

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION



NUMERO DE PUBLICATION : 1001929A4

NUMERO DE DEPOT : 8800859

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Classif. Internat.: C07D

Date de délivrance : 17 Avril 1990

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 22 Juillet 1988 à 15h15
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : BROMINE COMPOUNDS LIMITED
Makleff House, BEER SHEVA(ISRAEL)

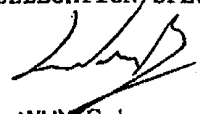
représenté(e)(s) par : VOSSWINKEL Philippe, BUREAU GEVERS S.A., Rue de
Livourne 7 - 1050 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes
annuelles, pour : METHODE POUR STABILISER LES ISOTHIAZOLINONES.

Priorité(s) 23.07.87 IL ILA 83305 15.07.88 IL ILA 87111

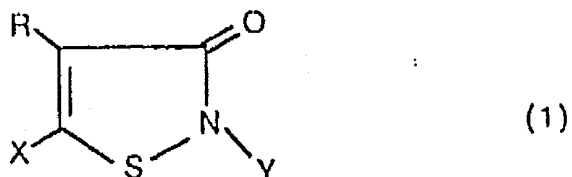
ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité
de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de
la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 17 Avril 1990
PAR DELEGATION SPECIALE :


WUYTS I
Directeur

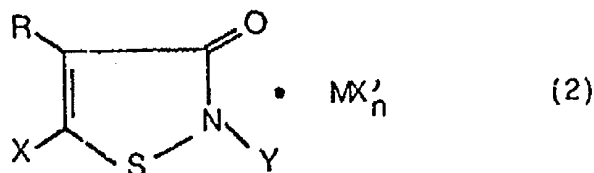
"Méthode pour stabiliser les isothiazolinones"

La présente invention concerne un procédé pour stabiliser les isothiazolinones. Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé pour stabiliser les 3-isothiazolinones de formule (1) :



dans laquelle X représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, Y est un groupe alkyle, alcényle, cycloalkyle, aralkyle ou aryle et R est un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alkyle.

Il est connu que ces composés possèdent des activités biocides et biostatiques vis-à-vis d'une grande variété d'organismes. Toutefois, les isothiazolinones de ce type ne sont pas souvent obtenues sous forme libre, mais sous forme de complexes de formule (2) :



dans laquelle M est un cation ou une amine, X' est un anion formant un composé avec le cation M, et la valeur de n est telle que l'anion X'_n satisfait à la valence de M. Les complexes de formule (2), décrits dans le brevet des EUA 4 067 878 sont plus stables que les 3-isothiazolones de formule (1).

Le terme groupe alkyle pour les substituants R et Y inclut les groupes alkyle, alcényle, cycloalkyle, aralkyle ou aryle à la fois substitués et non substitués. Dans un mode de réalisation préféré, le groupe alkyle est choisi parmi les groupes méthyle et n-octyle.

Des exemples de cations M comprennent les cations métalliques tels que calcium, cuivre, magnésium, manganèse, nickel et zinc et les complexes d'ions métalliques tels que les complexes avec l'ammoniac et les amines.

05 Pour les applications bactéricides et fongicides, les compositions particulièrement utiles, décrites dans le brevet des
EUA n° 4 105 431 comprennent un mélange de N-alkylisothiazoline-3-
one et de N-alkyl-5-chloro-isothiazoline-3-one, dans un rapport
10 pondéral d'environ 1 : 3 respectivement. Un mélange particulière-
ment utile de ce type est celui dans lequel Y est un groupe
méthyle et un tel mélange sera désigné ci-après par MIT (méthyliso-
thiazolinones).

 Les formulations de MIT dans l'eau ou dans un milieu
solvant contenant des groupes hydroxyles sont instables, se décom-
15 posent rapidement et ne peuvent pas être stockées pendant de
longues périodes de temps. On a cherché pendant longtemps le moyen
de résoudre ce problème de stabilité. Une solution suggérée
consiste à stabiliser les 3-isothiazolinones sous la forme de solu-
tions liquides ou sur supports solides, par addition de nitrates
20 métalliques. Certaines de ces méthodes sont décrites par exemple
dans le brevet des EUA n° 3 870 795, dans le brevet des EUA
4 067 878, dans le brevet EP-0 106 563 et dans le brevet
EP-0 166 611. Ces méthodes présentent l'inconvénient de nécessiter
l'addition de nitrates métalliques en quantités qui sont usuelle-
25 ment à peu près équimolaires - mais souvent même en excès - par
rapport aux 3-isothiazolinones. De plus, l'addition de nitrates peut
conduire à la présence de nitrosamines, qui sont des impuretés
fortement indésirables qui sont présumées être carcinogènes. Ainsi,
les méthodes de l'art antérieur présentent l'inconvénient supplé-
30 mentaire de requérir des moyens pour séparer ces nitrosamines ou
leurs précurseurs comme décrit par exemple dans le brevet
EP-0 095 907 ou pour inhiber leur formation. Ces opérations sont
compliquées, fastidieuses, et n'assurent pas d'une manière certaine
qu'une quantité suffisante de nitrozamines ou de leurs précurseurs
35 a été éliminée.

