

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 999 380**

51 Int. Cl.:

**A01N 43/80** (2006.01)

**C09D 5/14** (2006.01)

**C09D 7/63** (2008.01)

**A01P 1/00** (2006.01)

**A01P 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.02.2017 PCT/EP2017/000211**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.09.2017 WO17148572**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.02.2017 E 17707761 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2024 EP 3422854**

54 Título: **Procedimiento para reducir la infestación microbiana de productos industriales**

30 Prioridad:

**01.03.2016 EP 16000487**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**25.02.2025**

73 Titular/es:

**THOR GMBH (100.00%)**

**Landwehrstrasse 1**

**67346 Speyer, DE**

72 Inventor/es:

**BAUM, RÜDIGER;**

**HAHN, PETER ERICH;**

**SCHMIDT, HANS-JÜRGEN y**

**WUNDER, THOMAS**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 999 380 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

Procedimiento para reducir la infestación microbiana de productos industriales

5 La invención se refiere a un procedimiento para reducir la infestación microbiana de productos, en cuyo marco se utiliza 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona con un contenido de 2-metil-4-isotiazolin-3-ona en el intervalo del 0 al 2% en peso, con respecto a la proporción total de 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona, que se descompone al menos en gran medida en una etapa siguiente del procedimiento. El procedimiento según la invención se caracteriza además por que en otra etapa del procedimiento se utiliza al menos otro componente para la conservación posterior de los productos.

10 Los productos técnicos, especialmente acuosos, tales como pinturas, barnices, emulsiones y productos cosméticos, se producen habitualmente utilizando materias primas naturales o biodegradables. A este respecto, estas materias primas y el agua utilizada como disolvente están generalmente contaminadas con gérmenes, tales como bacterias, levaduras y hongos. Si se prescinde de una conservación en la producción de estos productos, estos pueden presentar recuentos elevados de gérmenes apenas un día después de su producción.

15 Para garantizar que estos productos cumplan los requisitos higiénicos y garantizar así la durabilidad de los productos técnicos, se añaden a los productos los denominados biocidas. Uno de estos biocidas es la 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona (CMIT). Esta presenta un buen efecto biocida, pero tiene varias desventajas en su manipulación práctica. Por ejemplo, este compuesto puede provocar alergias en las personas que lo manipulan.

20 Para superar las desventajas de esta CMIT, que es extremadamente eficaz pero que también acarrea desventajas para el usuario final, se utiliza desde comienzos de la década de 1990 la mezcla, divulgada en el documento EP 1 005 271 B1, de isotiazolinonas 2-metilisotiazolin-3-ona (MIT) y 1,2-bencisotiazolin-3-ona (BIT) como composición biocida. Esta mezcla se comercializa por Thor GmbH (Speyer, República Federal de Alemania) como Acticide® MBS y actualmente representa el referente en la conservación en envase de pinturas y revocos a base de agua. Esta composición biocida tiene la ventaja de que, gracias a la selección específica de las dos isotiazolinonas, presenta una alta eficacia con un potencial de sensibilización significativamente bajo en comparación con la 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona.

25 A pesar del cambio a Acticide® MBS como alternativa a la 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona, en los productos conservados con Acticide® MBS todavía está contenida la MIT, que puede provocar eccema de contacto y también eczema de contacto aerogénico en personas alérgicas o, respectivamente, con un alto grado de sensibilización.

30 Además, el documento WO 2015/082063 A1 divulga un procedimiento para producir un agente de recubrimiento cuyo contenido de 5-cloro-2-metil-4-isotiazolona se encuentra en el intervalo de 0 a 1 ppm después de llevar a cabo una descomposición química, y que se conserva con conservantes seleccionados del grupo que consiste en 2-metilisotiazolin-3-ona, 1,2-bencisotiazolin-3-ona, N-metil-1,2-bencisotiazolin-3-ona y 2-n-octilisotiazolin-3-ona.

35 Sin embargo, debido a las circunstancias descritas al principio, no es posible prescindir por completo de conservantes eficaces.

40 Una posible solución se propone en la patente alemana publicada DE 198 10 819 A1. Este documento se refiere a un procedimiento para la producción de agentes de recubrimiento que se pretende que sean adecuados para personas alérgicas a las isotiazolinonas. En el marco del procedimiento, los agentes de recubrimiento que contienen las isotiazolinonas se mezclan con reactivos tales como tiosulfato de sodio, cuyo objetivo es descomponer la o las isotiazolinonas mediante una reacción química de tal manera que se creen subproductos inofensivos para las personas alérgicas.

45 Sin embargo, presentan la desventaja de que las isotiazolinonas, en particular la MIT, no se destruyen de forma cuantitativa o, respectivamente, irreversible por medio del procedimiento descrito, lo que significa que todavía están presentes en los productos y en los subproductos y pueden causar aún problemas a las personas alérgicas, o, respectivamente, provocar eczema de contacto o, respectivamente, eczema de contacto aerogénico a personas con alto grado de sensibilización. En los experimentos realizados por los inventores en el marco de la invención se ha demostrado que, por ejemplo, la 2-metilisotiazolin-3-ona presente en una pintura de dispersión acuosa no podía destruirse de forma cuantitativa ni irreversible por medio del tiosulfato de sodio.

