



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 265 461**

51 Int. Cl.:
A01N 43/90 (2006.01)
A01N 43/90 (2006.01)
A01N 43/80 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02005939 .0**
86 Fecha de presentación : **15.03.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1245153**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **02.10.2002**

54 Título: **Combinaciones sinérgicas de principios activos biocidas que contienen tetrametilacetilendiurea y dos o más isotiazolin-3-onas y uso de estas combinaciones de principios activos como conservantes.**

30 Prioridad: **16.03.2001 DE 101 12 755**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2007

73 Titular/es: **Bode Chemie GmbH & Co.**
Melanchthonstrasse 27
22525 Hamburg, DE

72 Inventor/es: **Anker, Willem;**
Arend, Björn y
Hombeck, Marc

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 265 461 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

Combinaciones sinérgicas de principios activos biocidas que contienen tetrametilacetilendiurea y dos o más isotiazolin-3-onas y uso de estas combinaciones de principios activos como conservantes.

La presente invención se refiere a combinaciones sinérgicas de principios activos biocidas, a composiciones que contienen tales principios activos y al empleo de dichas composiciones como conservantes para sustancias y mezclas de sustancias susceptibles de ser atacadas por microorganismos nocivos.

La presente invención se refiere especialmente al empleo de estas combinaciones de principios activos biocidas como conservantes en recipientes, preferentemente para dispersiones acuosas, sobre todo para dispersiones poliméricas y similares, pero también para pinturas, revoques, sulfonatos de lignina, suspensiones de creta, adhesivos, productos fotoquímicos, productos que llevan caseína, productos que llevan almidón, emulsiones asfálticas, soluciones de tensioactivos, carburantes, detergentes, productos cosméticos, circuitos de agua, dispersiones poliméricas y lubricantes refrigeradores, contra el ataque de, por ejemplo, bacterias, hongos filamentosos, levaduras y algas.

El término "dispersión polimérica" es una denominación común de las dispersiones (látex) de polímeros naturales y/o sintéticos finamente divididos (tamaño de partícula usual 0,05-5 mm) en medios de dispersión normalmente acuosos, raramente no acuosos). Comprende dispersiones de polímeros tales como caucho natural (látex de caucho) y sintético (látex sintético), y también de resinas sintéticas (dispersiones de resina sintética) y materias plásticas (dispersiones de materia plástica) como polimerizados, policondensados y compuestos de poliadición. Se distingue entre dispersiones primarias, cuando la polimerización de los monómeros básicos tiene lugar directamente en la fase líquida (polimerización en suspensión o en emulsión, p.ej. de acetato de vinilo o de acrilatos), y secundarias, cuando los polímeros ya preparados se dispersan en una segunda etapa del proceso (p.ej. de poliisobuteno, de resinas de silicona, de poliuretanos, de poli(viniléteres).

Las dispersiones poliméricas se emplean en pinturas (de dispersión, de látex, plásticas), en protección de obra y anticorrosiva, para recubrimiento de papel, tejidos y alfombras, para piezas moldeadas de espuma de látex, como adhesivo y en otras aplicaciones análogas.

Por su frecuentemente elevado contenido de material orgánico presente en el medio acuoso, las dispersiones poliméricas ofrecen un buen sustrato nutritivo para determinados microorganismos. Por lo tanto se recomienda protegerlas del ataque y de la putrefacción con un conservante.

Los conservantes son sustancias antimicrobianas que se añaden en pequeñas cantidades (usualmente entre un 0,0005% y 1% de contenido activo, según el producto) a un producto (preparados alimenticios, cosméticos, farmacéuticos o incluso químico-industriales) durante el proceso de fabricación. Los conservantes deben proteger los productos durante la fabricación, el almacenamiento y el uso frente a contaminaciones por microorganismos, sobre todo contra el deterioro causado por los microbios.

La mayoría de conservantes propuestos o previstos tienen un efecto bacteriostático y fungistático, en ocasiones también bactericida y fungicida: en las dosis empleadas deben ser - dentro de lo posible - solubles, atóxicos, compatibles con la piel y suficientemente eficaces, sin aportar olor ni sabor. Para ser eficaces, los conservantes deben ir disueltos en la materia prima o auxiliar a preservar. Como la mayoría de conservantes son más liposolubles que hidrosolubles, hay que contar con que, p.ej., en una emulsión cuya fase acuosa debe preservarse, el conservante incorporado en dicha fase se desplazará durante el almacenamiento hacia la fase orgánica y por tanto la conservación de la fase acuosa quedará en entredicho. Por este motivo se recomienda usar una combinación de conservantes, o sea, preservar la fase acuosa con un conservante bien soluble en agua y simultáneamente la fase orgánica con un conservante liposoluble.