Il est donc clair qu'il serait très souhaitable de fournir un procédé pour stabiliser les solutions de 3-isothiazolinones, sans requérir à l'emploi de matières qui réagissent pour donner des nitrosamines, ou au moins de réduire la quantité de nitrosamines dans la formulation à un niveau très bas. De plus, certains systèmes, par exemple le pétrole, ne peut pas être traité avec les formulations stabilisées conformément à l'art antérieur, car ils ne peuvent pas être contaminés par de grandes quantités de nitrate de magnésium.

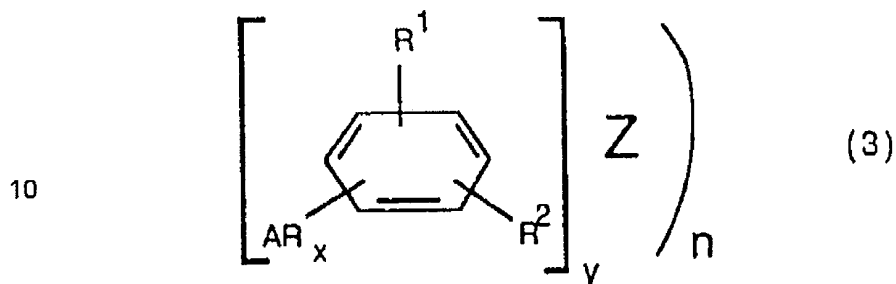
Il a été trouvé de façon surprenante, et ceci constitue l'objet de la présente invention, qu'il est possible de fournir un procédé grâce auquel les 3-isothiazolinones et des mélanges de deux ou plus de deux 3-isothiazolinones peuvent être stabilisés sous forme solide, en milieu aqueux, ou en milieu organique comprenant des groupes hydroxyles, sans avoir recours à l'emploi de grandes quantités de nitrates métalliques comme stabilisants.

Un autre objet de l'invention consiste à fournir des mélanges stables de 3-isothiazolinones du type décrit ci-dessus qui sont sensiblement exempts de nitrosamines et de précurseurs de nitrosamines.

Il a été également trouvé, et ceci constitue un autre objet de l'invention, que l'aération des compositions stabilisées de MIT a un effet bénéfique sur la stabilité finale de la composition.

Bien qu'il soit connu d'emballer et de transporter des solutions de MIT conformément à l'art antérieur connu dans des conteneurs qui sont incomplètement pleins, en raison de la facilité et de la sécurité des opérations de manutention et de décharge, l'art antérieur n'a pas spécifiquement abordé la question de l'influence de l'aération sur la stabilité des MIT. En fait, bien que le mécanisme selon lequel l'aération contribue à la stabilisation des compositions selon l'invention ne soit pas complètement élucidé, l'aération ne semblerait pas avoir de l'influence sur la stabilité des solutions de MIT stabilisées conformément à l'art antérieur. Par "aération", on veut dire l'exposition de la solution stabilisée de MIT à l'air ou à un autre milieu gazeux comparable.

Le procédé pour stabiliser les 3-isothiazolinones de formule (1), conformément à la présente invention, est caractérisé en ce que l'on ajoute à la composition contenant une 3-isothiazolinone ou deux ou plus de deux 3-isothiazolinones une quantité efficace d'un composé stabilisant de formule (3) :



dans laquelle

R, R¹ et R² représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène, un radical alkyle à chaîne droite ou ramifiée ou cyclique ;
 ou un radical aralkyle ou aryle ;
 A est un atome d'oxygène ou d'azote ;
 Z représente AR_x, R¹, R², alcoxyméthylène, méthylène ou alkylidène ;
 n = 1 ou 2 ; x = 1 ou 2 ; et y = 1 ou 2 ; ou un dérivé dudit composé.