50 Por lo tanto, un objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento por medio del cual se puedan producir productos que también sean adecuados para personas alérgicas a la 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona o, respectivamente, a la 2-metilisotiazolin-3-ona, o, respectivamente, que sean adecuados para personas con un alto grado de sensibilización frente a la 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona y a la 2-metilisotiazolin-3-ona. A este respecto, en el marco de este procedimiento no se debe prescindir del uso de 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona.

55 Este objetivo se logra mediante un procedimiento para reducir la infestación microbiana de un producto que comprende las etapas:

(A) proporcionar un producto,

(B) añadir de 1 a 100 ppm de 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona con un contenido de 2-metil-4-isotiazolin-3-ona en el intervalo del 0 al 2% en peso, con respecto a la proporción total de 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona,

(C) descomponer la 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona utilizando al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en cisteína, mercaptoetanol, ácido mercaptopropiónico, mercaptopropionato de metilo, glutatión, tioglicolato, tiosulfato de sodio, bisulfito de sodio, piritona, mercaptopiridina, ditiotreitol, mercaptoetanosulfonato y formaldehído sulfoxilato de sodio y

(D) añadir al menos un biocida seleccionado del grupo constituido por 1,2-bencisotiazolin-3-ona en una cantidad de 1 a 1.000 ppm, 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamida en una cantidad de 1 a 2.500 ppm, 2,2-dibromomalonamida, tetrametilacetilendiurea, formaldehído, glutaraldehído, fenoxietanol, 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol en una cantidad en el intervalo de 1 a 2.000 ppm, piritona de zinc en una cantidad en el intervalo de 1 a 2.500 ppm, piritona de sodio, alcohol bencílico, N-butilcarbamato de 3-yodopropargilo, 2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona, 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona, una fuente de plata en una cantidad en el intervalo de 1 a 500 ppm, 2-metil-1,2-bencisotiazolin-3-ona, etilhexilglicerol, 1,2-octanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,2-decanodiol, éster propílico del ácido p-hidroxibenzoico, ácido sórbico, ácido benzoico, ácido ascórbico, cloruro de benzalconio, cloruro de dimetildidodecilamonio, terbutrina, diurón, carbendazima, tebuconazol y o-fenilfenol, excepto un procedimiento en cuyo marco a una dispersión de estireno-acrilato sin conservantes se añaden 20 ppm de 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona, con un contenido de 2-metilisotiazolin-3-ona < 1% en peso, y la dispersión de estireno-acrilato conservada de esta forma se utiliza a continuación para la producción de una pintura de dispersión a base de agua, en el que la pintura producida presenta la composición siguiente:

25,7% en peso de agua

0,2% en peso de agente humectante y dispersante a base de acrilato

0,2% en peso de antiespumante a base de aceite mineral

2,0% en peso de ablandador de agua (polifosfato de sodio)

0,2% en peso de amoníaco

4,0% en peso de óxido de titanio (pigmento)

51,0% en peso de carbonato de calcio (carga)

5,0% en peso de talco (carga)

0,4% en peso de éter de celulosa

2,0% en peso de disolvente orgánico para reducir la temperatura mínima de formación de película

9,0% en peso de la dispersión de acrilato de estireno conservada con 20 ppm de 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona

20 ppm de 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona, con un contenido de 2-metilisotiazolin-3-ona < 1% en peso,

en el que después de la producción de la pintura de dispersión se descomponen las isotiazolin-3-onas mediante la adición de 50 ppm de cisteína, con respecto a la pintura de dispersión, y para su posterior conservación, con respecto a la pintura de dispersión, se añaden 50 ppm de 1,2-bencisotiazolin-3-ona, 100 ppm de 2-mercaptopyridina-N-óxido de zinc y 10 ppm de óxido de zinc.

Según una forma de realización, la presente invención no se refiere a un procedimiento en cuyo marco se produce una pintura de dispersión con un contenido de 50 ppm de 1,2-bencisotiazolin-3-ona, 100 ppm de 2-mercaptopyridina-N-óxido de zinc (piritona de zinc) y 10 ppm de óxido de zinc.

La presente invención, utilizando la extremadamente eficaz 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona, permite conservar dichos productos durante su producción y tratarlos antes de su comercialización de tal manera que ya no esté presente la 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona en el producto final, lo que podría causar problemas a personas con un alto grado de sensibilización frente a la 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona. El uso de 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona durante la producción de los productos tiene la ventaja de que por medio de este biocida de amplio espectro muy eficaz se pueden inactivar eficazmente los microorganismos introducidos por los componentes individuales de los respectivos productos, de modo que tras la destrucción selectiva de la 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona se obtienen productos casi estériles que se pueden conservar posteriormente por medio de biocidas.

5 El producto que se proporciona en la etapa (A) del procedimiento es generalmente un producto seleccionado del grupo que consiste en pinturas, pinturas para interiores, lacas, barnices, revoques, revoques para interiores, emulsiones, látices, dispersiones poliméricas, sulfonatos de lignina, suspensiones de creta, suspensiones minerales, masas cerámicas, adhesivos, selladores, productos que contienen caseína, productos que contienen almidón, emulsiones bituminosas, soluciones tensioactivas, combustibles, agentes de limpieza, pastas pigmentarias y dispersiones pigmentarias, tintas, líquidos litográficos, espesantes, productos cosméticos, artículos de tocador, circuitos de agua, líquidos para el procesamiento de papel, líquidos para la producción de cuero, líquidos para la producción textil, aceites de perforación y corte, líquidos hidráulicos y lubricantes refrigerantes.

