicida, e (c) é tratada com uma composição biocida derivada de óleo vegetal contendo TCMTB como fungicida;

Figura 4 - Mistura de fungos de couro sobre amostras, colocadas sobre meio Czapek – Dox Agar, onde (a) é uma amostra controle, (b) é tratada com uma composição fungicida glicol contendo TCMTB como fungicida, e (c) é tratada com uma composição biocida derivada de óleo vegetal contendo TCMTB como fungicida.

Avaliação de estabilidade de biocidas em processamento de couro azul úmido

Uma vez que o tratamento do couro azul úmido ocorre em meios aquosos, é necessário avaliar o comportamento e estabilidade de composições biocidas na aplicação de água de processamento de couro. A melhor dispersão em água de fungicida rende uma melhor fixação de ativo biocida em couro. Conseqüentemente, a dispersão mais estável pode prover biocidas mais facilmente disponíveis; e a melhor penetração e fixação de fungicida em couro pode resultar em uma maior proteção de couro; e por outro lado, menos biocida pode ser consumido para obtenção de uma apropriada proteção.

Dispersibilidade em água de diluições um por cento do concentrado fungicida da presente invenção foi avaliada. Isto foi realizado através de adição de apropriada quantidade do concentrado a um tubo de vidro de dispersão contendo 200 mL de água. A dispersibilidade foi avaliada diariamente em diferentes condições de temperatura e dureza de água.

A dispersibilidade de composições de TCMTB baseadas em derivados de óleos vegetais foi verificada ser maior comparada a produtos baseados em soluções de glicol ou hidrocarbonetos na mesma concentração de fungicida. Além disso diluições de trabalho em água de composições de TCMTB inventivas não mostram influência de dureza de água e a estabilidade de dispersão em baixas temperaturas comparadas a composições de TCMTB existentes comerciais é aperfeiçoada. Portanto, foi a surpreendente observação de que a incorporação inicial (florescer) foi excelente e que nenhuma agitação foi necessária para obter a total dispersão de ingrediente biocidamente ativo, conduzindo a uma dispersão leitosa de TCMTB. Em adição, a estabilidade da dispersão também foi maior para aquelas composi-

ções contendo um derivado de óleo vegetal como meio solvente; nem formação de creme nem separação foi observada após uma semana sem agitação de tubos de dispersão, no caso de 30% de TCMTB, e mesmo em composições contendo menores quantidades de fungicida. Por outro lado, tais composições contendo mais que 30 por cento em peso de TCMTB quase não mostram floração em diluições em água, entretanto, após agitação os tubos de dispersão TCMTB espalha completamente, realizando boa estabilidade quando disperso em água.

#### Procedimento para Determinação de Atividade Biocida

10 As amostras de couro usadas para avaliar as composições descritas na presente invenção foram obtidas de fábricas especializadas.

Adição de fungicidas a processo de curtimento foi feita em dois estágios do processo: uma dose inicial uma hora antes de basificação, e uma última aplicação no fim do processamento de couro, cobrindo a requerida faixa de concentrações. Assim o processo de curtimento usado em laboratório para avaliar os fungicidas é realizado como se segue. Primeiro, pelas bovinas conservadas são introduzidas em um tambor de aço, que contem água com 7 graus baumé em temperatura ambiente, onde uma solução aquosa ácida de ácido acético e ácido fórmico foi adicionada. Após descanso por um apropriado espaço de tempo neste licor de curtimento, sais de cromo e licores gordos de curtume foram introduzidos no tambor. Neste ponto, após cromagem., o biocida foi adicionado no agitador rotatório aquecido até 40°C e deixado por uma hora no tambor; a seguir, de modo a neutralizar a acidez da solução aquosa, uma solução básica de bicarbonato de sódio foi adicionada e deixada agitando por toda noite, ajustando pH final para 3,9. Finalmente, foi feita uma segunda dosagem de biocida. No final do tratamento, a amostra azul úmida foi lavada em água por meia hora e deixada drenando. Três peças de pele foram curtidas para cada biocida avaliado e adicionalmente couros controles não-tratados foram amostrados desta maneira.