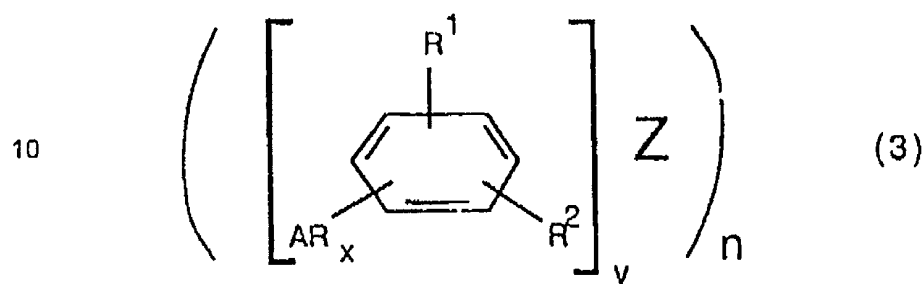
Un groupe préféré de stabilisants qui possède des propriétés de stabilisation améliorée, consiste essentiellement en hydroquinone, quinone et quinhydrone et leurs dérivés et homologues. D'autres composés stabilisants représentatifs comprennent par exemple le tertibutylcatéchol, le p-méthoxyphénol et la p-phénylènediamine et ses dérivés.

Un grand avantage du procédé de l'invention réside dans le fait que de très faibles quantités de composé stabilisant de formule (3) ou d'un dérivé de ce dernier peuvent être employées. Ainsi, conformément à un mode de mise en oeuvre de l'invention, la concentration du composé stabilisant selon l'invention, dans une composition liquide contenant des 3-isothiazolinones, est inférieure à 10 %, pour une solution d'environ 15 % de 3-isothiazolinones.

Conformément à un mode de mise en oeuvre préféré de la présente invention, la composition à stabiliser comprend un mélange

de N-alkylisothiazoline-3-one et de N-alkyl-5-chloro-isothiazoline-3-one. Les mélanges particulièrement utiles de ce type sont ceux dans lesquels le radical N-alkyle est un radical N-méthyle.

L'invention concerne également des compositions stables
05 contenant une ou plusieurs 3-isothiazolinones et une quantité stabilisante efficace d'un composé de formule (3) :



dans laquelle

15 R, R^1 et R^2 représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène, un radical alkyle à chaîne droite ou ramifiée ou cyclique, un radical aralkyle ou aryle ;

A est un atome d'oxygène ou d'azote ;

20 Z représente AR_x , R^1 , R^2 , alcoyméthylène, méthylène ou alkylidène ;

$n = 1$ ou 2 ; $x = 1$ ou 2 ; et $y = 1$ ou 2 ; ou un dérivé dudit composé.

Les compositions stables préférées de l'invention sont celles qui contiennent un mélange de N-alkylisothiazoline-3-one et de
25 N-alkyl-5-chloro-isothiazoline-3-one, et plus préférablement encore lorsque le radical N-alkyle est un radical N-méthyle.

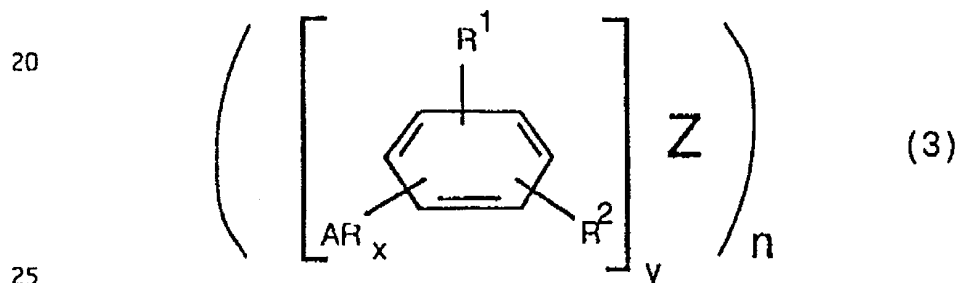
Bien que la présence de stabilisants nitrates métalliques dans les compositions de l'invention ne soient pas nécessaires, ces stabilisants nitrates pourraient également être ajoutés, ensemble
30 avec les composants stabilisants de l'invention. On a trouvé de façon surprenante que l'addition à la composition à stabiliser d'un ou de plusieurs sels métalliques choisis parmi les stabilisants nitrates métalliques et les sels de métaux des groupes IA et IIA du tableau Périodique des Eléments, fournit un effet stabilisant synergique, et peut être commode dans certains cas. Dans
35 tous les cas, la quantité efficace synergique de stabilisants

05 nitrates métalliques employés dans une composition donnée quel-
conque de l'invention peut être beaucoup plus faible que les
quantités utilisées dans l'art antérieur, et ainsi la quantité de
nitrosamines ou de précurseurs de nitrosamines peut être forte-
ment réduite.

10 Par "quantités efficaces synergiques", on veut dire toute
quantité qui, bien que incapable par elle-même de stabiliser effi-
cacement les 3-isothiazolinones, améliore la stabilisation des
formulations de 3-isothiazolinones qui est conférée par la seule
addition des quantités efficaces stabilisantes d'un composé stabi-
lisant de l'invention.