10 A este respecto, por el término "producto" se entiende tanto productos finales como productos intermedios. Según una forma de realización particularmente preferida de la invención, el producto es una emulsión polimérica o el precursor de una pintura para interiores o de un revoque para interiores. A este respecto, precursor significa que estos productos se tratan antes de su comercialización de tal forma que la 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona presente en los productos se descomponga idealmente de forma cuantitativa.

15 Según otra forma de realización de la invención, el producto es un producto a base de agua. A este respecto, el contenido de agua se encuentra generalmente en el intervalo del 5 al 99,9% en peso.

20 El producto obtenido en la etapa (A) del procedimiento se caracteriza preferentemente por que presenta un contenido de 2-metil-4-isotiazolin-3-ona en el intervalo de 0 a 1 ppm, con respecto al producto. Según una forma de realización preferida de la invención, el producto obtenido en la etapa (A) del procedimiento presenta un contenido de 2-metil-4-isotiazolin-3-ona en el intervalo de 0,1 ppm a 0 ppm, según una forma de realización particularmente preferida de 0 ppm. Debido al contenido insignificamente bajo de 2-metil-4-isotiazolin-3-ona en el producto proporcionado, se pueden obtener por medio del procedimiento según la invención, utilizando 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona con un contenido definido anteriormente de 2-metil-4-isotiazolin-3-ona, productos conservados, cuyo conservante se puede descomponer fácilmente de una forma específica en cualquier punto temporal deseado, de modo que se pueden obtener productos (finales) exentos de 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona y 2-metil-4-isotiazolin-3-ona.

30 La producción a gran escala de 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona o, respectivamente, 2-metilisotiazolin-3-ona es conocida y puede llevarse a cabo de diversas formas, que proporcionan todas una mezcla de 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona y 2-metilisotiazolin-3-ona. Por ejemplo, el documento U.S.3.849.430 A describe dos alternativas que proporcionan una mezcla de 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona o, respectivamente, 2-metilisotiazolin-3-ona. Tal como se ha descrito al comienzo, la 2-metilisotiazolin-3-ona contenida en la mezcla de 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona y 2-metilisotiazolin-3-ona no se puede destruir fácilmente, de modo que los productos (finales) conservados con 2-metilisotiazolin-3-ona pueden causar problemas a las personas alérgicas o, respectivamente, con un alto grado de sensibilización frente a la 2-metilisotiazolin-3-ona. Una forma de evitar este problema sería prescindir por completo del uso de 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona que contiene 2-metilisotiazolin-3-ona.

40 Sin embargo, la presente invención permite el uso adicional de 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona, en forma de una mezcla completamente nueva, que contiene la 2-metil-4-isotiazolin-3-ona en el intervalo del 0 al 2% en peso, con respecto a la proporción total de 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona, preferentemente en el intervalo del 0 al 1% en peso, respectivamente con respecto a la proporción total de 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona.

45 Tal como se ha descrito anteriormente, la producción a gran escala de 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona o, respectivamente, 2-metilisotiazolin-3-ona siempre produce una mezcla de 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona y 2-metilisotiazolin-3-ona. Mientras que las composiciones biocidas que contienen 2-metilisotiazolin-3-ona con una pequeña proporción de 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona están disponibles comercialmente, las composiciones de 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona con un contenido de 2-metil-4-isotiazolin-3-ona en el intervalo del 0 al 2% en peso, con respecto a la proporción total de 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona, no están disponibles comercialmente.

50 Un experto en la técnica puede producir la 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona con la pequeña proporción de 2-metil-4-isotiazolin-3-ona requerida según la invención, que se utiliza en la etapa (B) del procedimiento, a partir de mezclas de 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona y 2-metilisotiazolin-3-ona utilizando procedimientos de separación conocidos, tales como cromatografía, extracción o, respectivamente, precipitación fraccionada. Los expertos en la técnica, mediante procedimientos conocidos por los mismos, por ejemplo mediante HPLC cuantitativa, pueden determinar la pureza de la 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona o, respectivamente, su contenido en los productos correspondientes.

60 La 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona con un contenido de 2-metil-4-isotiazolin-3-ona en el intervalo del 0 al 2% en peso, con respecto a la proporción total de 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona, se añade al producto respectivo en la etapa (B) del procedimiento en una cantidad en el intervalo de 1 ppm a 100 ppm, preferentemente en el intervalo de 5 ppm a 50 ppm, de forma particularmente preferida en el intervalo de 5 ppm a 30 ppm, con respecto al producto.

65 La presente invención se refiere en general a un procedimiento para reducir la infestación microbiana de un producto. A los efectos de la invención, se entiende por "reducir la infestación microbiana de un producto" que mediante la introducción de una cantidad de 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona que contiene 2-metil-4-isotiazolin-3-ona en el intervalo del 0 al 2% en peso, con respecto a la proporción total de 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona, en el producto,

se ralentiza de forma demostrable o, respectivamente, se suprime completamente el crecimiento microbiano de los microorganismos contenidos en los respectivos productos.