30 Umidade de couro foi verificada ser cerca de 54 a 66 por cento em peso.

O processo teste desenvolvido pelos inventores para determina-

ção de resistência a fungos de fungicidas em amostras azuis úmidas envolve corte de discos circulares de couros tratados de 20 mm de diâmetro e colocação destes no meio de uma placa de Petri, previamente enchida com 15mL de Czapek Dox Agar acidulado com 1% de uma solução 10% de ácido láctico; a seguir, a sonda de couro e meio agar são inoculados com 1mL de uma dispersão contendo esporos frescos de conhecidas espécies de fungos. Finalmente, a placa de Petri é incubada durante uma semana em temperatura ambiente. Três réplicas são preparadas para cada amostra e inoculação. As seguintes culturas puras de fungos foram usadas: *Aspergillus niger*, *Penicillium caseicolum* e uma mistura de esporos de fungos padrão de *Aspergillus terreus*, *Penicillium frequentans*, *Cladosporium cladosporioides* e *Chaetomium globosum*. Resultados foram expressos como crescimento de fungo sobre disco de couro sem inoculação e como mililitros de halo inibição no caso de sondas inoculadas. Melhor proteção pode ser obtida nestas amostras sem crescimento de fungos sobre o couro e com maiores halos de inibição.

As figuras 1 a 4 são exemplos para ilustração de típicos halos de inibição resultantes e crescimento de fungos em sondas de couro, mas de modo algum a presente invenção é limitada à concentração fungicida exemplificada. Da mesma maneira os cortes azuis úmidos curtidos das figuras tanto foram não-tratados nas amostras controles representadas como a parte (a) de cada figura, como tratados com uma composição biocida 0,15%, contendo uma composição emulsificável de TCMTB 30 por cento em peso descrita em exemplo comparativo 1 baseada em trietileno glicol, representada como a parte (b) de cada figura, ou tratados com uma composição biocida 0,15%, contendo uma composição emulsificável de TCMTB de 30 por cento em peso descrita no exemplo baseada em metil ésteres de ácidos graxos derivados de óleos vegetais, representada como a parte (c) de cada figura.

A mistura de fungos foi preparada de fungos isolados adquiridos de couros com crescimento de fungos, entre estes *Aspergillus terreus*, *Penicillium frequentans*, *Cladosporium cladosporioides* e *Chaetomium globosum*

foram identificados.

5 Notar que testes em réplica para a avaliação prática de fungicidas em amostras azuis úmidas podem variar apreciavelmente mostrando uma ampla dispersão de resultados devido a vários fatores, incluindo obviamente o biocida usado, dosagem ou tempo de estocagem e condições; mas também devido a espessura das peles e de se pescoço, estômago ou butt é amostrado; por isso testes de avaliação anti-fungos devem ser feitos usando seções comparáveis do corpo de peles azuladas úmidas.

10 Os resultados obtidos nos experimentos que foram apresentados como as figuras 1 a 4 no presente pedido de patente foram calculados como inibição em mm, os resultados são apresentados na tabela 1 que se segue.

15 Nos dados na seguinte tabela a preparação de acordo com a invenção é a preparação como descrita no Exemplo 1. O efeito provido pelo exemplo 1 é comparado com os efeitos obtidos após o tratamento com uma preparação como descrita em exemplo comparativo 1.

Tabela 1

20 Halos de inibição (resultados expressos como mm) para os fungos inoculados e em placas de Petri sem inoculação, usando composições biocidas contendo 30% de TCMTB

Amostra	Sem inoculação de fungos	Aspergillus niger	Penicillium caseicolum	Mistura de fungos de couro
Amostra controle	Crescendo	0-0	0-0	0-0
Glicol	Sem crescimento	20-22	27-28	18-20
Derivado de óleo vegetal	Sem crescimento	26-28	29-30	24-27

Comparação dos resultados experimentais revela que couro tratado com TCMTB dissolvido em metil ésteres de ácido graxos é substancialmente mais resistente contra testes de mofos que couro tratado com uma preparação fungicida comum baseada em glicol.

25 Processos analíticos para determinação de fungicidas residuais

Em adição à avaliação de fungicidas através de determinação de resistência a fungos, a proteção biocida do azul úmido foi verificada através de análise química de resíduos de fungicidas em couros processados. Pro-

cesso analítico quantitativo foi baseado em cromatografia líquida de alta pressão de fase reversa (HPLC) usando uma calibração externa e subsequente detecção UV com a ajuda de curvas pré-calibradas. Este processo reproduzível requer a remoção de biocida da sonda de couro protegida através do uso de apropriados solventes de extração, como metil glicol e acetonitrila, e finalmente diluída para a própria concentração.

Para avaliar o campo da presente invenção os novos concentrados emulsificáveis de composições de TCMTB de acordo com a invenção foram comparados a produtos TCMTB comerciais existentes em soluções baseadas em hidrocarbonetos e glicólicas. Desta maneira, a tabela 2 mostra os valores residuais de biocida encontrado em couros tratados com produtos contendo 30% de TCMTB formulado usando diferentes famílias de solventes, particularmente glicol, hidrocarboneto e metil ésteres de ácidos graxos.

