



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 320 384**

51 Int. Cl.:

**C09D 5/00** (2006.01)

**C08G 73/00** (2006.01)

**C08F 8/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06754980 .8**

96 Fecha de presentación : **03.05.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1879966**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.01.2008**

54 Título: **Recubrimientos biocidas.**

30 Prioridad: **04.05.2005 DE 10 2005 021 363**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**21.05.2009**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**21.05.2009**

73 Titular/es: **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es: **Champ, Simon y**  
**Seyffer, Hermann**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 320 384 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).

# ES 2 320 384 T3

## DESCRIPCIÓN

Recubrimientos biocidas.

5 La invención se refiere al empleo de un polímero catiónico como producto activo biocida, caracterizado porque no son utilizados de manera concomitante productos activos biocidas de otro tipo, de manera especial no son empleadas sales de amonio cuaternario, estando constituido el polímero por una polietilenimina, que está formada al menos en un 95% en peso por unidades de la fórmula



15 en la que N significa un átomo de nitrógeno primario, secundario, terciario o cuaternario, o se trata de una polivinilamina, que está constituida al menos en un 95% en peso por compuestos etilénicamente insaturados, polimerizables por medio de radicales, con un grupo amino primario, secundario, terciario o cuaternario en forma polimerizada y el polímero contiene desde 0,1 hasta 22 miliequivalentes de grupos catiónicos por gramo de polímero.

20 Así mismo, el objeto de la invención está constituido por substratos acabados con el producto activo biocida, que pueden ser obtenidos mediante recubrimiento, impregnación o por medio un tratamiento de otro tipo del substrato deseado con el polímero, o bien con la solución o la dispersión del polímero.

Los productos activos biocidas destruyen a los microorganismos tales como las bacterias, los hongos, las levaduras, las algas o los virus o impiden, al menos, su reproducción y/o su crecimiento.

25 Existe el deseo, o incluso frecuentemente también la necesidad, de disponer de un acabado biocida para los substratos de los tipos más diversos. En este caso se trata, por ejemplo, de substratos para aplicaciones en medicina, aplicaciones en el sector sanitario o de la higiene, en el sector de los artículos comestibles, especialmente en el envasado de los artículos comestibles, o se trata de substratos para un gran número de aplicaciones industriales, especialmente filtros, por ejemplo para instalaciones para el acondicionamiento del aire.

30 Se conocen por la publicación WO 2004/087226 tales substratos, acabados con productos activos biocidas. Como producto activo biocida se emplea una mezcla de polímeros catiónicos y de sales de amonio cuaternario especiales.

35 Por la publicación US 6261581, o bien por la publicación DE-A-19608555, se conoce el empleo de copolímeros de polivinilamina y de polietilenimina como producto activo biocida. Los homopolímeros de polivinilamina y de polietilenimina quedan abarcados por la fórmula que ha sido indicada en la publicación US 6261581, sin embargo en la descripción se han divulgado de manera concreta sólo los copolímeros.

40 En la publicación WO 2004/032628 se ha descrito un procedimiento para la destrucción de microorganismos. Como producto activo se emplea un polímero del ácido estirenosulfónico. En este caso se trata bien de un homopolímero con un 100% en moles de ácido estirenosulfónico o se trata de un copolímero constituido por, al menos, un 40% en moles de ácido estirenosulfónico y desde 0 hasta un 40% en moles de N-vinillactama y/o de N-vinilamina y desde 0 hasta un 30% en moles de otros monómeros polimerizables por medio de radicales. En la publicación RU 2181808 se describe una composición para la obtención de papel biocida. Como producto activo se emplea un complejo de productos activos constituido por dos componentes, empleándose los dos componentes activos constituidos por la polihexametilen-guanidina y por la polietilenimina en una relación comprendida entre 100 : 1 y 1 : 100. En la publicación WO 01/53359 se describen geles reticulados, insolubles en agua. Los geles se preparan a partir de polietilenimina y de polímeros de N-vinillactama cíclica, no hidrolizada. Los geles pueden ser empleados, entre otras cosas, como base adhesiva para componentes de productos activos biocidas. En la publicación WO 99/12424 se describe el empleo de determinados polímeros solubles en agua a manera de biocidas. Los polímeros se preparan mediante la reacción de polietilenimina con ésteres de los ácidos halogenofórmicos para dar polietilencarbamatos.