5 En la etapa (B) del procedimiento se añaden al producto de 1 a 100 ppm, preferentemente de 5 a 50 ppm, de forma particularmente preferida de 5 a 30 ppm de 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona con un contenido de 2-metil-4-isotiazolin-3-ona en el intervalo del 0 al 2% en peso, preferentemente con un contenido de 2-metil-4-isotiazolin-3-ona en el intervalo del 0 al 1% en peso, con respecto a la proporción total de 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona. De esta forma se obtiene un producto conservado con 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona, cuyo conservante se puede descomponer fácilmente de una forma específica en cualquier punto temporal deseado en la etapa (C) del procedimiento.

10 En el marco de la etapa (C) del procedimiento, la 5-cloro-2-metil-4-isotiazolona-3 añadida en la etapa (B) del procedimiento se descompone o, respectivamente, se degrada por medio de al menos un compuesto que descompone la 5-cloro-2-metil-4-isotiazolona que se selecciona del grupo constituido por cisteína, mercaptoetanol, ácido mercaptopropiónico, mercaptopropionato de metilo, glutatión, tioglicolato, tiosulfato de sodio, bisulfito de sodio, piritona, mercaptopiridina, ditiotreitolo, mercaptoetanosulfonato y formaldehído sulfoxilato de sodio.

15 La 5-cloro-2-metil-4-isotiazolona se degrada o, respectivamente, se descompone preferentemente de tal manera que el contenido de 5-cloro-2-metil-4-isotiazolona en el producto en el espacio de un periodo de tiempo inferior a 24 horas después de la adición del, al menos un, compuesto que descompone la 5-cloro-2-metil-4-isotiazolona se encuentra, con respecto al producto total, solo en el intervalo de 0 a 0,5 ppm, preferentemente en el intervalo de 0 a 0,1 ppm.

20 En el contexto de la presente invención, "descomposición de la 5-cloro-2-metil-4-isotiazolona" significa que la 5-cloro-2-metil-4-isotiazolona en la etapa (C) del procedimiento en el espacio de un periodo de tiempo de hasta 24 horas, preferentemente en el espacio de un periodo de tiempo de 0,5 a 12 horas, de forma particularmente preferida en el espacio de un periodo de tiempo de 2 a 6 horas, se descompone o, respectivamente, se degrada de forma irreversible, de modo que después de este periodo de tiempo el contenido de 5-cloro-2-metil-4-isotiazolona, con respecto al producto, se encuentre en el intervalo de 0 a 0,5 ppm, de forma particularmente preferida en el intervalo de 0 a 0,1 ppm.

25 A este respecto, en el espacio de un periodo de tiempo de hasta 24 horas significa que la 5-cloro-2-metil-4-isotiazolona que se añadió en la etapa (B) del procedimiento en el espacio de 24 horas desde el punto temporal del contacto con el, al menos un, compuesto que descompone la 5-cloro-2-metil-4-isotiazolona se descompone de modo que el contenido total de 5-cloro-2-metil-4-isotiazolona después de estas 24 horas se encuentre en el intervalo de 0 a 0,5 ppm, con respecto al producto.

30 En el contexto de la presente invención, agente para la descomposición de 5-cloro-2-metil-4-isotiazolona significa un compuesto que descompone o, respectivamente, inactiva la 5-cloro-2-metil-4-isotiazolona mediante reacción química. A este respecto, el agente para la descomposición de la 5-cloro-2-metil-4-isotiazolona ocasiona que la 5-cloro-2-metil-4-isotiazolona presente en el producto se reduzca a un contenido en el intervalo de 0 a 0,5 en el espacio de los periodos de tiempo definidos anteriormente. Dichos agentes o, respectivamente, compuestos son conocidos por los expertos en la técnica. Por lo tanto, seleccionarlos es una práctica profesional habitual.

35 Según la invención, el agente para la descomposición de la 5-cloro-2-metil-4-isotiazolona utilizado en la etapa (C) del procedimiento es al menos un compuesto que se selecciona del grupo que consiste en cisteína, mercaptoetanol, ácido mercaptopropiónico, mercaptopropionato de metilo, glutatión, tioglicolato, tiosulfato de sodio, bisulfito de sodio, piritona, mercaptopiridina, ditiotreitolo, mercaptoetanosulfonato y formaldehído sulfoxilato de sodio. Según una forma de realización particularmente preferida de la invención, el agente para la descomposición de la 5-cloro-2-metil-4-isotiazolona es cisteína.

40 La cantidad de compuesto(s) utilizada para la descomposición de la 5-cloro-2-metil-4-isotiazolona o, respectivamente, su relación molar con respecto a la 5-cloro-2-metil-4-isotiazolona contenida en los productos puede variar en un amplio intervalo. La relación molar de la 5-cloro-2-metil-4-isotiazolona con respecto al, al menos un, compuesto con el que se descompone se encuentra habitualmente en el intervalo de 20:1 a 1:20, preferentemente en el intervalo de 5:1 a 1:5, de forma particularmente preferida en el intervalo de 2:1 a 1:2.