Los agentes biocidas se utilizan en muchos sectores para combatir bacterias, hongos, levaduras o algas dañinas. Principios activos conocidos, que se usen en agentes biocidas son p.ej. 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona, 2-metilisotiazolin-3-ona, 2-n-octil-isotiazolin-3-ona, 4,5-dicloro-2-n-octil-isotiazolin-3-ona, 1,2-benzoisotiazolin-3-ona y N-alkuil-1,2-benzoisotiazolin-3-ona (alkilo: C₁-C₁₂), preferentemente la N-butyl-1,2-benzoisotiazolin-3-ona. A pesar de su reconocida buena eficacia microbiocida, esta clase de principios activos de las 3-isotiazolinonas tiene varios inconvenientes. Así, p.ej., las 3-isotiazolinonas son conocidas como sustancias claramente sensibilizantes. Por tanto, teniendo en cuenta la protección del usuario, el uso de estos principios activos debe restringirse al máximo.

Por ello el objetivo de la presente invención era indicar composiciones microbiocidas mejoradas en cuanto a que sus componentes actuaran sinérgicamente y por tanto su empleo conjunto permitiera dosificarlos a concentraciones más bajas, en comparación con las concentraciones necesarias en el caso de los componentes separados.

La presente invención resuelve dicho objetivo con combinaciones de principios activos biocidas que comprenden

- a) una cantidad efectiva de tetrametilacetilendiurea y
- b) una cantidad efectiva de dos o varias sustancias con actividad biocida, escogidas del grupo constituido por 2-n-octil-isotiazolin-3-ona, 4,5-dicloro-2-n-octil-iso-tiazolin-3-ona, 2-metilisotiazolin-3-ona, 1,2-benzoisotiazolin-3-ona y las N-alkuil-(C₁-C₁₂)-1,2-benzoisotiazolin-3-onas.

ES 2 265 461 T3

Las combinaciones de principios activos de la presente invención muestran un efecto sinérgico claramente superior al efecto de cada principio activo individual.

Los productos, sobre todo las dispersiones y, preferentemente, las poliméricas, que contienen combinaciones de principios activos según la presente invención están muy bien protegidos contra el ataque de microorganismos y la putrefacción, y a su vez constituyen formas de ejecución ventajosas de la presente invención.

Otra forma de ejecución ventajosa de la presente invención es el empleo de combinaciones de principios activos formadas por

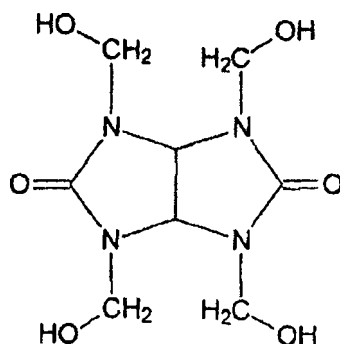
a) una cantidad efectiva de tetrametilacetilendiurea y

b) una cantidad efectiva de dos o varias sustancias con actividad biocida, escogidas del grupo constituido por 2-n-octil-isotiazolin-3-ona, 4,5-dicloro-2-n-octil-iso-tiazolin-3-ona, 2-metilisotiazolin-3-ona, 1,2-benzoi-so-tiazolin-3-ona y las N-alkil-(C₁-C₁₂)-1,2-benzoisotiazolin-3-onas, para proteger productos, sobre todo las dispersiones, del ataque de los microorganismos y de la putrefacción.

La patente EP-375367-A2 revela combinaciones de principios activos formadas por 2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona y ciertas sustancias que liberan formaldehído.

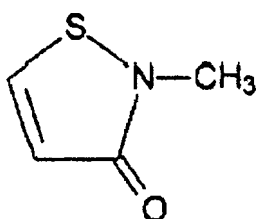
La patente US-6,114,366 revela combinaciones de principios activos formadas por sustancias que liberan formaldehído y ciertas isotiazolinonas.

La tetrametilacetilendiurea (propiamente: tetra-hidro-1,3,4,6-tetrakis(hidroximetil)-imidazo(4,5-d)imidazol-2,5 (1H,3H)-diona, n° CAS: 5395-50-6) se caracteriza por la estructura química

