

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 865 178**

51 Int. Cl.:

A01P 1/00 (2006.01)

A01N 39/00 (2006.01)

A01N 43/80 (2006.01)

A01N 33/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.05.2017 E 17169189 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.01.2021 EP 3398436**

54 Título: **Concentrados microbicidas estables en el almacenamiento y uso de los mismos como conservantes**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.10.2021

73 Titular/es:

**VINK CHEMICALS GMBH & CO. KG (100.0%)
Eichenhöhe 29
21255 Kakenstorf , DE**

72 Inventor/es:

**KNOPF, JENNIFER;
GÜCKEL, ANNE y
GRADTKE, RALF**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 865 178 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

Concentrados microbicidas estables en el almacenamiento y uso de los mismos como conservantes

La presente invención se refiere a un nuevo conservante químico y al uso de este conservante para inhibir y/o controlar el crecimiento de microorganismos en productos técnicos y domésticos.

5 La técnica anterior describe un gran número de ingredientes activos para la conservación de productos técnicos y domésticos. Entre otros, las isotiazolin-3-onas (más adelante en la presente memoria, isotiazolonas) se usan como ingredientes activos de conservación.

10 La publicación de solicitud de patente europea EP 1 005 271 A1 describe una mezcla de 2-metilisotiazolona (metilisotiazolona, MIT) y 1,2-bencisotiazolona (BIT). Sin embargo, dicha mezcla no tiene un espectro de actividad lo suficientemente amplio; la concentración de uso requerida es, por tanto, demasiado alta, o el producto no puede usarse por razones de coste.

La publicación de solicitud de patente alemana DE 1995 1328 A1 describe una composición de conservante que comprende carbendazim, al menos un alcohol aromático y/o al menos un éter de glicol aromático y/o una pirrolidona.

15 La publicación de solicitud de patente alemana DE 10 2009 048189 A1 describe un concentrado microbicida estable que comprende al menos una isotiazolona, al menos una alquil amina que tiene al menos ocho átomos de carbono y al menos un medio oxidante.

20 La publicación de solicitud internacional WO 2014/191096 A1 describe a) una composición microbicida que comprende 2-metil-4-isotiazolin-3-ona y b) un óxido de amina que también puede comprender otro compuesto antimicrobiano en una relación de a) a b) que es de 1:20 a 10:1, y su uso de la composición para la conservación de productos técnicos y domésticos, preferentemente para la conservación de detergentes y pinturas.

La publicación de solicitud internacional WO 2015/077209 A1 describe una composición de conservante que incluye un primer biocida que comprende una isotiazolinona, un segundo biocida que comprende una piritiona, un agente potenciador de biocida tal como una amina que tiene una longitud de la cadena de carbonos de al menos seis átomos de carbono.

25 La publicación de patente alemana DE 40 33 272 describe combinaciones de 3-benzoisotiazolinona (BIT) y de una amina orgánica tal como bis(aminopropil)dodecilamina.

La solicitud de patente europea EP1772055 describe composiciones de conservante sinérgicas que comprenden fenoxietanol y 2-butil-1,2-bencisotiazolin-3-ona.

30 En el contexto de reforzar las regulaciones medioambientales especialmente en Europa, está siendo cada vez más difícil preparar conservantes químicos de productos técnicos y del hogar que sean: estables en el concentrado, con etiquetado libre de en el producto de aplicación (libre de metilisotiazolinona) mientras tienen eficacia microbiológica con el fin de vender los productos finales libres de gérmenes. Esto significa que la preparación según la invención debe tener un espectro equilibrado de actividad frente a bacterias, hongos mohos y levaduras.

35 Esta es la razón por la que los inventores desarrollaron un conservante químico para su uso en pinturas, barnices, dispersiones y productos del hogar, libre de formaldehído, y metilisotiazolinona, que es estable, en particular, a baja temperatura, y tiene una efectividad mejorada y un espectro de acción más amplio, gracias a un efecto sinérgico entre sus componentes. Encontraron, de hecho, que una combinación de fenoxietanol, N-butil bencisotiazolin-3-ona y N,N-bis(3-aminopropil)dodecilamina cumple con los criterios anteriores.

