

OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 N.º de publicación: **ES 2 072 815**

21 Número de solicitud: 9301521

51 Int. Cl.<sup>6</sup>: C02F 1/50

A01N 41/10

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **07.07.93**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **16.07.95**

Fecha de concesión: **02.01.96**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **16.02.96**

45 Fecha de publicación del folleto de patente:  
**16.02.96**

73 Titular/es: **Laboratorios Miret, S.A.**  
**Pol. Ind. Can Parellada C. d'Hercules, 18**  
**Les Fonts-Terrassa, Barcelona, ES**

72 Inventor/es: **Cotijoch Mestres, Agustí**

74 Agente: **Ponti Grau, Ignacio**

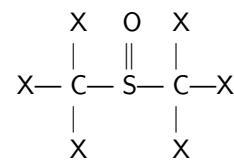
54 Título: **Composiciones para inhibir la actividad microbiana aplicables, en especial, a los procesos de fabricación de pinturas, colas, adhesivos, detergencia, papel y curtidos y al tratamiento de circuitos de refrigeración y aguas industriales en general.**

57 Resumen:

Composiciones para inhibir la actividad microbiana aplicables, en especial, a los procesos de fabricación de pinturas, colas, adhesivos, detergencia, papel y curtidos y al tratamiento de circuitos de refrigeración y aguas industriales en general.

Comprenden principios activos antimicrobianos, disolventes, agentes tensoactivos y opcionalmente inhibidores de corrosión. Se caracteriza porque como principio activo antimicrobiano comprende hexahalodimetilsulfona, de fórmula general I, (en donde X representa cloro o bromo indistintamente); otros principios activos antimicrobianos presentes son sales de ácidos orgánicos de cadena corta con aminas grasas, o rodanuros de alquilenos, alquilileno o arileno; como disolventes agua, alcoholes lineales cortos, glicoles, disolventes alifáticos o sus combinaciones; como agente tensoactivo alquilfenoles etoxilados, o sus mezclas con sales de ácidos alquilaril-sulfónicos; como inhibidores de corrosión mezclas de aminas grasas oxietilenadas.

Se utilizan como biocidas, en diferentes procesos de fabricación y para tratamientos de aguas industriales.



ES 2 072 815 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el artº 37.3.8 LP.

## DESCRIPCION

Composiciones para inhibir la actividad microbiana aplicables, en especial, a los procesos de fabricación de pinturas, colas, adhesivos, detergencia, papel y curtidos y al tratamiento de circuitos de refrigeración y aguas industriales en general.

La presente invención se refiere a composiciones para inhibir la actividad microbiana aplicables, en especial, a los procesos de fabricación de pinturas, colas, adhesivos, detergencia, papel y curtidos y al tratamiento de circuitos de refrigeración y aguas industriales en general.

**Antecedentes de la invención**

Como es conocido, el crecimiento microbiológico genera gran cantidad de problemas en los procesos de fabricación de productos tales como pinturas, colas, adhesivos, detergentes, papel, cartoncillo y pasta de celulosa.

Específicamente en las pinturas al agua, la acción de los microorganismos produce pérdidas de viscosidad y alteraciones en la estabilidad del producto. El crecimiento de hongos puede observarse tanto en la pintura almacenada como una vez aplicada, en forma de manchas y enmohecimientos.

Por otra parte, los hongos ejercen una acción degradante sobre diversas materias que integran la composición de las mencionadas pinturas lo que da lugar a un substrato muy apto para el crecimiento de las bacterias.

El hecho de realizarse todo ello en un vehículo acuoso facilita tales procesos de deterioro.

Existe abundante bibliografía y referencias sobre los efectos que los microorganismos producen en las pinturas, de entre las que podemos citar:

- "Peintures et vernis", Grandon, P. et Pasteur, P., Sherman, Paris, (1.966).
- "Paint additives", Noyes Data Corporation, USA, (1970).
- "Tecnología de los recubrimientos de superficies", Dean H. Porter, Enciclopedia de Química Industrial, Tomo 7, traducción J. M<sup>a</sup> Jiménez Moreno, Ed. Urimo, Bilbao, (1970).