50 La tarea de la presente invención consistía en productos activos biocidas más económicos y en un procedimiento más sencillo para el acabado biocida de substratos.

55 Por lo tanto se encontró el empleo definido al principio.

### *Con relación a las polietileniminas*

60 De manera preferente la polietilenimina está constituida en un 99% en peso como mínimo, de manera especialmente preferente está constituida en un 100% en peso como mínimo por las unidades precedentemente indicadas  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ .

65 El átomo de nitrógeno N puede ser un átomo de nitrógeno primario, secundario o terciario. Los átomos de nitrógeno primarios pueden encontrarse en el extremo de la cadena especialmente a manera de grupo  $\text{NH}_2$ , los átomos de N secundarios constituyen a manera de  $-\text{NH}-$  parte integrante de la cadena polímera y los átomos de N terciarios son puntos de reticulación, sobre los cuales están enlazados los tres grupos  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ .

## ES 2 320 384 T3

Una parte de los átomos de N porta una carga positiva, por lo tanto están cuaternizados. Una cuaternización de los átomos de N puede conseguirse mediante el ajuste del valor del pH, en ácidos se protoniza una parte correspondiente de los átomos de N.

5 Una cuaternización de la polietilenimina puede llevarse a cabo, por ejemplo, así mismo, con halogenuros de alquilo, tales como el cloruro de metilo, el cloruro de etilo, el cloruro de hexilo, el cloruro de bencilo o el cloruro de laurilo así como, por ejemplo, con sulfato de dimetilo.

10 Los homopolímeros se preparan, por ejemplo, mediante la polimerización de la etilenimina en solución acuosa en presencia de ácidos, de ácidos de Lewis o de agentes de alquilación tales como el cloruro de metilo, el cloruro de etilo, el cloruro de propilo, el cloruro de etileno, el cloroformo o el tetracloroetileno. Las polietileniminas que pueden ser obtenidas de este modo tienen una amplia distribución de los pesos moleculares y de los pesos moleculares medios Mw, por ejemplo entre 120 hasta 2.106, de manera preferente desde 430 hasta 1.106. Los pesos moleculares medios Mw de las polietileniminas, que entran en consideración, pueden ascender hasta 2 millones y de manera preferente se encuentran en el intervalo comprendido entre 1.000 y 50.000.

De manera preferente, la polietilenimina contiene desde 0,1 hasta 22 miliequivalentes, de manera especialmente preferente contiene desde 4 hasta 10 miliequivalentes de grupos catiónicos por gramo de polietilenimina.

20 *Con relación a las polivinilaminas*

Las polivinilaminas están constituidas por un polímero, que está formado al menos en un 95% en peso, de manera preferente al menos en un 99% en peso y, de manera muy especialmente preferente, en hasta un 100% en peso inclusive por compuestos etilénicamente insaturados, polimerizables por medio de radicales, con un grupo amino primario, secundario, terciario o cuaternario, es decir que puede ser obtenido mediante la polimerización a partir de estos monómeros.

30 De manera especial, los monómeros de este tipo están constituidos por amidas de los ácidos vinilcarboxílicos, que contengan, de manera especial, grupos amino secundarios y terciarios en forma de grupos amido substituidos y por los monómeros, que pueden ser obtenidos a partir de estas amidas de los ácidos vinilcarboxílicos mediante hidrólisis, con grupos amino primarios.