Por lo tanto, la invención se refiere a un conservante químico que comprende:

- 40 - a) - fenoxietanol,
 - b) - N-butil 1,2-bencisotiazolin-3-ona y
 - c) - N,N-bis(3-aminopropil)dodecilamina,

en el que la relación en peso del compuesto b) al compuesto a) (b/a) es superior o igual a (\geq) 10^{-3} y menor de o igual a

45 10^{-1} , y la relación en peso del compuesto c) al compuesto a) (c/a) es superior o igual a 5×10^{-4} y menor de o igual a 6×10^{-2} .

La concentración del componente a) en el conservante químico, como se ha definido anteriormente en la presente memoria, expresada en porcentaje en peso de la composición, es generalmente del 85 % al 99,85 %, preferiblemente del 93,5 % al 99,4 %, más preferiblemente del 97,75 % al 99 %.

5 La concentración del componente b) en el conservante químico, como se ha definido anteriormente en la presente memoria, expresada en porcentaje en peso de la composición, es generalmente del 0,1 % al 10 %, preferiblemente del 0,5 % al 5 %, más preferiblemente del 0,75 % al 1,25 %.

La concentración del componente c) en el conservante químico, como se ha definido anteriormente en la presente memoria, expresada en porcentaje en peso de la composición, es generalmente del 0,05 % al 5 %, preferiblemente del 0,1 % al 1,5 %, más preferiblemente del 0,25 % al 1,0 %.

10 En el conservante químico, como se ha definido anteriormente en la presente memoria, la relación en peso (b/a) es particularmente superior o igual a 5×10^{-3} y menor de o igual a 5×10^{-2} y la relación en peso (c/a) es particularmente superior o igual a 10^{-3} y menor de o igual a 10^{-2} ; según una realización más particular, la relación en peso (b/a) es superior o igual a 8×10^{-3} y menor de o igual a $1,5 \times 10^{-2}$ y la relación en peso (c/a) es superior o igual a $2,5 \times 10^{-3}$ y menor de o igual a 5×10^{-3} .

15 Según una realización particular, el conservante químico, como se ha definido anteriormente en la presente memoria, también comprende:

- d) Al menos un disolvente tal como agua, glicoles, tales como etilen glicol, propilenglicol, dipropilenglicol, butanodiolos, éteres de glicol, tales como butil glicol, butil diglicol, polioles, tales como glicerol, alcanodiolos y éteres de alquil glicerol, o una mezcla de los mismos.

20 Según otra realización particular, el conservante químico, como se ha definido anteriormente en la presente memoria, también comprende:

- e) Al menos un aditivo tal como un agente formador de complejos, por ejemplo, EDTA o NTA, un estabilizante, por ejemplo, vitamina E, BHA, o BHT, un inhibidor de la corrosión, por ejemplo, benzotriazol o una mezcla de los mismos.

25 Según otra realización particular, el conservante químico, como se ha definido anteriormente en la presente memoria, también comprende:

- f) Al menos uno o más auxiliares, tales como un tensioactivo, por ejemplo, un agente humectante, un desespumante o una mezcla de los mismos.

30 Si el conservante químico según la invención comprende un componente más d), e) y/o f), la proporción total de estos componentes, expresada en porcentaje en peso de la composición, es menor del 40 % en peso, tal como, por ejemplo, menor del 10 % en peso.

Según un aspecto más particular, el conservante químico, como se ha definido anteriormente en la presente memoria, comprende al menos un componente d) y al menos un componente e).

Según otro aspecto más particular, el conservante químico, como se ha definido anteriormente en la presente memoria, comprende al menos un componente d) y al menos un componente f).

35 Según otro aspecto más particular, el conservante químico, como se ha definido anteriormente en la presente memoria, comprende al menos un componente e) y al menos un componente f).

Según el aspecto muy específico, el conservante químico, como se ha definido anteriormente en la presente memoria, comprende al menos un componente d), al menos un componente e) y al menos un componente f).