Análogos fenómenos se producen en colas, adhesivos y productos para la detergencia donde su componente acuoso y la carga orgánica que comportan, conllevan intrínsecamente dichos procesos de alteración.

El crecimiento microbiológico genera gran cantidad de problemas en los procesos de fabricación de papel, cartoncillo y pasta de celulosa. La proliferación de bacterias en los circuitos de agua propicia la formación de limos, facilitando asimismo la posterior aparición de manchas en el papel, pudiéndose también producirse acciones localizadas en determinados puntos o zonas que pueden llegar a provocar la rotura de la hoja. Dichas bacterias pertenecen a los tipos de las *Pseudomonas* (pseudomonadaceae), *Klebsiella*, *Enterobacter* y *Serratia* (enterobacteriaceae) entre otras.

El crecimiento de hongos, por otra parte, favorece la aparición de coloraciones anómalas. Dichos hongos pertenecen generalmente a las familias o géneros de los *Penicillium*, *Mucorales*, *Nonascom* y *Aspergillus*.

En la industria de la curtición el problema radica en el crecimiento de microorganismos sobre la superficie de las pieles durante el almacenamiento de las mismas entre las diversas fases del proceso curtidor. Son hongos de muy diversas especies (*Penicillium*, *Chaetonium*, *Aspergillus*, *Trichodermia*) y también bacterias (*Staphylococcus* (micrococcaceae), *Bacillus* (bacillaceae), *Citrobacter*).

Como referencias bibliográficas, sobre la problemática de la industria del papel y la curtición, caben mencionar:

- "Slime control in the pulp and paper industry", J.R. Sanborn, Loaword Trade Journal Co. Inc., 1965.
- "Slime control compositions containing phenolic compounds and their use", Robert H. Brink et al., USA Pat. 3876792.

- "Paper Coating Additives", Landers, C. G. et al., Tappi press. 1978.
- "Química técnica de tenería", J.M. Adzet et al., Romanyá Valls 1985.

5 En cuanto a la industria en general, existen multitud de procesos y sistemas industriales que emplean circuitos de agua, tales como procesos de refrigeración, circulación, transporte y recirculación. En dichos circuitos aparecen fenómenos de alteración microbiana que pueden causar graves deterioros en los materiales que componen el circuito, así como sensibles interferencias en el funcionamiento de dichos procesos, disminuyendo en gran medida su rendimiento o grado de eficacia.

10 Dichas interferencias son notables en las aguas de refrigeración. Los microorganismos pueden penetrar en los sistemas de refrigeración a través de dos fuentes; el agua de alimentación o el aire que circula a través de la torre de refrigeración. Dichos microorganismos suelen alimentarse y/o reproducirse gracias a las penetraciones y fugas de primeras materias que pueden introducirse en los circuitos.

15 Los hongos, tales como *Aspergillus*, *Penicillium*, *Mucor* o *Alternaria* facilitan la formación de limos y atacan la madera utilizada como material en algunas torres de refrigeración. Las bacterias como las *Pseudomonas* (pseudomonadaceae) o las *Aerobacter* (enterobacteriaceae) producen asimismo limos, en tanto que las bacterias sulfitorreductoras, como las *Clostridium* (bacillaceae) actúan bajo los lodos, generando ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S) como producto metabólico de reacción, el cual es corrosivo, favoreciendo la corrosión de las conducciones metálicas. Los productos de dicha corrosión pueden a su vez integrarse en los circuitos de aguas produciéndose interferencias en el proceso.

20 Otras bacterias, como las *Gallionella* (caulobacteraceae) utilizan hierro para su crecimiento, generando depósitos de hidróxidos de hierro (III) [Fe(OH)<sub>3</sub>], como subproductos de su metabolismo, con los consiguientes fenómenos de corrosión y consecuente reducción de la transferencia de calor en el proceso de refrigeración.