Adicionais produtos formulados com 20% de TCMTB e 2,5% de OIT como co-biocida em diferentes meios solventes também são apresentados.

Tabela 2

Resíduos de biocida após tratamento com produtos baseados em derivado de óleo vegetal comparado com produtos padrões de TCMTB

Amostra	Dosagem	TCMTB Mg/kg Couro	OIT Mg/kg Couro
Exemplo 1 Vegetal 30% TCMTB	0,15%	820	-
Exemplo comparativo 1 30% TCMTB GLICOL	0,15%	756	-
Exemplo comp. 2 30% TCMTB Nafta	0,15%	644	-
Exemplo 6 VEGETAL 20% TCMTB + 2,5% OIT	0,20%	543	32
Exemplo comparativo 3 20% TCMTB + 2,5% OIT GLICOL	0,20%	415	13
Exemplo comparativo 4 20% TCMTB + 2,5% OIT NAFTA	0,20%	352	20

ficáveis baseadas em metil ésteres de óleos vegetais tem uma afinidade mais forte para couro que composições solventes hidrocarbonetos ou glicol. Além disso, composições emulsificáveis de TCMTB baseadas em metil ésteres de óleos vegetais aumentam a penetrabilidade de biocida em peles e consequentemente melhor proteção é obtida. Estas aperfeiçoadas penetração e fixação de composições fungicidas em couro devem promover uma maior durabilidade de couros sob típicas condições de estocagem.

Ainda resultados de resíduos biocidas em couros azuis úmidos curtidos usando tais composições descritas em detalhes previamente e desenvolvidas contendo metil ésteres de óleos vegetais são apresentados na Tabela 4.

Peles azuis úmidas foram estocadas sob condições úmidas, e biocida residual restando em couros foi monitorado durante três meses. A Tabela 3 apresenta os resultados de TCMTB residual médio encontrado durante este período em couros protegidos com uma dose de 0,15 por cento em peso de um produto preservativo contendo 30% de biocida em solução de derivado de vegetal, como descrito no exemplo 1. Resultados são comparados a uma composição glicol padrão de TCMTB como descrito em exemplo comparativo 1.

### 20 Tabela 3

Evolução contra tempo de estocagem de biocida residual em couros tratados com 0,15% de uma composição de TCMTB baseada em derivado de óleos vegetais, contendo 30% de biocida, comparada a uma composição glicólica de TCMTB

Período de estocagem	Metil éster de óleo vegetal			Glicol		
	Umidade de pele	TCMTB Mg/kg Couro	TCMTB Mg/kg couro seco	Umidade de pele	TCMTB Mg/kg Couro	TCMTB mg/kg couro seco
Inicial	62,70	820	2198	63,48	756	2070
1 mês	60,87	783	2001	61,85	535	1402
2 meses	59,59	731	1809	59,70	411	1020

Período de estocagem	Metil éster de óleo vegetal			Glicol		
	Umidade de pele	TCMTB Mg/kg Couro	TCMTB Mg/kg couro seco	Umidade de pele	TCMTB Mg/kg Couro	TCMTB mg/kg couro seco
3 meses	58,30	658	1578	57,91	342	813

5 Couros não mostram crescimento de fungos sobre a superfície após período de avaliação e os biocidas residuais são adequados o suficiente para assegurar uma apropriada proteção de peles após o processo de curtimento embora a concentração de TCMTB seja reduzida por aproximadamente 20% do valor inicial. Não obstante, a umidade permanece mais estável. Em frente a composições de TCMTB da presente invenção, fórmulas glicólicas comuns apresentaram maior degradação de fungicida no fim de tempo de avaliação, mais que 50% do TCMTB residual encontrado inicialmente.

10 Resultados analíticos assim provêm evidencia da proteção adequada de couros quando TCMTB é adicionado, e a extensão de avaliação pós-tratamento com fungicida durante estocagem proporcionaram ainda compreensão de eficácia e propriedade de fungicida para aplicações de longo tempo no campo.

Tabela 4

Comparação de biocida residual em couros tratados com diferentes tipos e dosagens de composições biocidas