40 Según una realización preferible, la invención, como se ha definido anteriormente en la presente memoria, consiste en los componentes a), b) y c) y está libre de los componentes d), e) y f).

45 El conservante químico, como se ha definido anteriormente en la presente memoria, es preferiblemente una composición transparente y homogénea y es preferiblemente una composición líquida. Es adecuadamente, estable respecto al color, estable a temperaturas bajas, estable en el almacenamiento y estable respecto a los ingredientes activos. Alternativamente, también puede ser una forma de una composición de baja viscosidad - viscosidad a medio- que puede fluir o en la forma de una composición pastosa semisólida.

La invención se refiere más particularmente a un conservante químico según la reivindicación 5, que comprende como ingredientes activos:

a) - Del 97,75 % en peso al 99 % en peso de fenoxietanol,

b) - Del 0,75 % en peso al 1,25 % en peso de N-butilbencisotiazolin-3-ona y

c) - Del 0,25 % en peso al 1,0 % en peso de N,N-bis(3-aminopropil)dodecilamina.

La invención también se refiere a un proceso para inhibir y/o controlar el crecimiento de microorganismos en una composición técnica, que comprende las adiciones sucesivas en dicha composición técnica de proporciones eficientes de:

a) - fenoxietanol,

b) - N-butil 1,2-bencisotiazolin-3-ona y

c) - N,N-bis(3-aminopropil)dodecilamina.

en cantidades tales que la relación en peso del compuesto b) al compuesto a) (b/a) es superior o igual a (\geq) 10^{-3} y menor de o igual a 10^{-1} , y la relación en peso del compuesto c) al compuesto a) (c/a) es superior o igual a 5×10^{-4} y menor de o igual a 6×10^{-2} , y con el fin de que dicha composición técnica contenga finalmente para el 100 % de su peso, del 0,01 % al 2,00 % en peso del conservante químico como se ha definido anteriormente en la presente memoria.

La invención también se refiere a un proceso para inhibir y/o controlar el crecimiento de microorganismos en una composición técnica, que comprende añadir el conservante químico, como se ha definido anteriormente en la presente memoria, con el fin de que dicha composición técnica contenga finalmente para el 100 % de su peso, del 0,01 % al 2,00 % en peso de dicho conservante químico.

En el contexto de la invención, una composición técnica significa generalmente un producto basado en agua tal como dispersiones de polímeros, una pintura, escayolas, un adhesivo, una composición de sellado, una composición de recubrimiento de papel, un suavizante textil, una composición de dimensionamiento, un material de lavado bruto, un producto de limpieza, un producto doméstico, un tensioactivo, una composición de pulido, un baño de hilado, un lubricante de refrigeración, una composición para el tratamiento del cuero, una emulsión de silicona y bitumen o una mezcla de hormigón.

En el contexto de la invención, microorganismos significa generalmente bacterias, levaduras, mohos y hongos.

La invención también se refiere al uso del conservante químico, como se ha definido anteriormente en la presente memoria, para inhibir y/o controlar el crecimiento de microorganismos en una composición técnica, y más particularmente en una composición técnica o productos domésticos que contienen agua, se pueden diluir en agua o se pueden dispersar en agua.

Parte experimental

Preparación de un conservante según la invención (Composición 1)

Se preparó un conservante químico según la invención mezclando sus componentes entre sí.

Se obtiene una preparación transparente, homogénea, ligeramente amarillenta, que contiene para el 100 % de su peso, 98,5 % en peso de fenoxietanol, 1,0 % en peso de N-butilbencisotiazolin-3-ona y 0,5 % en peso de N,N-bis(3-aminopropil)dodecilamina (91 % de ingrediente activo).

Ensayo de reducción del recuento de gérmenes

Se preparan diluciones de las muestras con agua del grifo estéril. Se inoculan partes de 25 ml de las disoluciones finales con 0,1 ml de suspensión de microorganismos (recuento inicial de microorganismos aprox. 10^7 cfu/ml) y se agita.