35 Los polímeros, tales como los que se emplean en el sentido de la presente invención, son conocidos, véanse las publicaciones US 4,421,602. US 5,334,287, EP-A 216 387, US 5,981,689, WO 00/63295, US 6,121,409 y US 6,132,558. En general se obtienen mediante hidrólisis de los polímeros que contengan unidades de amidas de los ácidos N-vinilcarboxílicos de cadena abierta. Estos polímeros pueden ser obtenidos, por ejemplo, mediante polimerización de la N-vinilformamida, de la N-vinil-N-metilformamida, de la N-vinil-acetamida, de la N-vinil-N-metilacetamida, de la N-vinil-N-etilacetamida y de la N-vinilpropionamida. Los monómeros citados pueden ser polimerizados bien solos o junto con otros monómeros. La N-vinilformamida es preferente.

40 La polimerización de los monómeros se lleva a cabo, de manera usual, en presencia de iniciadores de la polimerización formadores de radicales. Los homopolímeros y los copolímeros pueden ser obtenidos según todos los procedimientos conocidos, por ejemplo éstos se obtienen mediante polimerización en solución en agua, en alcoholes, en éteres o en dimetilformamida o en mezclas constituidas por diversos disolventes, mediante polimerización por precipitación, mediante polimerización en suspensión inversa (polimerización de una emulsión de una fase acuosa que contenga monómeros en una fase oleaginoso) y polimerización en emulsión agua-en-agua, por ejemplo en la que se disuelve o se emulsiona una solución acuosa de monómeros en una fase acuosa y se polimeriza con formación de una dispersión acuosa de un polímero soluble en agua, como se ha descrito, por ejemplo, en la publicación WO 00/27893. A continuación de la polimerización se hidrolizan parcial o totalmente, tal como se describe más adelante, los homopolímeros y los copolímeros, que contienen incorporadas por polimerización las unidades de amidas de los ácidos N-vinilcarboxílicos.

55 De manera preferente, se parte de homopolímeros de la N-vinilformamida o de copolímeros de las amidas de los ácidos vinilcarboxílicos, especialmente la N-vinilformamida, con otras amidas de los ácidos vinilcarboxílicos mediante subsiguiente hidrólisis de los homopolímeros o de los copolímeros se forman unidades con grupos amino primarios, estando comprendido el grado de hidrólisis por ejemplo entre un 1 y un 100% en moles, de manera preferente entre un 25 y un 100% en moles, de manera especialmente preferente entre un 50 y un 100% en moles y, de manera especialmente preferente, entre un 70 y un 100% en moles. El grado de hidrólisis corresponde al contenido de los polímeros en grupos primarios de vinilamina en % en moles. La hidrólisis de los polímeros, que han sido descritos precedentemente, se lleva a cabo según procedimientos conocidos mediante acción de ácidos (por ejemplo de ácidos minerales tales como el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico o el ácido fosfórico, los ácidos carboxílicos tales como el ácido fórmico o el ácido acético, o bien los ácidos sulfónicos o los ácidos fosfónicos), las bases o los enzimas, como se han descrito, por ejemplo, en la publicación DE-A 31 28 478 y en la publicación US 6,132,558. Cuando se utilizan ácidos como agentes para la hidrólisis, las unidades de vinilamina de los polímeros se presentan como sal de amonio, mientras que cuando la hidrólisis se lleva a cabo con bases se forman grupos amino libres.

65 Los pesos moleculares medios Mw de los polímeros, que contienen unidades de vinilamina, están comprendidos, por ejemplo, entre 500 y 10 millones, de manera preferente entre 750 y 5 millones y, de manera especialmente

## ES 2 320 384 T3

preferente, están comprendidos entre 1.000 y 2 millones de g/mol (determinado mediante difracción de la luz). Este intervalo de los pesos moleculares corresponde por ejemplo a valores K comprendidos entre 30 y 150, de manera preferente comprendidos entre 60 y 100 (determinados según H. Fikentscher en solución acuosa de sal común al 5%, a 25°C, a un valor del pH de 7 y con una concentración en polímero del 0,5% en peso). De manera especialmente preferente se emplean polímeros que contengan unidades de vinilamina, que tengan valores de K comprendidos entre 85 y 95.