45 Según una forma de realización preferida de la invención, el procedimiento según la invención se caracteriza por que, para la descomposición de la 5-cloro-2-metil-4-isotiazolona en la etapa (C) del procedimiento, se utiliza cisteína en una cantidad en el intervalo de 1 a 200 ppm, preferentemente de 5 a 25 ppm, con respecto al producto utilizado.

50 Después de la descomposición de la 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona en la etapa (C) del procedimiento, el producto se encuentra de forma ideal exento de infestación microbiana, pero es posible que aún no esté protegido contra gérmenes recién introducidos debido a la falta de un conservante.

55 Según una forma de realización alternativa de la invención, en el marco del procedimiento según la invención, en una etapa (D) del procedimiento, el valor del pH en el producto que se va a conservar se ajusta a un valor del pH en el intervalo de 9,5 a 12, preferentemente a un valor del pH en el intervalo de 10,5 a 11,5. El valor del pH se ajusta

preferentemente mediante la adición de NaOH y/o KOH. En el caso de una pintura de dispersión, el solicitante pudo demostrar que después de la descomposición de la 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona y de ajustar el valor del pH a un valor de pH en el intervalo de 9,5 a 12, esta posee una estabilidad en almacenamiento de al menos 6 meses.

5 Según la invención, en la etapa (D) del procedimiento se añade al menos un biocida adicional seleccionado del grupo constituido por 1,2-bencisotiazolin-3-ona en una cantidad de 1 a 1.000 ppm, 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamida en una cantidad de 1 a 2.500 ppm, 2,2-dibromomalonamida, tetrametilacetilendiurea, formaldehído, glutaraldehído, fenoxietanol, 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol en una cantidad en el intervalo de 1 a 2.000 ppm, piritona de zinc en una cantidad en el intervalo de 1 a 2.500 ppm, piritona de sodio, alcohol bencílico, N-butilcarbamato de 3-yodopropargilo, 2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona, 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona, una fuente de plata en una cantidad en el intervalo de 1 a 500 ppm, 2-metil-1,2-bencisotiazolin-3-ona, etilhexilglicerol, 1,2-octanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,2-decanodiol, éster propílico del ácido p-hidroxibenzoico, ácido sórbico, ácido benzoico, ácido ascórbico, cloruro de benzalconio, cloruro de dimetildidodecil amonio, terbutrina, diurón, carbendazima, tebuconazol y o-fenilfenol al producto. Las cantidades indicadas anteriormente se refieren a la proporción del biocida respectivo con respecto al producto.

"Al menos un biocida adicional" en el contexto de la presente invención significa que en la etapa (D) del procedimiento se añaden uno o varios biocidas, es decir, dos, tres, cuatro, cinco o más biocidas.

20 Según una forma de realización preferida de la invención, en la etapa (D) del procedimiento se añade al menos un biocida adicional seleccionado del grupo constituido por 2,2-dibromomalonamida, tetrametilacetilendiurea, formaldehído, glutaraldehído, fenoxietanol, piritona sódica, alcohol bencílico, 3-yodopropargil-N-butilcarbamato, 2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona, 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona, 2-metil-1,2-bencisotiazolin-3-ona, etilhexilglicerol, 1,2-octanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,2-decanodiol, éster propílico del ácido p-hidroxibenzoico, ácido sórbico, ácido benzoico, ácido ascórbico, cloruro de benzalconio, dimetildidodecilo Se añadieron al producto cloruro de amonio, terbutrina, diurón, carbendazim, tebuconazol y o-fenilfenol al producto. En el contexto de la presente invención, fuente de plata significa compuestos seleccionados de entre plata elemental, sales de plata, óxido de plata, hidróxido de plata, sulfato de plata, cloruro de plata, complejos de plata y combinaciones de los mismos.

30 El biocida añadido en la etapa (D) del procedimiento sirve para conservar posteriormente los productos originariamente conservados con 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona. Debido a la descomposición de la 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona en la etapa (C) del procedimiento, los productos están de forma ideal exentos de infestaciones microbianas, pero es posible que aún no estén suficientemente protegidos contra los gérmenes recién introducidos debido a la falta de un conservante. Para garantizar esta protección, en la etapa (D) del procedimiento se añade al menos un biocida del grupo mencionado anteriormente.

Según una forma de realización preferida de la invención, el procedimiento según la invención se caracteriza por que en la etapa (D) del procedimiento se añade(n):

- 40 la 1,2-bencisotiazolin-3-ona en una cantidad de 1 a 1.000 ppm,
- la 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamida en una cantidad que en el intervalo de 1 a 2.500 ppm,
- el 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol en una cantidad en el intervalo de 1 a 2.000 ppm,
- 45 la piritona de zinc en una cantidad en el intervalo de 1 a 2.500 ppm,
- plata elemental en una cantidad en el intervalo de 1 a 500 ppm,
- 50 óxido de plata en una cantidad en el intervalo de 1 a 500 ppm,
- cloruro de plata en una cantidad en el intervalo de 1 a 500 ppm,
- la 2,2-dibromomalonamida en una cantidad en el intervalo de 1 a 2.500 ppm,
- 55 la tetrametilacetilendiurea en una cantidad en el intervalo de 5 a 5.000 ppm,
- el formaldehído en una cantidad en el intervalo de 5 a 500 ppm,
- 60 el glutaraldehído en una cantidad en el intervalo de 5 a 500 ppm,
- el fenoxietanol en una cantidad en el intervalo de 10 a 25.000 ppm,
- el 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol en una cantidad en el intervalo de 1 a 2.000 ppm,
- 65 la piritona de sodio en una cantidad en el intervalo de 1 a 2500 ppm,