15 Les sels métalliques préférés sont choisis dans le groupe
comprenant le nitrate de magnésium, K_2HPO_4 , monophthalate de potas-
sium, acétate de magnésium et permanganate de potassium.

20 L'invention concerne également de nouveaux composés stabi-
lisants pour solutions stabilisantes comprenant une ou plusieurs 3-
isothiazolinones, lesdits nouveaux stabilisants étant des composés
de formule (3) :



dans laquelle :

R , R^1 , R^2 représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène,
un radical alkyle à chaîne droite ou ramifiée ou cyclique, un
radical aralkyle ou aryle ;

30 A est un atome d'oxygène ou d'azote ;

Z représente AR_x , R^1 , R^2 , alcoxyméthylène, méthylène ou alkyl-
dène ;

$n = 1$ ou 2 ; $x = 1$ ou 2 ; et $y = 1$ ou 2 ; ou des dérivés de ses
composés.

Les composés stabilisants préférés de l'invention comprennent l'hydroquinone, la quinone et la quinhydrone et leurs dérivés et homologues.

Les compositions stables comprenant une ou plusieurs 3-isothiazolinones, lorsqu'elles sont préparées conformément au
05 procédé de l'invention, forment également partie de la présente invention. Ces compositions comprennent des formulations solides, liquides comprenant une ou plusieurs 3-isothiazolinones, en particulier celles dans lesquelles le milieu solvant est essentiellement
10 de l'eau, ou un milieu solvant contenant des groupes hydroxyles.

Les caractéristiques et avantages de l'invention mentionnés ci-dessus et d'autres seront mieux compris à la lecture des exemples illustratifs et non limitatifs suivants. Ces exemples représentent des tests de stabilité conduits à des températures
15 élevées, en vue d'accélérer la décomposition. A titre de référence, il est à noter qu'une relation entre les tests à température élevée et ceux à la température ambiante est décrite dans le brevet EP-0 166 611. Par exemple, pour une formulation contenant 1,5 % d'isothiazolinone, une semaine à 50°C est équivalente à deux mois
20 de stockage à la température ambiante. Les résultats obtenus par les inventeurs confirment cette relation. Les pourcentages sont donnés dans les exemples suivants en pourcentage en poids.

Les exemples qui suivent se réfèrent à la MIT en tant que formulations représentatives. Les concentrations en MIT sont déterminées dans tous les cas par analyse par chromatographie liquide
25 haute performance (HPLC). Dans la synthèse de la MIT, les mercaptoamides sont cyclochlorés en présence d'un milieu liquide inerte. La partie principale de la MIT produite précipite en général. Le produit peut être récupéré de plusieurs façons, à savoir par
30 filtration du précipité et recyclage de la liqueur mère, par évaporation du solvant laissant tous les produits dans le solide résiduel ou par extraction du produit dans une seconde phase liquide telle que l'eau, essentiellement insoluble dans le milieu de réaction. Bien que les méthodes de l'invention soient valides pour
35 stabiliser la MIT indépendamment de sa source, des différences peuvent être trouvées entre différents échantillons, selon leur

source. Des précautions doivent être prises quand il s'agit de comparer les résultats, et les résultats obtenus dans différents exemples employant différentes matières pourraient ne pas être comparables.

05

Exemple 1

On conduit un test comparatif pour déterminer l'influence de l'hydroquinone comme stabilisant, à une concentration de 0,2 % en poids. La formulation employée est une solution aqueuse de MIT
10 contenant un mélange de 5-H/5-Cl isothiazolinones dans un rapport pondéral de 1 : 2. Le test de stabilisé accéléré est conduit à 50°C. Les compositions contenant de l'hydroquinone sont testées durant 30 jours, tandis que pour les compositions ne contenant pas d'hydroquinone, le test est arrêté au bout de 8 jours, en raison du
15 niveau très élevé de décomposition atteint (67 %). Les résultats de ces tests sont montrés dans le tableau I et n'ont pas besoin d'explication.

Exemple 2

20 On conduit une série de tests avec une formulation de MIT contenant 11,5 % de MIT dans l'eau, pour déterminer l'influence de différents niveaux d'hydroquinone sur la stabilité de la formulation. Les tests sont conduits à 50°C comme dans l'exemple 1. Les résultats de ces tests sont montrés dans le tableau II. Comme on
25 peut le voir d'après les données de ce tableau, les niveaux d'hydroquinone aussi faibles que 0,5 % sont suffisants pour assurer une stabilité totale pendant au moins 40 jours, et au bout de 50 jours seulement 5 % de décomposition s'est produit. L'augmentation de la quantité d'hydroquinone de 1 % à 4 %, par contre,
30 augmente la stabilité de la formulation de MIT de quatre fois en terme de temps.