De manera preferente, la polivinilamina contiene desde 0,1 hasta 22 miliequivalentes (meq), de manera especialmente preferente entre 10 y 20 meq de grupos catiónicos por gramo de polivinilamina.

Los polímeros, que contienen unidades de vinilamina, se emplean, de manera preferente, en forma exenta de sales. Las soluciones acuosas exentas de sales de los polímeros, que contienen unidades de vinilamina, pueden obtenerse, por ejemplo, a partir de las soluciones polímeras que contienen sales, que han sido descritas precedentemente, con ayuda de una ultrafiltración sobre membranas adecuadas con límites de separación comprendidos, por ejemplo, entre 1.000 y 500.000 Daltons, de manera preferente comprendidos entre 10.000 y 300.000 Daltons.

De manera preferente, las polivinilaminas, que entran en consideración, son homopolímeros de la N-vinilformamida con un grado de hidrólisis comprendido entre un 1 y un 100% en moles, de manera preferente comprendido entre un 25 y un 100% en moles, así como desde un 1 hasta un 100% en moles.

Los representantes típicos de estos homopolímeros de la N-vinilformamida son conocidos bajo los nombres comerciales de Catiofast® VFH, Catiofast® VSH y Catiofast® VMP de la firma BASF Aktiengesellschaft.

La polietilenimina y la polivinilamina se emplean, de manera preferente, en forma de una dispersión acuosa o de una solución acuosa.

Los sustratos acabados de manera biocida pueden ser obtenidos mediante recubrimiento, impregnación o mediante un tratamiento de otro tipo de los sustratos deseados con la polietilenimina o bien con la polivinilamina, o bien con su solución o con su dispersión. El tratamiento con la solución o con la dispersión puede llevarse a cabo a temperatura ambiente, tras el secado el sustrato está acabado de manera correspondiente.

La cantidad de polímero se encuentra comprendida en este caso, de manera preferente, entre 0,001 y 1.000 mg, de manera especialmente preferente entre 0,1 y 10 mg de polímero por metro cuadrado de superficie del sustrato que debe ser acabado con el biocida.

El biocida es adecuado para sustratos constituidos por polímeros naturales o sintéticos, por papel o por metal.

La polietilenimina y la polivinilamina son adecuadas como biocida único, es decir que no es necesaria la adición de otros compuestos biocidas, por ejemplo de sales de amonio cuaternario, como se ha descrito en la publicación WO 2004/087226.

Los sustratos, que están acabados con el biocida, pueden estar constituidos, por ejemplo, por sustratos para aplicaciones en medicina, aplicaciones en el sector sanitario o de la higiene, en el sector de los artículos comestibles, especialmente en el envasado de los artículos comestibles, o pueden ser sustratos para un gran número de aplicaciones industriales, especialmente filtros, por ejemplo para instalaciones para el acondicionamiento del aire.

Los biocidas pueden ser añadidos también a agentes de lavado y de limpieza.

Los biocidas tienen un efecto excelente contra los microorganismos, tales como los virus, las levaduras, los hongos y, especialmente, contra las bacterias.

### Ejemplos

#### 55 *Obtención de papel acabado con el biocida*

Se fabricó un papel en bruto con un peso de 120 g/metro cuadrado a partir de una suspensión al 1% en peso de fibras de abedul y de fibras de pino (30/70%) con dispositivo formador de papel de tipo Rapid Köthen. El papel se secó sobre un secadero de cilindros a 90°C hasta un contenido en agua del 5% en peso y se cortó en tiras anchas de 4 x 4 cm.