25 Caben citar también la existencia de bacterias que generan amoníaco (NH<sub>3</sub>), el cual ataca el cobre y sus aleaciones utilizadas frecuentemente en los circuitos de aguas.

30 La escasez de agua ha favorecido la tendencia de la industria actual a utilizar circuitos de refrigeración lo más cerrados posibles a efectos de aprovecharla al máximo. Ello produce un aumento de los costos de trabajo del agua, aumentando consecuentemente la concentración de sales y materiales en suspensión en las aguas, conjuntamente con otros problemas tales como la incrustación y corrosión, el aumento de la contaminación microbiana y su acción degradatoria e interferente.

Al respecto cabe mencionar las siguientes reseñas bibliográficas:

- 40 - "The Nalco Water Handbook", Mc. Graw-Hill Inc., 1979.
- "Drew Principles of Industrial Water Treatment", Drew Chemical Corp., 1977.
- "Análisis microbiológico de aguas; Aspectos aplicados", Guinea et al., Ed. Omega, 1979.

45 Tradicionalmente los microorganismos causantes de todas las alteraciones mencionadas venían siendo combatidos por agentes antimicrobianos o biocidas de acción notable pero que presentaban el problema de una elevada toxicidad. Como productos de aplicación general, muy ampliamente utilizados cabrían citarse los derivados clorados del fenol, los compuestos organomercúricos, naftalenos clorados a los que podríamos añadir los derivados nafténicos o fenólicos, en el caso de los curtidos.

50 La elevada toxicidad de los productos empleados, repercute y presenta un primer problema de aguas residuales, controladas por una legislación cada vez más rigurosa y restrictiva. Un segundo problema es el manejo de dichos productos tóxicos, y un tercer problema es la incidencia sobre la salud, de los materiales tratados con dichos productos, sobre todo si pueden estar en contacto con alimentos.

55 El vertido de aguas residuales industriales, está sujeto actualmente a un control administrativo estricto, mediante una legislación, de la cual cabe mencionar las siguientes referencias, en las cuales se mencionan entre otros los derivados del mercurio, arsénico, derivados organoclorados, cloro, etc.:

- 60 - Ley 29/1985 de 2 de agosto de 1985 (Jefatura del Estado) de regulación de las aguas, B.O.E. núm. 189 de 8/08/85, Ed. Aranzadi, 1985.
- Real Decreto 849/86 de 11 de abril de 1986 (M.O.P.U.) por el que se aprueba el Reglamento del Dominio Público Hidráulico, B.O.E. núm. 103 de 30/04/86, Ed. Aranzadi, 1986.

- Real Decreto 258/89 de 10 de marzo de 1989 por el que se regula la Normativa general sobre vertidos de sustancias peligrosas en el Mar y sus playas, B.O.E. núm. 64 de 16/03/89, Ed. Aranzadi, 1989.

5 - Directiva comunitaria 75/440/CEE relativa a la aproximación de las normativas de los estados miembros con relación a las características básicas de calidad que deben mantenerse en las corrientes superficiales.

10 - Directiva comunitaria 76/464/CEE de 4 de mayo de 1976 relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad.

- Directiva comunitaria 86/280/CEE de 12 de junio de 1986 sobre aproximación de las normativas generales de vertidos de sustancias peligrosas en el Mar y sus playas, Leg. CC.EE. 2368.

15 Por lo que respecta a la incidencia del uso de los materiales tratados o procesados con aguas que a su vez han sido tratadas con dichos productos, cabe mencionar asimismo que dichos materiales suelen ser usados para estar en contacto con alimentos y/o productos alimenticios, con el evidente riesgo que puede representar el uso de productos tóxicos o nocivos que se pueden transmitir a dichos materiales.