Exemple 3

On conduit un test de stabilité accélérée pour déterminer
35 l'efficacité relative de différents stabilisants. La formulation

testée contient 12,3 % en poids de MIT dans l'eau. Le test est conduit pendant 8 jours à 50°C.

Les résultats rapportés dans le tableau III montrent que le stabilisant le plus efficace parmi ceux testés est le p-méthoxy-
05 phénol qui limite la décomposition à 5 %, comparée à 60 % de décomposition de la formulation témoin (sans stabilisant).

Exemple 4

La stabilité d'une formulation à 10,3 % de MIT dans un
10 mélange de solvant de 80 : 20 en poids par poids de dipropylène-glycol/eau est testée à 50°C, en utilisant une concentration de 0,5 % de deux stabilisants : l'hydroquinone et le tertibutylcatéchol. Le test est conduit pendant 4 jours et aucune différence appréciable n'est trouvée entre les effets de stabilisation des
15 deux stabilisants testés. Les résultats de ce test sont montrés dans le tableau IV.

Exemple 5

La stabilité d'une formulation à 5,7 % de MIT dans le
20 dipropylèneglycol est testée à 50°C en utilisant la N,N'-di-sec-butyl-p-phénylènediamine comme stabilisant. La formulation ainsi stabilisée est testée au bout de 5 jours comparativement à une formulation témoin identique qui ne contient pas de stabilisant. La décomposition de la formulation stabilisée est de 17 %, tandis que
25 celle de la formulation témoin est de 99 %.

Exemple 6

On répète l'exemple 5 en utilisant la 2-n-octyl-3-isothiazolinone au lieu de la MIT. Au bout de 5 jours, seulement 25 % de
30 l'isothiazolinone stabilisée se décompose, tandis que la formulation témoin est essentiellement complètement décomposée.

Exemple 7

Cet exemple illustre l'effet synergique des nitrates
35 métalliques, ensemble avec les composés stabilisants de l'invention. Un test de stabilité accélérée est conduit comme dans

les exemples précédents à 50°C pour tester la stabilité d'une solution à 10,8 % en poids de MIT (brute) dans l'eau. Quatre formulations différentes sont testées, contenant du nitrate de magnésium hexahydraté et de l'hydroquinone soit seul, soit en mélange, ainsi qu'une formulation témoin ne contenant pas de stabilisant. Les résultats de ces tests sont rapportés dans le tableau V. Les résultats de ces tests montrent clairement que l'hydroquinone est un stabilisant de loin supérieur au nitrate de magnésium au niveau utilisé, et leur combinaison fournit même des résultats meilleurs.

10

Exemple 8

Un mélange de MIT et de 4,5-dichloro-2-méthyl-isothiazolone (90/10 poids/poids. Concentration totale 11,0 %) est stabilisé en utilisant un mélange de 1 % en poids de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ et 1 % en poids d'hydroquinone. Les résultats obtenus sont comparables à ceux obtenus dans l'exemple 7 pour le même mélange stabilisant.

15

Exemple 9

Une solution aqueuse à 9,5 % en poids de MIT brut est testée dans le test de stabilité accéléré à 50°C. Les résultats de ce test sont montrés dans le tableau VI d'après lequel l'effet bénéfique de l'hydroquinone même sur des grandes quantités de $Mg(NO_3)_2$ peut être vu.

20

Exemple 10

En vue d'illustrer l'effet synergique de différents sels sur le degré de stabilisation, on prépare quatre échantillons différents en utilisant la même source de MIT, chacun contenant environ 10 % (+ 0,8 %) de MIT (brute). La stabilité de la composition est testée sans aucun stabilisant, avec 1 % d'hydroquinone (HQ), comme stabilisant, et avec l'addition d'un sel au HQ. Les sels employés sont les suivants K_2HPO_4 , monophthalate de potassium, acétate de magnésium et $KMnO_4$. Les résultats de ces tests sont montrés dans les tableaux VII à X qui n'ont pas besoin d'explication, en ce qui concerne l'effet synergique marqué obtenu par l'addition de ces sels. Les tests de stabilité accélérée sont conduits à 65°C.

25

30

35

Exemple 11

Trois échantillons identiques de 10 ml de MIT à 11,6 % contenant 1 % en poids de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 1 % en poids chacun d'un stabilisant différent sont choisis parmi l'hydroquinone (HQ), la quinhydrone (QH), et la quinone (Q). La stabilité est testée à 50°C. Une composition est considérée comme déstabilisée lorsque plus de 10 % de décomposition de la MIT s'est produit. Les résultats de ce test comparatif sont montrés dans le tableau XI ci-après.

