



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

(11) PI 0900949-3 B1

(22) Data do Depósito: 26/03/2009

(45) Data de Concessão: 10/05/2016
(RPI 2366)



(54) Título: COMPOSIÇÃO BIOCIDA DE BAIXO PONTO DE FUSÃO COMPREENDENDO 4,5-DICLORO-2-OCTIL-3(2H)-ISOTIAZOLONA, CARBAMATO DE 3-IODOPROPARGIL-N-BUTILA E 4-HIDROXIBENZOATO DE ALQUILA C1-C4

(51) Int.Cl.: A01N 43/80

(30) Prioridade Unionista: 11/04/2008 US 61/123973

(73) Titular(es): ROHM AND HAAS COMPANY

(72) Inventor(es): PATRICK THOMAS FELDER, GERHARD TIEDTKE

“COMPOSIÇÃO BIOCIDA DE BAIXO PONTO DE FUSÃO COMPREENDENDO 4,5-DICLORO-2-OCTIL-3(2H)-ISOTIAZOLONA, CARBAMATO DE 3-IODOPROPARGIL-N-BUTILA E 4-HIDROXIBENZOATO DE ALQUILA C₁-C₄”

5 Esta invenção diz respeito de uma forma geral a uma composição biocida de baixo ponto de fusão, e a uma dispersão aquosa estável de um biocida sólida de baixo ponto de fusão.

 Os ingredientes ativos biocidas usados para a proteção de revestimentos, tais como tintas de exteriores, necessitam ter solubilidade
10 baixa em água para impedir a rápida percolação após repetidas exposições à chuva. A adição de tais ingredientes ativos na matriz a ser protegida, portanto, pode ser feita mediante a dosagem do pó diretamente, ou mediante a preparação de soluções concentradas em solventes orgânicos ou dispersões circuláveis. A manipulação do pó puro de tais substâncias biologicamente
15 ativas em ambientes de fabricação técnica envolve significativo risco aos empregados da exposição ao pó tóxico. Tais pós também possuem uma ampla variação no tamanho de partícula que pode limitar a eficácia microbiológica total.

 As soluções do ingrediente ativo em solventes orgânicos são
20 tipicamente limitadas na concentração, e assim introduzem consideráveis quantidades de solvente orgânico (VOC) no meio ambiente, e também são bastante caras. As dispersões aquosas circuláveis podem ser mais concentradas do que as soluções, possuem menos VOC e garantem ainda distribuição e eficácia microbiológica uniforme devido ao tamanho reduzido
25 de partícula. Elas também minimizam o risco da exposição da mão de obra ao ingrediente ativo e são comumente usadas na indústria. Por exemplo, a Pub. U.S. no. 2007/0292465 divulga misturas de baixo ponto de fusão de biocidas fenólicos que podem ser usados para produzir dispersões aquosas. No entanto, esta referência não ensina misturas de baixo ponto de fusão estáveis contendo
30 DCOIT e IPBC. O problema tratado por esta invenção é produzir uma mistura de baixo ponto de fusão compreendendo DCOIT e IPBC.

DECLARAÇÃO DA INVENÇÃO

Esta invenção é direcionada a uma composição biocida que compreende uma mistura de 50 % a 70 % de 4,5-dicloro-2-octil-3(2H)-isotiazolona; de 20 % a 30 % de carbamato de 3-iodopropargil-N-butila; e de 5 % a 30 % de pelo menos um 4-hidroxibenzoato de alquila C₁-C₄.

5 Em algumas formas de realização da invenção, a composição compreende de 10 % a 18 % de 4,5-dicloro-2-octil-3(2H)-isotiazolona, de 4,5 % a 9 % de carbamato de 3-iodopropargil-N-butila, de 2 % a 8 % de pelo menos um 4-hidroxibenzoato de alquila C₁-C₄, de 50 % a 72 % de água, e de 10 % a 20 % de uma combinação de tensoativos, cargas e espessantes.

10 DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Todas as temperaturas são em °C, a não ser que especificado de outra maneira. Todas as relações são em peso, e todas as porcentagens são em peso, a não ser que de outra maneira especificada. Um “material inorgânico” é um material que é substancialmente livre de carbono, com a
15 exceção de carbono na forma de carbonatos. Uma “carga inorgânica” é um material inorgânico tendo um tamanho de partícula menor do que 100 microns, e capaz de permanecer em suspensão em uma dispersão aquosa. Um “espessante” é um material que altera as propriedades reológicas de um sistema aquoso para aumentar a viscosidade de cisalhamento baixo sem
20 grandemente aumentar a viscosidade em taxas de cisalhamento moderadas, isto é, “capacidade de fluidez”.