Amostra	Dosagens	TCMTB mg/kg couro	OIT mg/kg couro	MBT mg/kg couro	TBP mg/kg couro	IPBC mg/kg couro	Carbendazym mg/kg couro	Triazol mg/kg couro
Exemplo 1 30% TCMTB	0,10%	585	-	-	-	-	-	-
Exemplo 1 30% TCMTB	0,15%	820	-	-	-	-	-	-
Exemplo 5 20% TCMTB	0,20%	680	-	-	-	-	-	-
Exemplo 6 20% TCMTB + 2,5% OIT	0,10%	371	16	-	-	-	-	-
Exemplo 6 20% TCMTB + 2,5% OIT	0,20%	543	32	-	-	-	-	-
Exemplo 13 50% TCMTB	0,10%	957	-	-	-	-	-	-
Exemplo 14 50% TCMTB + 4,5% OIT	0,10%	876	27	-	-	-	-	-
Exemplo 8 10% TCMTB + 10% MBT	0,15%	497	-	102	-	-	-	-
Exemplo 9 10% TCMTB + 10% TBP	0,15%	512	-	-	94	-	-	-
Exemplo 10 10% TCMTB + 10% IPBC	0,15%	486	-	-	-	89	-	-
Exemplo 11 10% TCMTB + 10% carbendazym	0,15%	270	-	-	-	-	7	-
Exemplo 12 10% TCMTB + 10% triazol	0,15%	473	-	-	-	-	-	75

Os exemplos que se seguem são pretendidos ilustrarem, mas de nenhuma maneira limitarem o escopo da presente invenção. Todas as partes e porcentagens são em peso.

Exemplo 1

5 Uma composição contendo 37,5% de TCMTB 80 (de modo a render 30% de TCMTB ativo), 27,5% de oleato de metila, 10,0% metil éster de óleo de soja, 10,0% Hedipin-R/360 de Dr. Kolb, 10,0% Atlox 3335B de ICI Surfactants, 2,5% Genapol UD-050 de Clariant e 2,5% Lutensol TO8 de BASF. A mistura foi agitada e aquecida a 40°C até uma solução marrom claro ser obtida. Esta solução permanece clara com resfriamento para temperatura ambiente e envelhecimento.

Exemplo 2

15 Uma composição contendo 37,5% de TCMTB 80 (de modo a render 30% de TCMTB ativo), 17,5% de oleato de metila, 10,0% metil éster de óleo de soja, 5,0% metil éster de óleo de amendoim, 10,0% metil éster de óleo de mamona, 5,0% Agnique CSO-44-F de Cognis, 10,0% Atlox 3335B e 5,0% Lutensol TO5 de BASF. A mistura foi agitada e aquecida a 40°C até uma solução marrom claro ser obtida. Esta solução permanece clara com resfriamento para temperatura ambiente e envelhecimento.

20 Exemplo 3

Uma composição contendo 37,5% de TCMTB 80 (de modo a render 30% de TCMTB ativo), 20,0% de oleato de metila, 20,0% solvente nafta 18/20, 4,0% Hedipin-R/300 de Dr. Kolb, 12,5 Atlox 3335B e 6,0% Imbentin-U/050 de Dr. Kolb. A mistura foi agitada e aquecida a 40°C até uma  
25 solução marrom claro ser obtida. Esta solução permanece clara com resfriamento para temperatura ambiente e envelhecimento.

Exemplo 5

30 Uma composição contendo 25,0% de TCMTB 80 (de modo a render 20% de TCMTB ativo), 50,0% de oleato de metila, 15,0% de metil éster de óleo de mamona, 5,0% de Agnique CSO-35 de Cognis e 5,0% Atlox 3335B.

A mistura foi agitada e aquecida a 40°C até uma solução mar-

rom claro ser obtida. Esta solução permanece clara com resfriamento para temperatura ambiente e envelhecimento.

#### Exemplo 6

5 Uma composição contendo 25,0% de TCMTB 80 (de modo a render 20% de TCMTB ativo), 2,5% OIT puro, 42,5% oleato de metila, 10,0% metil éster de óleo mamona, 5,0% Hedipin-R/400H de Dr. Kolb, 10,0% Atlox 3335B e 5,0% Imbentin-T/120 de Dr. Kolb.

10 A mistura foi agitada e aquecida a 40°C até uma solução marrom claro ser obtida. Esta solução permanece clara com resfriamento para temperatura ambiente e envelhecimento.

#### Exemplo 7

15 Uma composição contendo 25,0% de TCMTB 80 (de modo a render 20% de TCMTB ativo), 5,0% OIT diluído, 10,0% metil éster de óleo mamona, 10,0% Hedipin-R/400H de Dr. Kolb, 10,0% Atlox 3335B e 5,0% Imbentin-T/120.

A mistura foi agitada e aquecida a 40°C até uma solução marrom claro ser obtida. Esta solução permanece clara com resfriamento para temperatura ambiente e envelhecimento.

#### Exemplo 8

20 Uma composição contendo 12,5% de TCMTB 80 (de modo a render 10% de TCMTB ativo), 10,0% MBT, 44,0% oleato de metila, 11,0% etil diglicol, 4,0% Hedipin-R/300, 5,0% Atlox 3335B, 10,0% Phenylsulfonat CAL de Clariant e 3,5% Imbentin-T/100 de Dr. Kolb.