10

Exemple 12

Les compositions des essais 1 et 3 de l'exemple 11 sont testées sous une atmosphère d'azote pour déterminer le potentiel relatif de la quinone et de l'hydroquinone. Bien que différentes périodes de stabilité soient obtenues avec différents échantillons de MIT, les échantillons contenant la quinone se sont révélés stables pendant des périodes presque doubles de celles des échantillons contenant l'hydroquinone, et on peut conclure que l'effet synergique avec le nitrate de magnésium hexahydraté est considérablement plus prononcé avec la quinone.

20

Exemple 13

Différentes compositions de MIT aérées sont testées en vue de déterminer la stabilité à 50°C. Le récipient employé est dans tous les cas une bouteille en verre de 300 ml, et toutes les compositions contiennent 1 % en poids d'hydroquinone, ensemble avec 1 % en poids de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Les résultats de ces tests sont montrés dans le tableau XII.

25

Les exemples précédents ont été donnés à titre d'illustration et ne doivent pas être limitatifs. Un grand nombre de formulations et de solvants peuvent être employés, différentes concentrations de stabilisants peuvent être employées ou différentes concentrations de 3-isothiazolinones peuvent être utilisées, sans sortir du cadre de l'invention.

30

Tableau I

Influence de l'hydroquinone à une concentration de 0,2 %

05	sans additif			hydroquinone ajoutée		
	Temps (jours)	Concentra- tion MIT % en poids	% décompo- sition	Temps (heures)	Concentra- tion MIT % en poids	% décompo- sition
10	0	11,6	0	0	11,6	0
	4	10,3	10	4	11,6	0
	8	3,8	67	8	11,6	0
				12	11,6	0
				20	11,6	0
15				30	8,1	30

Tableau II

Influence de la concentration de l'hydroquinone (HQ)

20	Décomposition au		Concentration				
	temps T (jours) /	HQ % en poids	Néant	0,15 %	0,2 %	0,5 %	1,0 %
25	5		15 %	0	0	0	0
	10		85 %	15 %	0	0	0
	15			35 %	0	0	0
	20				0	0	0
	30				30 %	0	0
30	40					0	0
	50					5 %	0
	60					32 %	0
	70						15 %

Tableau III

Influence de divers additifs à une concentration de 0,2 %

05 Décomposition de la formulation au bout de 5 jours

sans additif : 60 %

AO 23^(a) : 50 %

10 p-MeO-Ph^(b) : 5 %

t-Bu-Cat^(c) : 15 %

BHA^(d) : 20 %

15

(a) N,N-diisopropyl-p-phénylènediamine

(b) p-méthoxyphénol

(c) tert-butylcatéchol

(d) tert-butyl-hydroxyanisole

20

Tableau IV

Influence d'additifs à une concentration de 0,5 %

25 Décomposition au bout de 4 jours

sans additif : 70 %

hydroquinone : 1 %

30 tert-butylcatéchol : 1 %

Tableau V

Effet synergique

05

Additif

Décomposition au temps T (jours)		Néant	(1) Mg	(2) HQ	(3) Mg+HQ	(4) 2HQ
10	6	60 %	46 %	0	0	0
	30			0	0	0
	37			47 %	0	18 %
	48				0	62 %
	55				8 %	
15	60				27 %	

(1) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 % en poids)

(2) hydroquinone (1 % en poids)

(3) 1 % Mg + 1 % HQ

20 (4) hydroquinone (2 % en poids)

Tableau VI

Effet synergique sur la formulation à 9,5 % de MIT

25	Additif Décomposition au temps T	Additif		
		Néant	28 Mg ⁽¹⁾	28 Mg + 1HQ ⁽²⁾
30	T=3 jours	63 %	0	0
	T=14 jours		36 %	20 %
	T=20 jours		42 %	20 %
35	(1) 28 % $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			
	(2) 28 % $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 1 % hydroquinone			

Tableau VII

Effet synergique sur la formulation à 10 % de MIT (65°C)

05	Additif	Néant	2 % K_2HPO_4	1 % HQ	2 % K_2HPO_4 + 1 % HQ
	Décomposition au temps T				

	T=3 jours	63 %	49 %	10 %	0
10	-----				
	T=6 jours			61 %	0

	T=10 jours				4 %

15	T=16 jours				25 %

	T=20 jours				72 %

20

Tableau VIII

Effet synergique sur la formulation à 10 % de MIT (65°C)