20 La tendencia reciente es la de utilizar productos de menor toxicidad y mayor biodegradabilidad, en orden a minimizar el contenido de elementos nocivos o tóxicos en las aguas residuales o aguas de procesos.

### Descripción de la invención

25 La presente invención se refiere a composiciones para inhibir la actividad microbiana aplicables, en especial, a los procesos de fabricación de pinturas, colas, adhesivos, detergencia, papel y curtidos y al tratamiento de circuitos de refrigeración y aguas industriales en general.

Dichas composiciones comprenden:

30 - por lo menos uno o más principios activos antimicrobianos, uno de ellos presente siempre y que se define como principio activo principal.

- disolventes que permiten la solubilización de dichos principios activos antimicrobianos.

35 - y agentes tensoactivos para coadyuvar a la solubilización de los principios activos en los disolventes y facilitar la dispersión de las composiciones.

Dichas composiciones se caracterizan porque como principio activo antimicrobiano principal, comprende compuestos del grupo hexahalodimetilsulfona, que responden a la formula general



donde X, que pueden ser radicales iguales o diferentes, se corresponden con cloro o bromo indistintamente.

50 Las hexalodimetilsulfonas son productos cristalinos, solubles en una variedad de disolventes y de reconocida actividad antimicrobiana. Sobre el procedimiento de obtención de las hexahalodimetilsulfonas podemos citar, entre otros, las siguientes referencias, (de las cuales las dos primeras corresponden a documentos de patentes a nombre de la firma solicitante):

55 a) Patente española ES-A-549318, "Procedimiento de obtención de bis(triclorometilsulfona)".

b) Patente española ES-A-549858, "Procedimiento de obtención de Bis(Tribromometil)sulfona".

60 Otros principios activos antimicrobianos, denominados como secundarios presentes en dichas composiciones son los siguientes:

a) Sales de ácidos orgánicos de cadena corta y aminas grasas del orden de C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>.

b) Rodanuros de alquilenos, alquenilenos o arilenos, de carácter fungicida. Dichos rodanuros son productos cristalinos, solubles en diversos disolventes y de conocida acción biocida. El procedimiento de obtención de dichos rodanuros está ampliamente descrito en las siguientes referencias, (de las cuales la primera corresponde a una patente a nombre de la firma solicitante):

- 5 a) Patente española ES-A-517097, "Perfeccionamientos en la fabricación de rodanuros de alquilenos, alquenilenos o arilenos".
- b) Patente americana US-3524871, Matt J.
- 10 c) Allen, Journal Amer. Chem. Soc., 57, 198, 1935.

Es de especial interés resaltar la dificultad de utilizar alguno de los principios activos mencionados en su estado de obtención.

15 Los disolventes en dichas composiciones, son los adecuados para que permitan la solubilización total de las mezclas de principios activos antimicrobianos descritos. Deben, como se ha dicho, incorporarse en el seno de vehículos que permitan su actividad. Como disolventes o vehículos más apropiados caben destacar:

- 20 a) *Agua*, por cuanto este vehículo no representa ninguna adición de carga orgánica al sistema a tratar.
- b) *Disolventes* ya sea del tipo de los solubles en agua (dimetilformamida, alcoholes alifáticos, glicoles y sus éteres, dimetilsulfóxido, etc ...), o bien del tipo de los insolubles en agua (disolventes alifáticos y aromáticos).

25 Los agentes tensoactivos presentes en dichas composiciones son los alquilfenoles etoxilados, o bien mezclas de dichos alquilfenoles etoxilados con sales de ácidos alquil-aril-sulfónicos.

30 Los tensoactivos cumplen una doble función: por una parte coadyuvan a la solubilización de los componentes activos en el disolvente o disolventes elegidos; por otra parte, facilitan la dispersión del producto en el medio donde debe ejercer su acción.

Además dichas composiciones pueden estar complementadas mediante la inclusión, entre sus componentes de un inhibidor de la corrosión. Dicho inhibidor de la corrosión comprende mezclas de aminas grasas oxietilenadas, del orden de C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>, con grados de oxietilación de 2-10 (moet) moles de óxido de etileno.