A composição desta invenção compreende uma mistura de 4,5-dicloro-2-octil-3(2H)-isotiazolona (“DCOIT”), carbamato de 3-iodopropargil-N-butila (“IPBC”), e pelo menos um 4-hidroxibenzoato de alquila C₁-C₄. Em
25 algumas formas de realização da invenção o pelo menos um 4-hidroxibenzoato de alquila C₁-C₄ é pelo menos um de 4-hidroxibenzoato de metila, 4-hidroxibenzoato de etila e 4-hidroxibenzoato de propila; alternativamente pelo menos um de 4-hidroxibenzoato de metila e 4-hidroxibenzoato de propila; alternativamente 4-hidroxibenzoato de metila, 4-

hidroxibenzoato de etila ou 4-hidroxibenzoato de propila; alternativamente 4-hidroxibenzoato de metila ou 4-hidroxibenzoato de propila; alternativamente 4-hidroxibenzoato de metila. Em algumas formas de realização da invenção a composição compreende uma mistura de 52 % a 68 % de DCOIT, de 20 % a 28 % de IPBC e de 10 % a 25 % de pelo menos um de 4-hidroxibenzoato de metila, etila e propila; alternativamente de 52 % a 65 % de DCOIT, de 20 % a 26 % de IPBC e de 15 % a 25 % de pelo menos um de 4-hidroxibenzoato de metila, etila e propila; alternativamente de 53 % a 63 % de DCOIT, de 21 % a 25 % de IPBC e de 16 % a 23 % de pelo menos um de 4-hidroxibenzoato de metila, etila e propila. A composição pode conter ingredientes ativos; as porcentagens fornecidas para a mistura são quantidades relativas dos três componentes, exclusivos dos outros ingredientes.

Em algumas formas de realização da invenção, a composição ainda compreende pelo menos um tensoativo. Em algumas formas de realização da invenção, a composição ainda compreende água, pelo menos um tensoativo, pelo menos uma carga orgânica, e pelo menos um espessante. Preferivelmente, uma mistura de 4,5-dicloro-2-octil-3(2H)-isotiazolona, carbamato de 3-iodopropargil-N-butila e pelo menos um de 4-hidroxibenzoato de metila, 4-hidroxibenzoato de etila e 4-hidroxibenzoato de propila compreende de 15 % a 35 % da composição; água compreende de 50 % a 75 % da composição; e uma combinação de tensoativos, cargas e espessantes compreende de 10 % a 20 % da composição. Outros ingredientes também podem estar presentes em pequenas quantidades, incluindo sais de cobre. Em certas formas de realização da invenção, a composição compreende de 10 % a 18 % de 4,5-dicloro-2-octil-3(2H)-isotiazolona, de 4,5 a 9 % de carbamato de 3-iodopropargil-N-butila, de 2 % a 8 % de pelo menos um 4-hidroxibenzoato de alquila C₁-C₄, de 50 % a 72 % de água, e de 10 % a 20 % de uma combinação de tensoativos, cargas e espessantes; alternativamente, de 11 % a 15 % de DCOIT, de 5,5 % a 7,5 % de IPBC, de 3,5 a 6 % de pelo menos um

4-hidroxibenzoato de alquila C₁-C₄, de 55 % a 65 % de água e de 12 % a 18 % de uma combinação de tensoativos, cargas e espessantes.

Em algumas formas de realização da invenção, a composição contém pelo menos um sal de cobre. Os sais de cobre adequados incluem, por exemplo, dodecilbenzenossulfonato de cobre e complexos de EDTA de cobre, incluindo, por exemplo, Na₂CuEDTA e (NH₄)₂CuEDTA. Preferivelmente, a composição contém de 3 % a 10 % (do peso de DCOIT) de pelo menos um sal de cobre, mais preferivelmente de 5 % a 8 % (do peso de DCOIT). Em uma composição compreendendo DCOIT, IPBC, um dos 4-hidroxibenzoatos de alquila, água, tensoativos, cargas, espessantes e sais de cobre, preferivelmente a quantidade de sal(is) de cobre é de 0,3 % a 1,8 %, mais preferivelmente de 0,5 % a 1,4 % (porcentagens com base na composição inteira).

Preferivelmente, a composição contém de 50 % a 100 % (do peso de DCOIT) de pelo menos uma carga inorgânica, mais preferivelmente de 60 % a 90 % (do peso de DCOIT). Em uma composição que compreende DCOIT, IPBC, um dos 4-hidroxibenzoatos de alquila, água, tensoativos, cargas e espessantes, preferivelmente a quantidade de carga(s) inorgânica(s) é de 6,5 % a 13,5 %, mais preferivelmente de 8 % a 12 % (porcentagens com base na composição inteira). As cargas inorgânicas preferíveis incluem, por exemplo, carbonato de cálcio, sílica, celita, talco, dióxido de titânio e argila, incluindo caulim.