25	Additif	Néant	1 % phtalate de KH	1 % HQ	1 % de phtalate de KH + 1 % HQ
	Décomposition au temps T				

	T=3 jours	63 %	47 %	10 %	0
30	-----				
	T=6 jours			61 %	10 %

	T=10 jours				40 %

Tableau IX

Effet synergique sur la formulation à 10 % de MIT (65°C)

05	<u>Additif</u>	<u>Néant</u>	<u>1 % acétate de Mg*</u>	<u>1 % HQ</u>	<u>1 % acétate de Mg + 1 % HQ</u>
	Décomposition au temps T				

10	T=3 jours	63 %	60 %	10 %	4 %

	T=6 jours			61 %	14 %

	* $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$				

15

Tableau X

Effet synergique sur la formulation à 10 % de MIT (65°C)

20	<u>Additif</u>	<u>Néant</u>	<u>1 % KMnO_4</u>	<u>1 % HQ</u>	<u>1 % KMnO_4 + 1 % HQ</u>
	Décomposition au temps T				

	T=4 jours	31 %	35 %	10 %	0

25	T=7 jours			61 %	0

	T=13 jours				17 %

- 17 -

Tableau XI

Influence relative de HQ, QH et Q sur la formulation
à 11,6 % de MIT (50°C)

05

<u>Essai n°</u>	<u>Additif</u>	<u>Période de stabilité (jours)</u>
1	HQ	60
2	QH	75
10 3	Q	75

Tableau XII

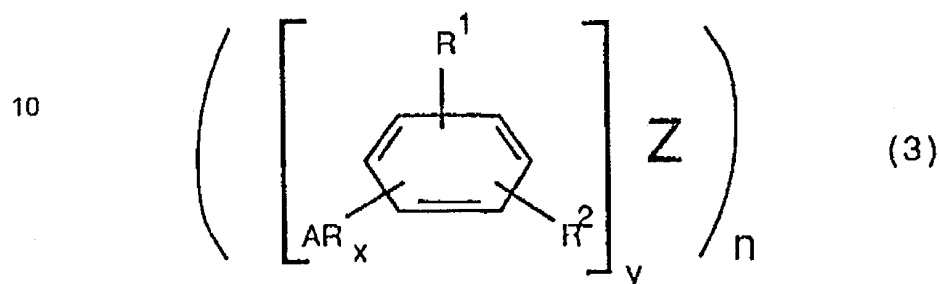
15

Stabilité des compositions aérées (50°C)

<u>Essai n°</u>	<u>Air</u> <u>(ml)</u>	<u>formulation de MIT</u> <u>(ml)</u>	<u>Air/MIT</u> <u>(ml/m mole)</u>	<u>Période de stabilité</u> <u>(jours)</u>
20 1	290	10	29,6	50
2	270	30	9,4	45
3	200	100	2,0	12
4	50	250	0,2	<6
25 5	6	294	0,02	4

REVENDEICATIONS

1. Un procédé pour stabiliser des compositions contenant une ou plusieurs 3-isothiazolinones, caractérisé en ce que l'on
05 ajoute à la composition contenant une 3-isothiazolinone ou deux ou plus de deux 3-isothiazolinones une quantité stabilisante efficace d'un composé stabilisant de formule (3) :



15 dans laquelle
R, R¹ et R² représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène, un radical alkyle à chaîne droite ou ramifiée ou cyclique, un radical aralkyle ou aryle ;
A est un atome d'oxygène ou d'azote ;
20 Z représente AR_x, R¹, R², alcoxyméthylène, méthylène ou alkylidène ;
n = 1 ou 2 ; x = 1 ou 2 ; et y = 1 ou 2 ; ou un dérivé dudit composé.

2. Un procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce
25 que la composition contenant une ou plusieurs 3-isothiazolinones comprend un mélange solide ou une ou plusieurs 3-isothiazolinones sur un support solide.

3. Un procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composition contenant une ou plusieurs 3-isothiazolinones
30 est une solution desdites 3-isothiazolinones dans un milieu solvant liquide comprenant de l'eau ou un milieu solvant contenant des groupes hydroxyles.

4. Un procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la concentration du composé stabilisant dans la solution
35 contenant les 3-isothiazolinones est inférieure à 10 %.

5. Un procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la concentration du composé stabilisant dans la solution contenant les 3-isothiazolinones est comprise entre 0,2 et 5 % en poids.

05 6. Un procédé selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que la composition à stabiliser comprend un mélange de N-alkylisothiazoline-3-one et de N-alkyl-5-chloroisothiazoline-3-one.