35 Conviene resaltar que dichas composiciones se caracterizan por comprender unos principios activos antimicrobianos, de los cuales uno de ellos siempre es una hexahalodimetilsulfona y otro uno cualquiera de los descritos anteriormente como principio activo antimicrobiano secundario, todo ello en el seno de los disolventes idóneos seleccionados entre los anteriormente descritos y con la presencia de los tensoactivos y eventualmente de los inhibidores de la corrosión adecuados.

45 Preferentemente la hexahalodimetilsulfona empleada como principio activo antimicrobiano principal es la hexaclorodimetilsulfona.

Ventajosamente el principio activo antimicrobiano se encuentra presente en concentraciones comprendidas entre el 5 y el 25%.

50 Otras realizaciones características de dichas composiciones comprenden preferentemente los siguientes principios activos antimicrobianos secundarios:

- a) acetato de deodecilamina como sal de amina grasa de ácido orgánico de cadena corta.
- 55 b) metilenditiocianato, 2-tiocianometiltiobenzotiazol o una mezcla de ambos como rodanuros de alquilenos, alquenilenos o arilenos.

Dichos principios activos antimicrobianos secundarios, preferentemente, se encuentran en proporciones de hasta un 30%.

60 Según otra realización de dichas composiciones el alquilfenol etoxilado utilizado como agente tensoactivo, es un alquilfenol del orden de C<sub>8</sub> a C<sub>10</sub>, con grados de oxietilación del orden de 8-12 moles de óxido de etileno (moet), preferentemente el nonilfenol o las mezclas de dichos alquilfenoles etoxilados con

## ES 2 072 815 B1

sales cálcicas de ácidos alquil-aril-sulfónicos, de preferencia el ácido dodecylbencenosulfónico.

Dichos agentes tensoactivos se encuentran presentes en concentraciones de hasta el 25%.

5 Además en dichas composiciones los disolventes se encuentran presentes en proporciones comprendidas entre el 50 y el 70%.

En caso de que en dichas composiciones se incluya el inhibidor de corrosión, el mismo se encuentra presente en proporciones de hasta el 5%.

10

Al desarrollar las diferentes composiciones objeto de esta invención se observó sorpresivamente que al combinar una hexahalodimetilsulfona con cualquiera de los otros principios activos antimicrobianos secundarios, en proporciones idóneas y en el seno de disolventes adecuados con la eventual adición de tensoactivos e inhibidores de corrosión, se obtenían composiciones que presentaban una actividad más elevada que las preparaciones correspondientes con la misma concentración de cada uno de dichos agentes antimicrobianos por separado. Este efecto sinérgico, según estudios realizados, se debe a que la acción del tensoactivo permite la penetración del principio activo antibacteriano a través de las formaciones limosas formadas por polímeros extracelulares de naturaleza hidrocarbonada.

15

20

Para determinar la existencia de una actividad sinérgica entre los componentes de una composición se ha de cumplir la siguiente relación:

$$\left(\frac{Q_A}{Q_a} + \frac{Q_B}{Q_b} + \dots\right) < 1$$

25

en donde:

-  $Q_A$  = cantidad de compuesto A, en la mezcla o composición, que alcanza una finalidad determinada.

-  $Q_B$  = cantidad de compuesto B, en la mezcla o composición, que alcanza una finalidad determinada.

30

-  $Q_a$  = cantidad de compuesto A, actuando sólo que alcanza una finalidad determinada

-  $Q_b$  = cantidad de compuesto B, actuando sólo que alcanza una finalidad determinada

35

Ejemplos

Con el fin de concretar y determinar la gran eficacia de la presente invención, se dan a continuación algunos ejemplos descriptivos que demuestran la bondad de las composiciones objeto de la invención.