Preferivelmente, a composição contém de 7 % a 37 % (do peso de DCOIT) de pelo menos um tensoativo, mais preferivelmente de 11 % a 30 % (do peso de DCOIT). Em uma composição que compreende DCOIT, IPBC, um dos 4-hidroxibenzoatos de alquila, água, tensoativos, cargas e espessantes, preferivelmente pelo menos 1 % de pelo menos um tensoativo está presente na composição, mais preferivelmente pelo menos 1,5 %, mais preferivelmente pelo menos 2 %. Preferivelmente, a quantidade de tensoativo(s) não é mais do

que 6 %, mais preferivelmente não mais do que 5 %, e o mais preferível não mais do que 4,5 %. Os tensoativos preferidos incluem, por exemplo, tensoativos não iônicos, incluindo 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol; álcoois C₉-C₁₁ etoxilados com 2 a 10 moles de óxido de etileno; e ácido naftalenossulfônico/polímeros de formaldeído; e sais de metal de dodecilbenzenossulfonato. Os álcoois ramificados C₉-C₁₁ etoxilados com 2 a 10 moles de óxido de etileno são especialmente preferidos.

Preferivelmente, a composição contém de 3 % a 9 % (do peso de DCOIT) de pelo menos um espessante, mais preferivelmente de 4 % a 7 % (do peso de DCOIT). Os espessantes adequados incluem, por exemplo, goma xantana, sais de ácido silícico, polímeros de ácido acrílico e copolímeros, e silicatos de metal coloidais. Em uma composição que compreende DCOIT, IPBC, um dos 4-hidroxibenzoatos de alquila, água, tensoativos, cargas e espessantes, preferivelmente a quantidade de espessante(s) é de 0,4 % a 1,2 %, mais preferivelmente de 0,5 % a 1 %.

Em certas formas de realização da invenção, a composição compreende de 10 % a 18 % de DCOIT; de 4,5 % a 9 % de IPBC; de 2 % a 8 % de pelo menos um de 4-hidroxibenzoato de metila, 4-hidroxibenzoato de etila e 4-hidroxibenzoato de propila; de 50 % a 72 % de água; de 6,5 % a 13,5 % de pelo menos uma carga inorgânica; de 0,4 % a 1,2 % de pelo menos um espessante; de 0,3 % a 1,8 % de pelo menos um sal de cobre; e de 1 % a 5 % de pelo menos um tensoativo; alternativamente de 11 % a 15 % de DCOIT; de 5,5 % a 7,5 % de IPBC; de 3,5 % a 6 % de pelo menos um de 4-hidroxibenzoato de metila, 4-hidroxibenzoato de etila e 4-hidroxibenzoato de propila; de 55 % a 65 % de água; de 8 % a 12 % de pelo menos uma carga inorgânica; de 0,5 % a 1 % de pelo menos um espessante; de 0,5 % a 1,4 % de pelo menos um sal de cobre; e de 1,5 % a 4,5 % de pelo menos um tensoativo.

Em algumas formas de realização desta invenção, a composição é produzida mediante a adição de tensoativo(s) na água, depois a

adição de 4-hidroxibenzoato(s) de alquila e aquecimento, preferivelmente de 40 °C a 60 °C, depois a adição de DCOIT fundido. Esta mistura tipicamente é esfriada, depois os ingredientes remanescentes são adicionados. Preferivelmente, a mistura é triturada em um tamanho de partícula menor do que 70 microns, preferivelmente menor do que 50 microns, preferivelmente em uma temperatura não maior do que 30 °C, alternativamente não maior do que 25 °C. O tamanho de partícula é determinado opticamente, com um microscópio eletrônico de varredura, ou usando analisadores comerciais do tamanho de partícula, por exemplo, aqueles usando dispersão da luz a laser para determinar o tamanho de partícula. Tipicamente, partículas menores fornecem maior estabilidade à dispersão. Preferivelmente, pelo menos 95 % das partículas estão na faixa de 10 µ a 50 µ, mais preferivelmente de 15 µ a 40 µ. Preferivelmente, a dispersão é estável com referência à cristalização de DCOIT e/ou IPBC, assim como sendo estável com referência à aglomeração das partículas.