el alcohol bencílico en una cantidad en el intervalo de 10 a 25.000 ppm,  
5 el 3-yodopropargil-N-butilcarbamato en una cantidad en el intervalo de 10 a 2.000 ppm,  
la 2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona en una cantidad en el intervalo de 10 a 2.000 ppm,  
la 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona en una cantidad en el intervalo de 10 a 2.000 ppm,  
10 la 2-metil-1,2-bencisotiazolin-3-ona en una cantidad en el intervalo de 1 a 1.000 ppm,  
el etilhexilglicerol en una cantidad en el intervalo de 10 a 20.000 ppm,  
el 1,2-pentanodiol en una cantidad en el intervalo de 10 a 20.000 ppm,  
15 el 1,2-hexanodiol en una cantidad en el intervalo de 10 a 20.000 ppm,  
el 1,2-octanodiol en una cantidad en el intervalo de 10 a 2.000 ppm,  
20 el 1,2-decanodiol en una cantidad en el intervalo de 10 a 20.000 ppm,  
el éster propílico del ácido p-hidroxibenzoico en una cantidad en el intervalo de 10 a 10.000 ppm,  
el ácido sórbico en una cantidad en el intervalo de 10 a 10.000 ppm,  
25 el ácido benzoico en una cantidad en el intervalo de 10 a 10.000 ppm,  
el ácido ascórbico en una cantidad en el intervalo de 10 a 10.000 ppm,  
30 el cloruro de benzalconio en una cantidad en el intervalo de 10 a 5.000 ppm,  
el cloruro de dimetildidodecilamonio en una cantidad en el intervalo de 10 a 5.000 ppm,  
la terbutrina en una cantidad en el intervalo de 10 a 2.000 ppm,  
35 el diurón en una cantidad en el intervalo de 10 a 2.000 ppm,  
la carbendazima en una cantidad en el intervalo de 10 a 2.000 ppm,  
40 el tebuconazol en una cantidad en el intervalo de 10 a 2.000 ppm y/o  
el o-fenilfenol en una cantidad en el intervalo de 1 a 10.000 ppm,  
45 en cada caso con respecto al producto que se va a conservar.

En el marco del procedimiento según la invención, se puede añadir uno de los biocidas mencionados anteriormente al producto en la etapa (D) del procedimiento en la cantidad especificada con respecto al producto que se va a conservar. Sin embargo, también se pueden añadir al producto varios, es decir, dos, tres, cuatro o más, de los biocidas especificados anteriormente en la etapa (D) del procedimiento en la cantidad especificada con respecto al producto que se va a conservar.

Según una forma de realización preferida de la invención, en una etapa de procedimiento adicional, la etapa (E) del procedimiento, se añade al producto un componente seleccionado del grupo que consiste en etilendiaminotetraacetato, una fuente de zinc y una fuente de litio. La adición del componente adicional en la etapa (D) del procedimiento ocasiona, a este respecto, un aumento en la eficacia del, al menos un, biocida añadido en la etapa (D) del procedimiento.

Según una forma de realización preferida de la invención, en la etapa (E) del procedimiento se añade al menos un compuesto de zinc seleccionado del grupo constituido por óxido de zinc, cloruro de zinc, sulfato de zinc, fosfato de zinc, hidróxido de zinc, carbonato de zinc, ascorbato de zinc, dehidroacetato de zinc y carboxilato de zinc, el producto en una cantidad en el intervalo de 10 a 5.000 ppm, con respecto al producto. Según una forma de realización particularmente preferida de la invención, en la etapa (E) del procedimiento se añade al producto al menos un compuesto de zinc seleccionado de entre óxido de zinc, cloruro de zinc y carbonato de zinc, preferentemente en el intervalo de 10 a 5.000 ppm, con respecto al producto.

Según una forma de realización preferida de la invención, en la etapa (E) del procedimiento se añade al menos un compuesto de litio, preferentemente seleccionado del grupo constituido por cloruro de litio, carbonato de litio, sulfato de litio e hidróxido de litio, en una cantidad en el intervalo de 10 a 5000 ppm, con respecto al producto. Según una forma de realización particularmente preferida de la invención, en la etapa (E) del procedimiento se añade al producto al menos un compuesto de litio seleccionado de entre cloruro de litio y carbonato de litio, preferentemente en el intervalo de 10 a 5.000 ppm, con respecto al producto.