25 MBT foi dissolvido, em uma combinação de oleato de metila e glicol, sob agitação e aquecido até 50°C até uma solução fina amarela ser obtida. Subsequentemente tensoativos foram adicionados à solução de glicol/oleato MBT sob agitação, e a temperatura da mistura foi mantida em cerca de 40°C, finalmente TCMTB foi introduzido na mistura para render uma solução marrom. Esta solução desenvolve uma razoável opalescência quando mantida em temperatura ambiente por um período maior que 2 meses.

30

#### Exemplo 9

Uma composição contendo 12,5% de TCMTB 80 (de modo a

render 10% de TCMTB ativo), 10,0% TBP, 51,5% oleato de metila, 10,0% PEG 200, 6,0% Eumulgin PRT 36 de Cognis e 10,0% Atlox 3335B.

TBP foi dissolvido, em uma mistura de oleato de metila e glicol, sob agitação e aquecido a 50°C até uma solução amarelada clara ser obtida.

5 A seguir tensoativos foram adicionados à solução de glicol / oleato TBP sob agitação, e a temperatura da mistura foi mantida em cerca de 40°C, finalmente TCMTB foi introduzido na mistura para render uma solução marrom, Esta solução permanece clara com resfriamento para temperatura ambiente e resfriamento.

#### 10 Exemplo 10

Uma composição contendo 12,5% de TCMTB 80 (de modo a render 10% de TCMTB ativo), 10,0% IPBC, 35,2% metil éster de girassol, 24,8% Dowanol DPM (dipropileno glicol mono metil éter) de Dow Chemical Company, 6,0% Agnique CSO-35, 8,0% Phenylsulfonat CAL e 3,5% Imben-  
15 tin-T/120 de Dr. Kolb.

IPC foi dissolvido, em uma mistura de metil éster de girassol, glicol e óleo de mamona etoxilado sob agitação e aquecido a 40°C até uma solução amarelo claro ser obtida. Após resfriamento para 30°C, os tensoati-  
20 vos restantes foram adicionados com agitação contínua, finalmente TCMTB foi introduzido na mistura para render uma solução marrom. Esta solução permanece clara com resfriamento para temperatura ambiente e envelheci-  
mento.

#### Exemplo 11

Uma composição contendo 12,5% de TCMTB 80 (de modo a  
25 render 10% de TCMTB ativo), 10,0% carbendazym, 49,0% metil éster de girassol, 12,5% Dowanol DPM, 8,0% Agnique CSO-35, 4,0% Phenylsulfonat CAL e 4,0% Imbentin-T/120.

Carbendazym foi dissolvido, em uma combinação de sunflowe-  
30 rade e glicol, sob agitação e aquecido a 40°C até uma solução amarelo claro ser obtida; então tensoativos foram adicionados à mistura sob agitação e finalmente TCMTB foi introduzido para render uma solução marrom, onde a solução permanece clara com resfriamento para temperatura ambiente e

com envelhecimento.

#### Exemplo 12

Uma composição contendo 12,5% de TCMTB 80 (de modo a render 10% de TCMTB ativo), 10,0% propiconazol, 31,0% oleato de metila, 30,5% metil éster de óleo de mamona, 7,0% Agnique CSO-35 e 9,0% Atlox 3335B. A mistura foi agitada e aquecida a 40°C até uma solução amarelo escuro ser obtida. Esta solução permanece clara com resfriamento para temperatura ambiente e envelhecimento.

#### Exemplo 13

Uma composição contendo 62,5% de TCMTB 80 (de modo a render TCMTB ativo 50%), 10,0% oleato de metila, 5,0% metil éster de óleo de soja, 10,0% Hedipin-R/360, 10,0% Atlox 3335B, e 2,5% Lutensol TO8. A mistura foi agitada e aquecida a 40°C até uma solução marrom escuro ser obtida. Esta solução permanece clara com resfriamento para temperatura ambiente e envelhecimento.

#### Exemplo 14

Uma composição contendo 62,5% de TCMTB 80 (de modo a render TCMTB ativo 50%), 4,5% OIT puro, 12,5% oleato de metila, 10,5% mono metil éter de dipropileno glicol, 5,0% Hedipin-R/400H e 5,0% Atlox 3335B. A mistura foi agitada e aquecida a 40°C até uma solução marrom claro ser obtida. Esta solução permanece clara com resfriamento para temperatura ambiente e envelhecimento.