Organismos de ensayo	ATCC/DSM-No.
<i>Aspergillus brasiliensis</i>	16404
<i>Staphylococcus aureus</i>	6538

Para el ensayo de reducción con *Staphylococcus aureus*, las disoluciones se siembran en estrías en agar de soja triptona después de 2,5, 10 y 60 minutos.

Para ensayar la reducción con *Aspergillus brasiliensis*, las disoluciones se siembran en estrías en agar Sabouraud-dextrosa al 4% después de 1, 3, 6 y 24 horas.

ES 2 865 178 T3

Los cultivos se incuban durante 48 horas a 37 °C, excepto para *Aspergillus brasiliensis*, que se incubaba durante 72 horas a 25-27 °C. La evaluación se realiza sobre la base de la evaluación semicuantitativa del crecimiento microbiano de las estrías.

Símbolo	Descubrimiento	Recuento de gérmenes/ml
-	= sin crecimiento	< 100
+	= crecimiento ligero	aprox. 10 ²
++	= crecimiento moderado	aprox. 10 ³
+++	= crecimiento fuerte	aprox. 10 ⁴
++++	= crecimiento masivo	aprox. 10 ⁵
C	= superficie cubierta	aprox. 10 ⁶

5 Resultados

Ensayo de reducción de recuento de gérmenes de *Aspergillus brasiliensis*

Uso-concentración [%]	Tiempo de contacto [h]			
	1	3	6	24
Agua dura estéril según EN 14348	C	C	C	C
+ 0,50 % Composición 1	++	+	-	-
+ 0,0025 % N,N-bis(3-aminopropil)-dodecilamina	C	C	++++	++++
+ 0,0050 % 2-butil-1,2-bencisotiazolin-3-ona	++++	++++	++++	++++
+ 0,50 % fenoxietanol	C	C	C	C
+ 0,50 % fenoxietanol	C	C	C	C
+ 0,0025 % bis(3-aminopropil)-dodecilamina	C	C	C	C
+ 0,50 % fenoxietanol	+++	+++	+++	++
+0,0050 % 2-butil-1,2-bencisotiazolin-3-ona	+++	+++	+++	++
+ 0,0025 % N,N-bis(3-aminopropil)-dodecilamina	++++	++++	++++	++++
+ 0,0050 % 2-butil-1,2-bencisotiazolin-3-ona	++++	++++	++++	++++

Ensayo de reducción de recuento de gérmenes de *Staphylococcus aureus*

Uso-concentración [%]	Tiempo de contacto [min]			
	2	5	10	60
Agua dura estéril según EN 14348	++++	++++	++++	++++
+ 0,50 % Composición 1	-	-	-	-
+ 0,0025 % Bis-(3-Aminopropil)-dodecilamina	+++	++	++	-
+ 0,0050 % 2-Butil-1,2-bencisotiazolin-3-ona	++++	++++	++++	+++
+ 0,50 % Fenoxietanol	++++	++++	++++	++++
+ 0,50 % Fenoxietanol	++	+	-	-
+ 0,0025 % Bis-(3-Aminopropil)-dodecilamina	++	+	-	-
+ 0,50 % Fenoxietanol	+++	+++	+++	+++
+0,0050 % 2-Butil-1,2-bencisotiazolin-3-ona	+++	+++	+++	+++
+ 0,0025 % Bis-(3-Aminopropil)-dodecilamina + 0,0050 % 2-Butil-1,2-bencisotiazolin-3-ona	+++	++	+	-

- 10 Estos resultados muestran que los componentes de la composición 1 según la invención, presentan un efecto sinérgico frente a los gérmenes ensayados. Dicha sinergia no se podía deducir de la técnica anterior.