La presente invención se describe con más detalle utilizando el ejemplo que se muestra a continuación:

A una dispersión de acrilato de estireno sin conservantes se añadieron 20 ppm de 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona, con un contenido en 2-metilisotiazolin-3-ona < 1% en peso. La dispersión de estireno-acrilato así conservada se utilizó a continuación para producir una pintura de dispersión a base de agua. La pintura producida tenía la composición siguiente:

- 25,7% en peso de agua
- 0,2% en peso de agente humectante y dispersante a base de acrilato
- 0,2% en peso de antiespumante a base de aceite mineral
- 2,0% en peso de ablandador de agua (polifosfato de sodio)
- 0,2% en peso de amoniaco
- 4,0% en peso de óxido de titanio (pigmento)
- 51,0% en peso de carbonato de calcio (carga)
- 5,0% en peso de talco (carga)
- 0,4% en peso de éter de celulosa
- 2,0% en peso de disolvente orgánico para reducir la temperatura mínima de formación de película
- 9,0% en peso de la dispersión de acrilato de estireno conservada con 20 ppm de 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona
- 20 ppm de 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona, con un contenido de 2-metilisotiazolin-3-ona < 1% en peso.

Mediante pruebas microbiológicas no se pudo determinar ningún crecimiento microbiano en la pintura de dispersión, mientras que sí se pudo detectar crecimiento microbiano en los componentes individuales. Por lo tanto, la altamente eficaz 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona fue suficiente para destruir completamente los microorganismos introducidos por medio de los componentes individuales de la pintura.

Para producir a partir de la pintura de dispersión una pintura que contuviera cantidades significativas de 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona, que fuera inocua para personas alérgicas a la 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona y la 2-metilisotiazolin-3-ona contenidas en la misma, estas isotiazolin-3-onas se descompusieron mediante la adición de 50 ppm de cisteína, con respecto a la pintura de dispersión. Después de tan solo 3 horas, la 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona ya no era detectable mediante HPLC en la pintura de dispersión.

La pintura obtenida de esta forma estaba ahora exenta de microorganismos gracias al uso del eficaz biocida de amplio espectro 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona, pero debido a la descomposición del biocida por la cisteína, fue susceptible a los microorganismos recién introducidos que pudieron alcanzar la pintura durante el almacenamiento.

Para proteger la pintura contra tales infestaciones microbianas durante el almacenamiento, para la conservación posterior se añadieron 50 ppm de 2-metil-1,2-bencisotiazolin-3-ona y 10 ppm de óxido de zinc, con respecto a la pintura de dispersión. La pintura así obtenida tenía una estabilidad en almacenamiento de al menos 6 meses.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para reducir la infestación microbiana de un producto que comprende las etapas siguientes:

5 (A) proporcionar un producto y

(B) añadir de 1 a 100 ppm de 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona con un contenido de 2-metil-4-isotiazolin-3-ona en el intervalo del 0 al 2% en peso, con respecto a la proporción total de 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona,

10 (C) descomponer la 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona utilizando al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en cisteína, mercaptoetanol, ácido mercaptopropiónico, mercaptopropionato de metilo, glutatión, tioglicolato, tiosulfato de sodio, bisulfito de sodio, piritona, mercaptopiridina, ditiotreitolo, mercaptoetanosulfonato y formaldehído sulfoxilato de sodio y

15 (D) añadir al menos un biocida seleccionado del grupo constituido por 1,2-bencisotiazolin-3-ona en una cantidad de 1 a 1.000 ppm, 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamida en una cantidad de 1 a 2.500 ppm, 2,2-dibromomalonamida, tetrametilacetilendiurea, formaldehído, glutaraldehído, fenoxietanol, 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol en una cantidad en el intervalo de 1 a 2.000 ppm, piritona de zinc en una cantidad en el intervalo de 1 a 2.500 ppm, piritona de sodio, alcohol bencílico, N-butilcarbamato de 3-yodopropargilo, 2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona, 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona, una fuente de plata en una cantidad en el intervalo de 1 a 500 ppm, 2-metil-1,2-bencisotiazolin-3-ona, etilhexilglicerol, 1,2-octanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,2-decanodiol, éster propílico del ácido p-hidroxibenzoico, ácido sórbico, ácido benzoico, ácido ascórbico, cloruro de benzalconio, cloruro de dimetildidodecilamonio, terbutrina, diurón, carbendazima, tebuconazol y o-fenilfenol, excepto un procedimiento en cuyo marco a una dispersión de estireno-acrilato sin conservantes se añaden 20 ppm de 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona, con un contenido de 2-metilisotiazolin-3-ona < 1% en peso, y la dispersión de estireno-acrilato conservada de esta forma se utiliza a continuación para la producción de una pintura de dispersión a base de agua, en el que la pintura producida presenta la composición siguiente:

25,7% en peso de agua

0,2% en peso de agente humectante y dispersante a base de acrilato

0,2% en peso de antiespumante a base de aceite mineral

2,0% en peso de ablandador de agua (polifosfato de sodio) 0,2% en peso de amoniaco

4,0% en peso de óxido de titanio (pigmento)

51,0% en peso de carbonato de calcio (carga)

5,0% en peso de talco (carga)

0,4% en peso de éter de celulosa

2,0% en peso de disolvente orgánico para reducir la temperatura mínima de formación de película

9,0% en peso de la dispersión de acrilato de estireno conservada con 20 ppm de 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona

20 ppm de 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona, con un contenido de 2-metilisotiazolin-3-ona < 1% en peso,