Os ingredientes da dispersão aquosa são agitados com qualquer equipamento de mistura capaz de produzir uma dispersão estável, por exemplo, misturadores a vácuo, homogenizadores de rotor/estator, emulsificantes lineares, misturadores estáticos, homogenizadores de pistão, homogenizadores ultrassônicos, jatos ou esguichos de alta velocidade, e moinhos de bolas.

EXEMPLOS

Exemplo 1: Misturas de três componentes contendo DCOIT & IPBC

Uma mistura de DCOIT:IPBC, 2:1, foi combinada com um terceiro componente para avaliar o efeito de um terceiro componente sobre o ponto de fusão. A mistura de DCOIT/IPBC tinha um ponto de fusão de 31 a 36 °C. Os resultados foram melhores para os 4-hidroxibenzoatos de alquila, os dados com relação à variação das porcentagens dos quais são resumidos na Tabela 1 abaixo. Outros compostos sólidos adequados testados e observados

para serem insolúveis ou para diminuírem o ponto de fusão para menos do que os 4-hidroxibenzoatos de alquila incluídos benziisotiazolona (BIT), BIT de n-butila, carbendazim, clorotalonila, diuron, folpet, irgarol, OIT, permetrina, propiconazol, tebuconazol, terbutrina, terbutilazina, tiabendazol e omadina de zinco. Uma combinação de 87 % de DCOIT:IPBC 2:1 e dois tensoativos: 65 % de álcool C₁₁ ramificado, 7 unidades de óxido de etileno e 6,5 % de álcool C₉-C₁₁ ramificado, 2,5 unidades de óxido de etileno, fundidos em 32 °C.

Tabela 1: Pontos de fusão (°C) com 4-hidroxibenzoato de metila, etila e propila como o 3º componente

Componente	10 %	15 %	20 %	25 %	30 %
Metila	20-30		12-20 ¹		
Etila	ca. 25		ca. 25		
Propila	20-30	20-25	12-20 ²	15-20	18-21
Metil:propila, 1:1			ca. 32		

10 1. DSC mostrou que esta amostra cristalizou em ca. -30 °C no esfriamento, depois fundido em 12 a 20 °C no reaquecimento. DSC também mostrou que uma amostra contendo 13 % de 4-hidroxibenzoato de metila cristalizou em ca. -25 °C.

2. DSC mostrou cristalização em ca. -25 °C.

15 Exemplo 2: Preparação de uma composição aquosa compreendendo DCOIT/IPBC/4-hidroxibenzoato de metila

Os ingredientes listados abaixo na Tabela 2 foram combinados de acordo com o procedimento mencionado abaixo. A análise de DSC da dispersão resultante revelou um ponto de cristalização no esfriamento de -30 °C.

20 Tabela 2

	Ingrediente	Quantidade. %
1	Água	60,30
2	DCOIT	13,50
3	IPBC	6,50
4	Álcool C ₁₁ ramificado, 7 unidades de óxido de etileno	1,50
5	Álcool C ₉ -C ₁₁ ramificado, 2,5 unidades de óxido de etileno	1,50
6	Silicato de magnésio alumínio	0,30
7	Goma xantana	0,50
8	EDTA de cobre	0,90

9	Caulim FP 80	10,00
10	4-hidroxibenzoato de metila	5,00

Carregado 20 % em lugar de 60,3 % de 1, Adicionado 4 e 0,5 % em lugar de 1,5 de 5. Misturados homogeneamente sob agitação. Adicionado 10 e aquecido para 45 a 50 °C e adicionado subseqüentemente 2 fundido sob agitação e homogeneamente misturado. Adicionada a 2ª parte de 5 1 (40,3 %). Esfriado para 25 °C, Adicionados 3, 9 e 8 em série e misturados homogeneamente mediante agitação. Adicionado 6 em porções enquanto se agita em homogeneidade e adicionado 7 que foi umedecido (pré-misturado) com o resto de 5 (1 %). Homogeneamente misturados. A mistura foi triturada para 40 µ por meio de um DYNO Mill. A temperatura de moagem foi mantida abaixo de 26 °C.

Aparência da mistura final: dispersão azulada-esverdeada, pH ~7,4

Exemplo 3: Composição aquosa com quantidades variáveis de 4-hidroxibenzoato de metila

Amostras da composição descrita no Exemplo 2 foram preparadas com 0 a 5 % de 4-hidroxibenzoato de metila (HMB). Uma parte das amostras foi aquecida para 40 °C durante duas horas, depois esfriada para a temperatura ambiente (r.t.), enquanto uma outra parte foi mantida em temperatura ambiente por toda parte. Observações das amostras em vários momentos são dispostas em forma de tabela abaixo na Tabela 3.