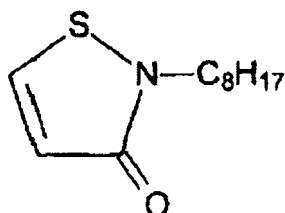


La isotiazolin-3-ona se escoge preferentemente del grupo formado por

2-metilisotiazolin-3-ona

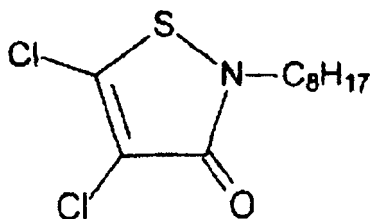


2-n-octil-isotiazolin-3-ona

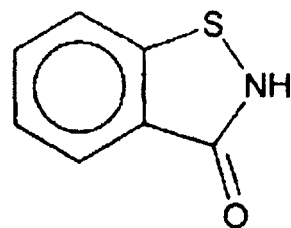


ES 2 265 461 T3

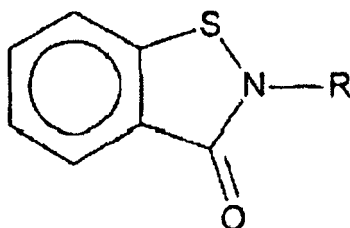
4,5-dicloro-2-n-octil-isotiazolin-3-ona



1,2-benzisotiazolin-3-ona



N-alquil-1,2-benzisotiazolin-3-ona



40

En las N-alquil-1,2-benzisotiazolin-3-onas, ventajosas según la presente invención, R = alquilo C₁-C₁₂. Entre ellas se prefiere la N-butil-1,2-benzisotiazolin-3-ona.

45 Las relaciones ponderales de a) a b) pueden escogerse ventajosamente dentro del intervalo que va desde 1000:1 hasta 1:10, con preferencia desde 100:1 hasta 1:1, con especial preferencia desde 50:1 hasta 5:1.

50 La concentración de las combinaciones de principios activos según la presente invención en los productos que se deben proteger contra la infección y la putrefacción, sobre todo en las dispersiones, se puede escoger ventajosamente en el intervalo de 0,0001 hasta 5,0% en peso, con preferencia de 0,01 hasta 1,0% en peso, con especial preferencia 0,05 - 0,5% en peso, respecto al peso total del producto a proteger.

55 Es conveniente, sino forzoso, emplear los biocidas de la composición según la presente invención combinados con un medio líquido polar o apolar. Dicho medio puede existir previamente, por ejemplo, en la composición biocida y/o en el material a preservar.

60 Los medios polares preferidos son agua, un alcohol alifático de 1 a 4 átomos de carbono, p.ej. etanol e isopropanol, un glicol, p.ej. etilenglicol, dietilenglicol, 1,2-propilenglicol, dipropilenglicol y tripropilenglicol, un glicoléter, p.ej. butilglicol y butildiglicol, un glicoléster, p.ej. butildiglicolacetato o 2,2,4-trimetilpentanodiol-mono-isobutirato, un polietilenglicol, un polipropilenglicol, N,N-dimetilformamida o una mezcla de tales sustancias. El medio líquido polar es sobre todo agua.

65 En las composiciones biocidas de la presente invención, los principios activos pueden estar disueltos y/o en forma finamente dispersa.

Como medios líquidos apolares sirven p.ej. los disolventes aromáticos, preferentemente xileno y tolueno.

ES 2 265 461 T3

Los preparados, sobre todo dispersiones, que llevan combinaciones de principios activos según la presente invención también son formas ventajosas de ejecución de la misma. Asimismo pueden contener otro o más principios activos biocidas distintos, elegidos en función del sector de aplicación. A continuación se indican ejemplos especiales de tales principios activos biocidas adicionales:

5

Alcohol bencílico, alcohol 2,4-diclorobencílico, 2-fenoxietanol, fenoxipropanoles, feniletilalcohol, 5-bromo-5-nitro-1,3-dioxano, formaldehído y sustancias depósito de formaldehído, dimetiloldimetilhidantoína, glioxal, glutar-dialdehído, ácido sórbico, ácido benzoico, ácido salicílico, ésteres del ácido p-hidroxibenzoico, cloracetamida, fe-
10 noles como p-cloro-m-cresol y o fenilfenol, N-metilolurea, N,N'-dimetil-urea, alcohol bencílico hemiformal, 4,4-dimetil-1,3-oxazol-idina, 3,3'-metilen-bis-(5-metiloxazolidina), derivados de 1,3,5-hexahidrotiazina, compuestos de amonio cuaternario como p.ej. cloruro de N-alkuil-N,N-dimetilbencilamonio y cloruro de di-n-decildimetilamo-
15 nio, cloruro de cetilpiridinio, diguanidina, polibiguanida, 1,2-dibromo-2,4-dicianobutano, etilenglicol hemiformal, sales de tetra-(hidroximetil)-fosfonio, 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamida, 3-yodo-2-propinil-N-butil-carbamato, N-ciclohexil-2-amino-benzotiofen-S,S-dióxido, derivados de N-aril-N',N'-dialquilurea como p.ej. diurona o isoprotu-
20 rona, carbendazim, benomil, tiabendazol, 4,5-trimeti-len-2-metilisotiazolin-3-ona, ácido 2,2'-ditio-dibenzoico-di-N-metilamida, derivados de triazina exentos de cloro de la serie de las metilmercapto-dialquil-amino-sym-triazinas co-
mo p.ej. terbutrina o Irgarol 1051, 2-tiocianometiltiobenzotiazol, 2-hidroximetil-2-nitro-1,3-propanodiol, 2-bromo-2-nitro-propano-1,3-diol, N,N-bis(3-aminopropil)-octilamina, metilenbistiocianato, cinc-piridintiona.