50 en el que después de la fabricación de la pintura de dispersión se descomponen las isotiazolin-3-onas mediante la adición de 50 ppm de cisteína, con respecto a la pintura de dispersión, y para su posterior conservación, con respecto a la pintura de dispersión, se añaden 50 ppm de 1,2-bencisotiazolin-3-ona, 100 ppm de 2-mercaptopiridina-N-óxido de zinc y 10 ppm de óxido de zinc.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que en la etapa (D) del procedimiento se añade(n):

la 2,2-dibromomalonamida en una cantidad en el intervalo de 1 a 2.500 ppm,

60 la tetrametilacetilendiurea en una cantidad en el intervalo de 5 a 5.000 ppm,

el formaldehído en una cantidad en el intervalo de 5 a 500 ppm,

el glutaraldehído en una cantidad en el intervalo de 5 a 500 ppm,

65 el fenoxietanol en una cantidad en el intervalo de 10 a 25.000 ppm,

## ES 2 999 380 T3

- el 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol en una cantidad en el intervalo de 1 a 2.000 ppm,  
la piritiona de sodio en una cantidad en el intervalo de 1 a 2500 ppm,  
5 el alcohol bencílico en una cantidad en el intervalo de 10 a 25.000 ppm,  
el 3-yodopropargil-N-butilcarbamato en una cantidad en el intervalo de 10 a 2.000 ppm,  
10 la 2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona en una cantidad en el intervalo de 10 a 2.000 ppm,0 ppm,  
la 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona en una cantidad en el intervalo de 10 a 2.000 ppm,  
15 la 2-metil-1,2-bencisotiazolin-3-ona en una cantidad en el intervalo de 1 a 1.000 ppm,  
plata elemental en una cantidad en el intervalo de 1 a 500 ppm,  
óxido de plata en una cantidad en el intervalo de 1 a 500 ppm,  
20 cloruro de plata en una cantidad en el intervalo de 1 a 500 ppm,  
el etilhexilglicerol en una cantidad en el intervalo de 10 a 20.000 ppm,  
el 1,2-pentanodiol en una cantidad en el intervalo de 10 a 20.000 ppm,  
25 el 1,2-hexanodiol en una cantidad en el intervalo de 10 a 20.000 ppm,  
el 1,2-octanodiol en una cantidad en el intervalo de 10 a 2.000 ppm,  
30 el 1,2-decanodiol en una cantidad en el intervalo de 10 a 20.000 ppm,  
el éster propílico del ácido p-hidroxibenzoico en una cantidad en el intervalo de 10 a 10.000 ppm,  
el ácido sórbico en una cantidad en el intervalo de 10 a 10.000 ppm,  
35 el ácido benzoico en una cantidad en el intervalo de 10 a 10.00  
el ácido ascórbico en una cantidad en el intervalo de 10 a 10.000 ppm,  
40 el cloruro de benzalconio en una cantidad en el intervalo de 10 a 5.000 ppm,  
el cloruro de dimetilidodecilamonio en una cantidad en el intervalo de 10 a 5.000 ppm,  
45 la terbutrina en una cantidad en el intervalo de 10 a 2.000 ppm,  
el diurón en una cantidad en el intervalo de 10 a 2.000 ppm,  
la carbendazima en una cantidad en el intervalo de 10 a 2.000 ppm,  
50 el tebuconazol en una cantidad en el intervalo de 10 a 2.000 ppm y/o el o-fenilfenol en una cantidad en el intervalo  
de 1 a 10.000 ppm,  
en cada caso con respecto al producto que se va a conservar.
- 55 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que en una etapa (E) del procedimiento adicional se  
añade un componente seleccionado del grupo de etilendiaminotetraacetato, una fuente de zinc y una fuente de litio.
- 60 4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que la fuente de zinc se añade en una cantidad en el  
intervalo de 10 a 5000 ppm, con respecto al producto, y es al menos un compuesto seleccionado del grupo constituido  
por óxido de zinc, cloruro de zinc, sulfato de zinc, fosfato de zinc, hidróxido de zinc, carbonato de zinc, ascorbato de  
zinc, dehidroacetato de zinc y carboxilato de zinc.
- 65 5. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que la fuente de litio se añade en una cantidad en el  
intervalo de 10 a 5000 ppm, con respecto al producto, y es al menos un compuesto seleccionado del grupo constituido  
por cloruro de litio, carbonato de litio, sulfato de litio e hidróxido de litio.

## ES 2 999 380 T3

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que en la etapa (A) del procedimiento se proporciona un producto que contiene 2-metil-4-isotiazolin-3-ona en el intervalo de 0 a 1 ppm.

5 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el producto se selecciona del grupo que consiste en pinturas, pinturas para interiores, lacas, barnices, revoques, revoques para interiores, emulsiones, látices, dispersiones poliméricas, sulfonatos de lignina, suspensiones de creta, suspensiones minerales, masas cerámicas, adhesivos, selladores, productos que contienen caseína, productos que contienen almidón, emulsiones bituminosas, soluciones tensioactivas, combustibles, agentes de limpieza, pastas pigmentarias y dispersiones pigmentarias, tintas, líquidos litográficos, espesantes, productos cosméticos, artículos de tocador, circuitos de agua, líquidos para el procesamiento de papel, líquidos para la producción de cuero, líquidos para la producción textil, aceites de perforación y corte, líquidos hidráulicos y lubricantes refrigerantes.

10