REIVINDICACIONES

1. Conservante químico que comprende:
- a) - fenoxietanol,
 - b) - 2-butil 1,2-bencisotiazolin-3-ona y
 - c) - N,N-bis(3-aminopropil)dodecilamina,
- 5 en el que la relación en peso del compuesto b) al compuesto a) (b/a) es superior o igual a (\geq) 10^{-3} y menor de o igual a 10^{-1} , y la relación en peso del compuesto c) al compuesto a) (c/a) es superior o igual a 5×10^{-4} y menor de o igual a 6×10^{-2} .
- 10
2. Conservante químico según la reivindicación 1, en el que la concentración del componente a), expresada en porcentaje en peso de la composición, es del 93,5 % al 99,4 %.
3. Conservante químico según la reivindicación 2, en el que la concentración del componente b), expresada en porcentaje en peso de la composición, es del 0,5 % al 5 %.
- 15
4. Conservante químico según la reivindicación 3, en el que la concentración del componente c), expresada en porcentaje en peso de la composición, es del 0,1 % al 1,5 %.
5. Conservante químico según la reivindicación 2, en el que la concentración del componente a), expresada en porcentaje en peso de la composición, es del 97,75 % al 99 %.
6. Conservante químico según la reivindicación 5, en el que la concentración del componente b), expresada en porcentaje en peso de la composición, es del 0,75 % al 1,25 %.
- 20
7. Conservante químico según la reivindicación 6, en el que la concentración del componente c), expresada en porcentaje en peso de la composición, es del 0,25 % al 1,0 %.
8. Conservante químico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la relación en peso (b/a) es superior o igual a 5×10^{-3} y menor de o igual a 5×10^{-2} y la relación en peso (c/a) es superior o igual a 10^{-3} y menor de o igual a 10^{-2} .
- 25
9. Conservante químico según la reivindicación 8, en el que la relación en peso (b/a) es superior o igual a 8×10^{-3} y menor de o igual a $1,5 \times 10^{-2}$ y la relación en peso (c/a) es superior o igual a $2,5 \times 10^{-3}$ y menor de o igual a 5×10^{-3} .
10. Conservante químico según la reivindicación 5, que comprende para el 100 % de su peso, como ingredientes activos:
- 30
- a) - Del 97,75 % en peso al 99 % en peso de fenoxietanol,
 - b) - Del 0,75 % en peso al 1,25 % en peso de 2-butil-1,2-bencisotiazolin-3-ona y
 - c) - Del 0,25 % en peso al 0,7 % en peso de N,N-bis(3-aminopropil)dodecilamina.
11. Proceso para inhibir y/o controlar el crecimiento de microorganismos en una composición técnica, que comprende las adiciones sucesivas en dicha composición técnica de proporciones eficientes de:
- 35
- a) - fenoxietanol,
 - b) - 2-butil-1,2-bencisotiazolin-3-ona y
 - c) - N,N-bis(3-aminopropil)dodecilamina.
- 40 en cantidades tales que la relación en peso del compuesto b) al compuesto a) (b/a) es superior o igual a (\geq) 10^{-3} y menor de o igual a 10^{-1} , y la relación en peso del compuesto c) al compuesto a) (c/a) es superior o igual a 5×10^{-4} y menor de o igual a 6×10^{-2} , con el fin de que dicha composición técnica contenga finalmente para el 100 % de su peso, del 0,01 % al 2,00 % en peso del conservante químico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

12. Proceso para inhibir y/o controlar el crecimiento de microorganismos en una composición técnica, que comprende añadir el conservante químico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, con el fin de que dicha composición técnica contenga finalmente para el 100 % de su peso, del 0,01 % al 2,00 % en peso de dicho conservante químico.

5 13. Uso del conservante químico como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, para inhibir y/o controlar el crecimiento de microorganismos en una composición técnica.

10 14. Proceso según la reivindicación 11 o 12 o uso según la reivindicación 13, en el que dicha composición técnica es un producto basado en agua elegido de dispersiones de polímeros, una pintura, escayolas, un adhesivo, una composición de sellado, una composición de recubrimiento de papel, un suavizante textil, una composición de dimensionamiento, un material de lavado bruto, un producto de limpieza y doméstico, un tensioactivo, una composición de pulido, un baño de hilado, un lubricante de refrigeración, una composición para el tratamiento del cuero, una emulsión de silicona y bitumen o una mezcla de hormigón.