Estas tiras se introdujeron durante 10 minutos en 25 ml de una solución de polietilenimina o de polivinilamina de conformidad con la tabla 1 (concentración del polímero 10 mg/ml). A continuación se introdujeron las tiras durante 5 minutos en agua desionizada y a continuación se secaron a 90°C hasta un contenido residual en agua del 5% en peso.

65

# ES 2 320 384 T3

TABLA 1

Ejemplo	Polímero	Peso molecular (kilodaltons)	Densidad de carga Meq/g a pH 7
Comparativo	-	-	-
1	PEI	20.000	8
2	PEI	200	8
3	PEI	20	8
4	PVAm	2.000	18
5	PVAm	200	18
6	PVAm	20	18

Abreviaturas: PEI: polietilenimina; PVAm: polivinilamina

### *Efecto biocida*

Se suspendieron en una solución salina (0,9% en peso de NaCl) bacterias gram negativas (*Escherichia Coli*, E.C.) o bien bacterias gram positivas (*Staphylococcus Aureus*, S.A.). La densidad óptica de la solución se midió a 420 nm. El contenido en E.C. o bien en S.A. fue de  $1,9 \times 10^9$  o bien de  $2,1 \times 10^9$  respectivamente por ml.

Los papeles, de conformidad con la tabla 1, se incubaron durante 60 minutos con 30 ml de las soluciones bacterianas. Los papeles se retiraron a continuación de la suspensión bacteriana y se determinó de nuevo la densidad óptica.

### *Escherichia Coli*

Ejemplo	Densidad óptica al inicio	Densidad óptica al cabo de 30 minutos	Diferencia
Comparativo	0,176	0,177	0,001
1	0,182	0,022	0,160
2	0,176	0,012	0,154
3	0,167	0,031	0,136
4	0,191	0,011	0,180
5	0,177	0,035	0,142
6	0,195	0,056	0,139

## ES 2 320 384 T3

### *Staphylococcus aureus*

Ejemplo	Densidad óptica al inicio	Densidad óptica al cabo de 30 minutos	Diferencia
Comparativo	0,176	0,176	0,001
1	0,173	0,033	0,14
2	0,180	0,044	0,136
3	0,170	0,021	0,149
4	0,182	0,052	0,130
5	0,176	0,012	0,164
6	0,193	0,041	0,152

La disminución de la densidad óptica es una señal de la destrucción de las bacterias y de la resolución de las bacterias relacionada con la misma.

## REIVINDICACIONES

5 1. Empleo de un polímero catiónico como producto activo biocida, **caracterizado** porque no se emplean de manera concomitante productos activos biocidas de otro tipo, especialmente no se emplean de manera concomitante sales de amonio cuaternarias, estando constituido el polímero por una polietilenimina, que está formada al menos en un 95% en peso por unidades de la fórmula



15 en la que N significa un átomo de nitrógeno primario, secundario, terciario o cuaternario, o está constituido por una polivinilamina, que está formada en un 95% en peso al menos por compuestos etilénicamente insaturados, polimerizables por medio de radicales, con un grupo amino primario, secundario, terciario o cuaternario en forma polimerizada y el polímero contiene desde 0,1 hasta 22 miliequivalentes de grupos catiónicos por gramo de polímero.

20 2. Empleo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el polímero se emplea en forma de una solución acuosa o de una dispersión acuosa.

25 3. Substratos acabados de manera biocida, que pueden ser obtenidos porque se recubren, se impregnan o se tratan de otra manera los substratos deseados con la polietilenimina o con la polivinilamina según la reivindicación 1, o bien con su solución o con su dispersión, no empleándose concomitantemente ningún otro producto activo biocida y los substratos presentan desde 0,001 hasta 1.000 mg de polímero por metro cuadrado de superficie.

30 4. Substratos acabados de manera biocida según la reivindicación 3, **caracterizados** porque los substratos están constituidos por polímeros naturales o sintéticos, por papel o por metal.

35

40

45

50

55

60

65

70