#### Exemplo 15

Uma composição contendo 62,5% de TCMTB 80 (de modo a render TCMTB ativo 50%), 10,0% OIT diluído, 10,0% metil éster de girassol, 2,5% mono metil éter de dipropileno glicol, 7,0% Hedipin-R/400H e 8,0% Atlox 3335B. A mistura foi agitada e aquecida a 40°C até uma solução marrom claro ser obtida. Esta solução permanece clara com resfriamento para temperatura ambiente e envelhecimento.

#### Exemplo Comparativo 1

##### Solução glicol TCMTB 30%

Uma composição contendo 37,5% de TCMTB 80 (de modo a

render TCMTB ativo 30%), 30,5% de trietileno glicol, 5,0% Atlox 3335B, 12,0% nonil fenol com 15 EO, 5,0% óleo de mamona etoxilado e 10,0% n-metil pirrolidona. A mistura foi agitada e aquecida a 40°C até uma solução marrom claro ser obtida. Esta solução permanece clara com resfriamento para temperatura ambiente e envelhecimento.

#### Exemplo Comparativo 2

##### Solvente nafta TCMTB 30%

Uma composição contendo 37,5% de TCMTB 80 (de modo a render TCMTB ativo 30%), 45,0% solvente nafta, 5,0% Atlox 3335B e 12,5% butil diglicol. A mistura foi agitada e aquecida a 40°C até uma solução marrom claro ser obtida. Esta solução permanece clara com resfriamento para temperatura ambiente e envelhecimento.

#### Exemplo Comparativo 3

##### 20% TCMTB + solução glicol OIT 2,5%

Uma composição contendo 25,0% de TCMTB 80 (de modo a render TCMTB ativo 20%), 5,5% OIT 45% em propileno glicol, 46,5% trietileno glicol, 3,0% Atlox 3335B, 10,0% nonil fenol com 30 EO, 5,0% óleo de mamona etoxilado e 5,0% n-metil pirrolidona.

A mistura foi agitada e aquecida a 40°C até uma solução marrom claro ser obtida. Esta solução permanece clara com resfriamento para temperatura ambiente e envelhecimento.

#### Exemplo Comparativo 4

##### 20% TCMTB + solução nafta OIT 2,5%

Uma composição contendo 25,0% de TCMTB 80 (de modo a render TCMTB ativo 20%), 5,5% OIT 45% em propileno glicol, 50,0% solvente nafta, 2,0% Atlox 3335B, 5,0% óleo de mamona etoxilado e 12,5% butil diglicol.

A mistura foi agitada e aquecida a 40°C até uma solução marrom claro ser obtida. Esta solução permanece clara com resfriamento para temperatura ambiente e envelhecimento.

## REIVINDICAÇÕES

1. Concentrado fungicida compreendendo:

(i) 2-(tiociano metil tio) benzotiazol

5 uma combinação de tais ésteres de ácidos graxos  $C_{6-20}$ ,

(iii) um tensoativo ou combinação de tensoativos,

(iv) opcionalmente ainda um biocida, e

(v) opcionalmente um solvente hidrocarboneto.

10 2. Concentrado fungicida de acordo com a reivindicação 1 compreendendo:

(i) 2-(tiociano metil tio) benzotiazol em uma quantidade de 2,5 a 70% em peso ,

15 (ii) o éster de um ácido graxo derivado de óleo vegetal ou a combinação de tais ésteres de ácidos graxos em uma quantidade de 10 a 65% em peso,

(iii) o tensoativo em uma quantidade de 5 a 25% em peso,

(iv) o ainda biocida em uma quantidade de 0 a 15% em peso,

(v) o solvente hidrocarboneto em uma quantidade de 0 a 25% em peso.

20 3. Concentrado fungicida de acordo com a reivindicação 1 ou 2, onde o ácido graxo é um ácido graxo de cadeia longa com cadeias alquila de 16 a 20 átomos de carbono, como ácido esteárico, ácido oléico ou ácido linoléico.

25 4. Concentrado fungicida de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, onde o ácido graxo é esterificado com um alquil álcool inferior.

5. Concentrado fungicida de acordo com a reivindicação 4 onde o ácido graxo é esterificado com metanol.

30 6. Fungicida de acordo com a reivindicação 1, onde o éster de ácido graxo é derivado de um metil éster de um óleo vegetal selecionado de óleo de oliva, óleo de semente de colza, óleo de canola, óleo de amendoim, óleo de palma, óleo de soja, óleo de girassol, óleo de cardo e óleo de ma-

mona.