20 De estos principios activos biocidas adicionales se prefieren el 3-yodo-2-propinil-N-butil-carbamato, el formaldehído o una sustancia depósito de formaldehído, así como el 2-bromo-2-nitro-propano-1,3-diol.

Son ejemplos de sustancias depósito de formaldehído

25 Los N-formales, como p.ej. N,N'-dimetilolurea, N-metilolurea, dimetiloldimetilhidantoína.

Los O-formales, como p.ej. etilenglicolhemiformal, propilenglicolhemiformal, butildiglicolhemiformal, alcohol bencílico hemiformal.

30 La composición biocida según la presente invención también puede llevar otros componentes habituales, conocidos del especialista como aditivos en el sector de los biocidas. Estos son p.ej. espesantes, antiespumantes, sustancias para ajustar el pH, aromas, dispersantes y materias colorantes.

35 La composición biocida según la presente invención se puede utilizar en muy diversos sectores. Así por ejemplo, es apropiada para pinturas, revoques, sulfonatos de lignina, suspensiones de creta, adhesivos, productos fotoquímicos, productos que llevan caseína, productos que llevan almidón, emulsiones asfálticas, disoluciones de tensioactivos, carburantes, detergentes, productos cosméticos, circuitos de agua, dispersiones poliméricas y lubricantes refrigeradores, contra el ataque de, por ejemplo, bacterias, hongos filamentosos, levaduras y algas.

40 Para su uso en la práctica, la composición biocida puede incorporarse al material a preservar, bien como mezcla preparada o añadiéndole por separado los biocidas y los demás componentes de la composición.

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Combinaciones de principios activos biocidas que lleva

5 a) una cantidad efectiva de tetrametilacetilendiurea y

b) una cantidad efectiva de dos o varias sustancias con actividad biocida, escogidas del grupo constituido por
10 2-n-octil-isotiazolin-3-ona, 4,5-dicloro-2-n-octil-iso-tiazolin-3-ona, 2-metilisotiazolin-3-ona, 1,2-benzoi-
so-tiazolin-3-ona y las N-alquil-(C₁-C₁₂)-1,2-benzoisotiazolin-3-onas.

2. Uso de combinaciones de principios activos según la reivindicación 1 para proteger productos, sobre todo dis-
persiones, contra el ataque de microorganismos y la putrefacción.

15 3. Combinaciones de principios activos según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque, como N-alquil-(C₁-C₁₂)-
1,2-benzoisotiazolin-3-ona, se selecciona la N-butil-1,2-benzo-isotiazolin-3-ona.

20 4. Combinaciones de principios activos según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque las relaciones ponderales
de a) a b) se eligen dentro del intervalo que va desde 1000:1 hasta 1:10, con preferencia desde 100:1 hasta 1:1, con
especial preferencia desde 50:1 hasta 5:1.

25 5. Combinaciones de principios activos según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque su concentración en los
productos que se deben proteger contra la infección y la putrefacción, sobre todo en dispersiones, preferentemente
dispersiones poliméricas, se escoge en el intervalo de 0,0001 hasta 5,0% en peso, con preferencia de 0,01 hasta 1,0%
en peso, con especial preferencia 0,05 - 0,5% en peso, respecto al peso total del producto a proteger.

30 6. Uso según la reivindicación 2, **caracterizado** porque como N-alquil-(C₁-C₁₂)-1,2-benzoisotiazolin-3-ona, se
selecciona la N-butil-1,2-benzoisotiazolin-3-ona.

35 7. Uso según la reivindicación 2, **caracterizado** porque las relaciones ponderales de a) a b) se eligen dentro del
intervalo que va desde 1000:1 hasta 1:10, con preferencia desde 100:1 hasta 1:1, con especial preferencia de 50:1 hasta
5:1.

40 8. Uso según la reivindicación 2, **caracterizado** porque la concentración de las combinaciones de principios ac-
tivos en los productos que se deben proteger contra la infección y la putrefacción, sobre todo en las dispersiones,
preferentemente dispersiones poliméricas, se escoge en el intervalo de 0,0001 hasta 5,0% en peso, con preferencia
desde 0,01 hasta 1,0% en peso, con especial preferencia 0,05 - 0,5% en peso, respecto al peso total del producto a
proteger.