Tabela 3

%HMB	pH	2 h, 40 °C	3 dias, 40 °C-> r.t.	2 h, r.t.	3 dias, r.t.
0	6,92	ffp ¹	ffp	ffp + aggl ²	ffp + aggl
1	6,92	Ffp	ffp	muitos aggl	muitos aggl
2	6,87	Ffp	ffp	poucos aggl	poucos aggl
3	6,85	Ffp	ffp	muito poucos aggl	muito poucos aggl
4	6,87	Ffp	ffp	ffp	ffp
5	6,84	Ffp	ffp	ffp	ffp

1. pasta de circulação livre (ffp)
2. aglomerados

REIVINDICAÇÕES

1. Composição biocida, caracterizada pelo fato de que compreende uma mistura de:

(a) de 50 % a 70 % de 4,5-dicloro-2-octil-3(2H)-isotiazolona;

5 (b) de 20 % a 30 % de carbamato de 3-iodopropargil-N-butila;

e

(c) de 5 % a 30 % de 4-hidroxibenzoato de alquila C₁-C₄;

em que as porcentagens são em relação à soma das massas dos componentes (a), (b) e (c); e

10 em que o 4-hidroxibenzoato de alquila C₁-C₄ é pelo menos um de 4-hidroxibenzoato de metila, 4-hidroxibenzoato de etila e 4-hidroxibenzoato de propila.

2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende de 52 % a 68 % de 4,5-dicloro-2-octil-3(2H)-isotiazolona, de 20 a 28 % de carbamato de 3-iodopropargil-N-butila e de 15 10 % a 25 % de pelo menos um de 4-hidroxibenzoato de metila, 4-hidroxibenzoato de etila e 4-hidroxibenzoato de propila.

3. Composição de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que ainda compreende pelo menos um tensoativo.

20 4. Composição de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que uma mistura de 4,5-dicloro-2-octil-3(2H)-isotiazolona, carbamato de 3-iodopropargil-N-butila e pelo menos um de 4-hidroxibenzoato de metila, 4-hidroxibenzoato de etila e 4-hidroxibenzoato de propila compreende de 15 % a 35 % da composição; água compreende de 50 % a 75 25 % da composição; e uma combinação compreendendo tensoativos, cargas inorgânicas e espessantes compreende de 10 % a 20 % da composição.

5. Composição de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que os tensoativos compreendem pelo menos um álcool ramificado C₉-C₁₁ etoxilado com 2 a 10 moles de óxido de etileno e as cargas

inorgânicas compreendem caulim.

6. Composição biocida de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) de 10 % a 18 % de 4,5-dicloro-2-octil-3(2H)-isotiazolona;

5 (b) de 4,5 % a 9 % de carbamato de 3-iodopropargil-N-butila;

(c) de 2 % a 8 % de pelo menos um 4-hidroxibenzoato de alquila C₁-C₄;

(d) de 50 % a 72 % de água; e

10 (e) de 10 % a 20 % de uma combinação compreendendo tensoativos, cargas inorgânicas e espessantes.

7. Composição biocida de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que os tensoativos compreendem pelo menos um álcool ramificado C₉-C₁₁ etoxilado com 2 a 10 moles de óxido de etileno e as cargas inorgânicas compreendem caulim.

15 8. Composição biocida de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que compreende de 10 % a 18 % de 4,5-dicloro-2-octil-3(2H)-isotiazolona; de 4,5 % a 9 % de carbamato de 3-iodopropargil-N-butila; de 2 % a 8 % de pelo menos um de 4-hidroxibenzoato de metila, 4-hidroxibenzoato de etila e 4-hidroxibenzoato de propila; de 50 % a 72 % de
20 água; de 6,5 % a 13,5 % de pelo menos uma carga inorgânica; de 0,4 % a 1,2 % de pelo menos um espessante; de 0,3 % a 1,8 % de pelo menos um sal de cobre; e de 1 % a 5 % de pelo menos um tensoativo.

RESUMO

“COMPOSIÇÃO BIOCIDA DE BAIXO PONTO DE FUSÃO
COMPREENDENDO 4,5-DICLORO-2-OCTIL-3(2H)-ISOTIAZOLONA,
CARBAMATO DE 3-IODOPROPARGIL-N-BUTILA E 4-
5 HIDROXIBENZOATO DE ALQUILA C₁-C₄”

Uma composição biocida de baixo ponto de fusão que
compreende 4,5-dicloro-2-octil-3(2H)-isotiazolona, carbamato de 3-
iodopropargil-N-butila e pelo menos um 4-hidroxibenzoato de alquila C₁-C₄.
A composição é estável com referência a aglomeração e cristalização em
10 temperatura ambiente.