7. Concentrado fungicida de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, o ainda biocida sendo selecionado do grupo consistindo em 2-octil-2H-isotiazol-3-ona (OIT), 4,5-cloro-2-octil-2H-isotiazol-3-ona (DC-OIT), butil carbamato de 3-iodo-2-propinila (IPBC), zinco piritiona, bis(tiocianato) de metileno (MBT), 2,4,6-tribromo fenol (TBP), fenol, 2,2'-metileno bis(4-cloro fenol) (diclorofeno), cloro cresol, bifenil-2-ol, p-[(diiodo metil) sulfonil] tolueno, metil éster de ácido 1H-benzimidazol-2-il carbâmico (carben-dazym), clorotalonil, tiabendazol e triazóis tais como propiconazol ou tebuconazol e suas combinações.

8. Concentrado fungicida de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, onde o tensoativo é um tensoativo não-iônico opcionalmente compreendendo pelo menos um tensoativo aniônico.

9. Emulsão preparada por dispersão de concentrado fungicida de qualquer uma das reivindicações 1 a 8 em água.

10. Uso da emulsão de acordo com a reivindicação 9 para curtimento de couro.

11. Uso da emulsão de acordo com a reivindicação 9 para preservação de papel, papelão e celulose durante processos para fabricação dos mesmos.

12. Uso da emulsão de acordo com a reivindicação 9 para a preservação de superfície e para a prevenção da formação de lamas sobre materiais, equipamento e estruturas usadas em processos industriais.

13. Uso da emulsão de acordo com a reivindicação 9 para a preservação de água de refrigeração ou outra água de processo.

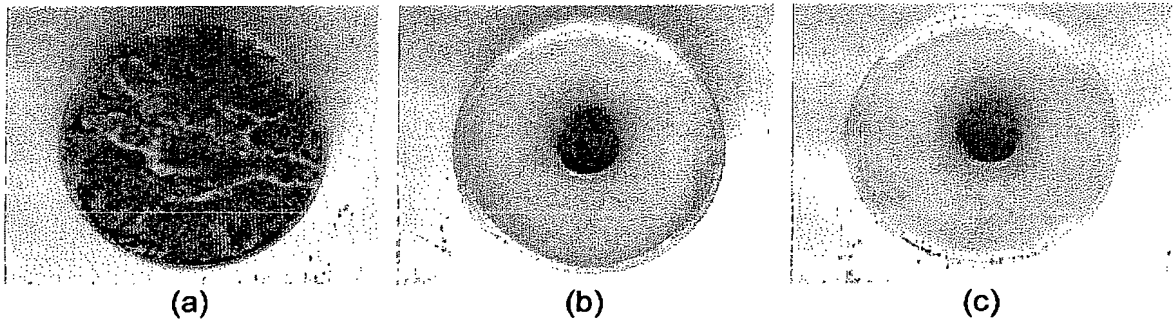


Figura 1.  
Nenhuma inoculação sobre amostras, colocadas sobre um meio Czapek-Dox agar, onde (a) amostra controle, (b) composição fungicida glicol contendo TCMTB como fungicida (exemplo comparativo 1) e (c) composição biocida derivada de óleo vegetal contendo TCMTB como fungicida; (exemplo 1)

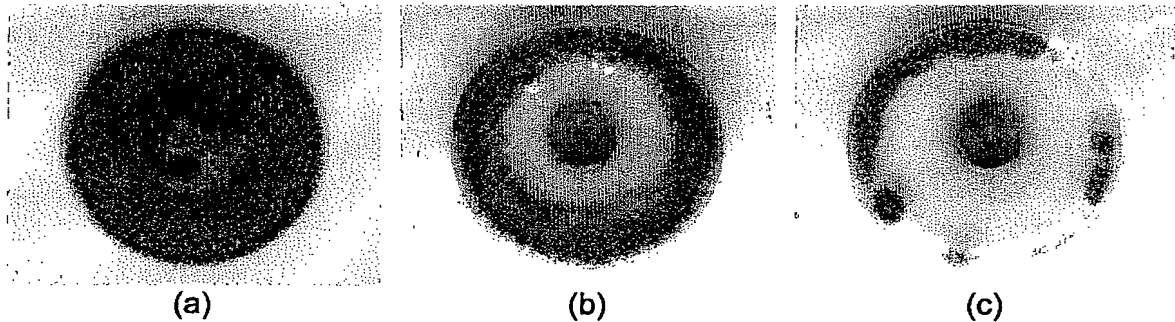


Figura 2  
Crescimento de *Aspergillus niger* sobre amostras, colocadas sobre meio Czapek – Dox Agar, onde (a) amostra controle, (b) composição fungicida glicol contendo TCMTB como fungicida exemplo comparativo 1), e (c) composição biocida derivada de óleo vegetal contendo TCMTB como fungicida (exemplo 1)