7. Un procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le radical N-alkyle est un radical N-méthyle.

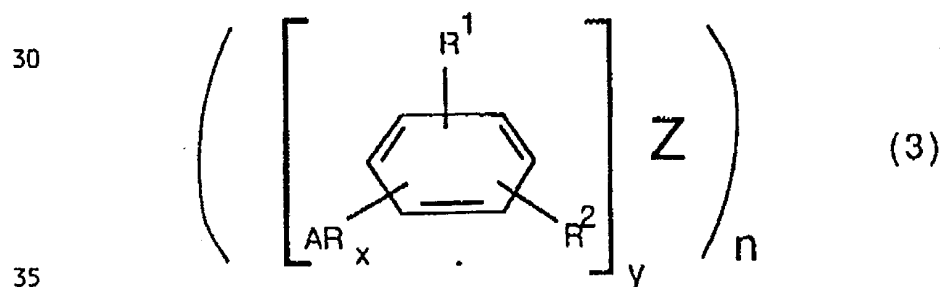
10 8. Un procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé stabilisant est choisi dans le groupe comprenant essentiellement l'hydroquinone, la quinone et la quinhydrone et leurs homologues et leurs dérivés.

15 9. Un procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend encore l'addition à la composition à stabiliser d'une quantité synergique efficace d'un ou de plusieurs sels métalliques choisis parmi les stabilisants nitrates métalliques et les sels de métaux des groupes IA et IIA du tableau Périodique des Eléments.

20 10. Un procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le sel métallique est choisi dans le groupe comprenant les suivants : nitrate de magnésium, K_2HPO_4 , monophthalate de potassium, acétate de magnésium et permanganate de potassium.

25 11. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la composition à stabiliser est en outre aérée.

12. Une composition stable contenant une ou plusieurs 3-isothiazolinones, caractérisée en ce qu'elle contient une quantité stabilisante efficace d'un composé stabilisant de formule (3) :



dans laquelle :

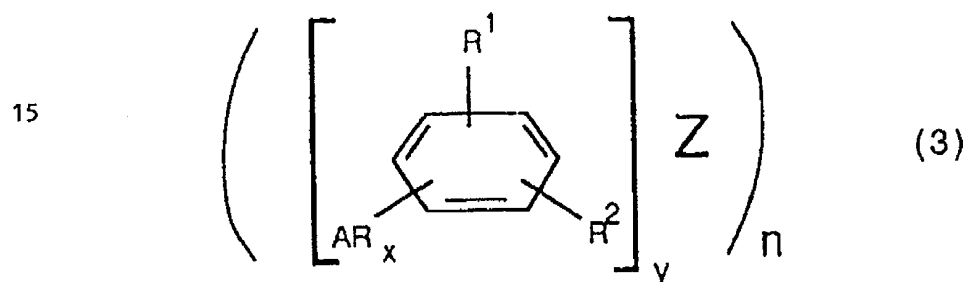
R, R¹, et R² représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène, un radical alkyle à chaîne droite ou ramifiée ou cyclique, un radical aralkyle ou aryle ;

05 A est un atome d'oxygène ou d'azote ;

Z représente AR_x, R¹, R², alcoxyméthylène, méthylène ou alkylidène ;

n = 1 ou 2 ; x = 1 ou 2 ; et y = 1 ou 2 ou un dérivé dudit composé.

10 13. Un composé stabilisant pour obtenir des solutions stabilisées comprenant une ou plusieurs 3-isothiazolinones, caractérisé en ce que ledit composé stabilisant est un composé de formule (3) :



20 dans laquelle :

R, R¹ et R² représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène, un radical alkyle à chaîne droite ou ramifiée ou cyclique, un radical aralkyle ou aryle ;

A est un atome d'oxygène ou d'azote ;

25 Z représente AR_x, R¹, R², alcoxyméthylène, méthylène ou alkylidène ;

n = 1 ou 2 ; x = 1 ou 2 ; et y = 1 ou 2 ; ou un dérivé dudit composé.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 8800859
BO 1382

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
A	EP-A-0 194 146 (ROHM AND HAAS) * Revendications *	1,3	C 07 D 275/02

D,A	EP-A-0 166 611 (ROHM AND HAAS) * Revendications *	1-3	

D,A	US-A-3 870 795 (G.A. MILLER) * Revendications *	1,3,9	

			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 07 D 275/00
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
07-03-1989		HENRY J.C.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 8800859

B0 1382

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 17/04/89

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A- 0194146	10-09-86	AU-A- 5432686 JP-A- 61212576	11-09-86 20-09-86
EP-A- 0166611	02-01-86	AU-A- 4410485 JP-A- 61056174	02-01-86 20-03-86
US-A- 3870795	11-03-75	Aucun	