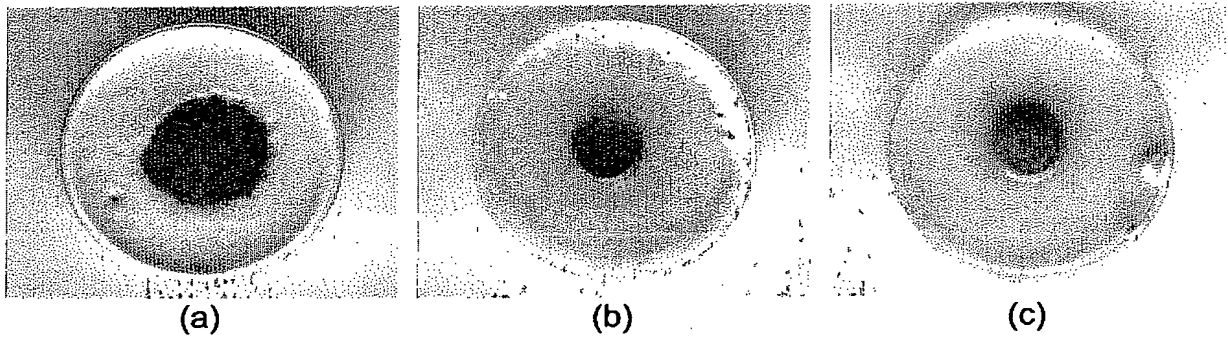


Figura 3.  
Crescimento de *Penicillium caseicolum* sobre amostras, colocadas sobre meio Czapek – Dox Agar, onde (a) amostra controle, (b) composição fungicida glicol contendo TCMTB como fungicida (exemplo comparativo 1), e (c) composição biocida derivada de óleo vegetal contendo TCMTB como fungicida (exemplo 1)

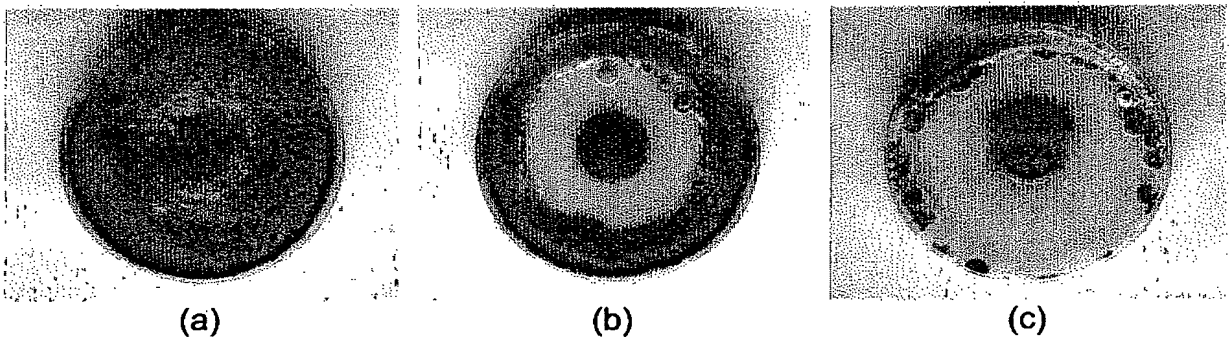


Figura 4.  
Mistura de fungos de couro sobre amostras, colocadas sobre meio Czapek – Dox Agar, onde (a) amostra controle, (b) composição fungicida glicol contendo TCMTB como fungicida (exemplo comparativo 1), e (c) composição biocida derivada de óleo vegetal contendo TCMTB como fungicida (exemplo 1)

**RESUMO**

Patente de Invenção: **"COMPOSIÇÃO BIOCIDA PARA CURTIMENTO DE COURO"**.

A presente invenção refere-se a uma solução concentrada de TCMTB para a preparação de uma emulsão de TCMTB. A solução concentrada compreende (i) 2-(tiociano metil tio) benzotiazol, (ii) um éster de um ácido graxo C<sub>6-20</sub> derivado de óleo vegetal ou uma combinação de tais ésteres de ácidos graxos C<sub>6-20</sub>, (iii) um tensoativo ou combinação de tensoativos, (iv) opcionalmente ainda um biocida, e (v) opcionalmente um solvente hidrocarboneto. A solução concentrada pode ser diluída com água e a preparação diluída pode ser usada para a preservação de couro durante o processo de curtimento. As composições biocidas de acordo com a invenção também podem ser aplicadas para proteção de produtos de madeira, papel, papelão, polpa de celulose e celulose, prevenindo o crescimento de fungos sobre suas superfícies ou prevenindo a formação de lamas sobre materiais, equipamento e estruturas usadas em processos industriais.