40

Los ejemplos consistirán en comparar la actividad antimicrobiana de composiciones del tipo de las descritas en la memoria con las de cada uno de los componentes activos antimicrobianos que intervienen en dichas composiciones y a concentraciones iguales. Dichas comparaciones se realizan sobre tres ejemplos de realizaciones diferentes de las composiciones objeto de la invención.

45

Se comprueba en dichos ejemplos, que las actividades antimicrobianas de las composiciones están muy por encima de la actividad antimicrobiana de cada uno de los componentes activos en dichas composiciones, salvo alguna excepción.

50

En todos los casos las actividades o grado de eficacia antimicrobiana se determinan por el método de las concentraciones mínimas inhibidoras, (c.m.i.).

*Determinación de concentración mínima inhibidora (c.m.i.).*

55

- Se preparan, por diluciones sucesivas partiendo de una solución madre de concentración conocida de la composición antimicrobiana a evaluar, soluciones cada vez más diluidas. Para ello se utilizan tubos aforados estériles. Las concentraciones se expresan en partes por millón (ppm.)

- Las soluciones así obtenidas se vierten una vez mezcladas con los caldos de cultivo adecuados, en respectivas placas Petri.

60

- Se controlan las placas durante 24 horas a 30°C, para comprobar (por la ausencia de crecimiento microbiano) que no ha habido contaminación.

## ES 2 072 815 B1

- Después de controladas las placas, se efectúan en cada una de ellas diversas estrías con suspensiones de cada uno de los microorganismos de control que han inoculado a su vez en el medio de cultivo adecuado.

5 - Se dejan incubar el tiempo establecido (paralelamente se preparan dos placas de control sin antimicrobiano).

- La concentración correspondiente a la primera placa en la que no existe crecimiento de microorganismos es la concentración mínima inhibidora (c.m.i.)

10 Los microorganismos de control seleccionados para realizar los ensayos, son los siguientes:

### *Bacterias*

- 15 - S : Staphylococcus aureus (Gram+)  
- B : Bacillus megaterium (Gram+)  
- C : Citrobacter intermedium (Gram-)  
- E : Enterobacter aerogenes (Gram-)  
20 - Ps : Pseudomona aeruginosa (Gram-)

### *Hongos*

- 25 - An : Aspergillus niger  
- Pc : Penicillium caseicollum

Los medios de cultivo utilizados son:

Para bacterias, Test Agar (Merk n°. 1587); Tiempo de cultivo 48 horas a 37°C y pH 7,2

30 Para hongos, Czapeck Dow (Adsa micro código 1-051); Tiempo de cultivo 4 días a 25°C y pH el propio del cultivo.

### Ejemplo 1

35 En dicho ejemplo se determina la actividad antimicrobiana de una composición (composición A) que comprende:

40	Antimic.	- Hexaclorodimetilsulfona.....	8,0 %
	Antimic.	- Acetato dodecilamina.....	20,0 %
	In.corr.	- Aminas grasas C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> + 2-10 Moet.	1,5 %
	Disolve.	- Agua.....	8,0 %
	Disolve.	- Alcohol isopropílico.....	62,5 %

45 También se determina, por separado la actividad antimicrobiana de los dos principios activos, (Hexaclorodimetilsulfona al 8%, composición B; y acetato dodecilamina al 20%, composición C) a igual concentración en que intervienen en la composición A.

50 La determinación de la actividad antimicrobiana se efectúa por el anteriormente descrito método de las concentraciones mínimas inhibidoras, (c.m.i.).

Los resultados obtenidos son los siguientes:

55

Comp.	S	B	C	E	Ps	An	Pc
60 A	50	50	250	300	1500	50	50
B	313	313	938	938	4375	313	313
C	81	60	1625	1625	8120	405	405

## ES 2 072 815 B1

De dichos resultados, se puede destacar el sorprendente y elevado efecto sinérgico en su actividad antimicrobiana, valorado como la concentración mínima inhibidora. Es decir la composición A presenta una concentración mínima inhibidora inferior a las otras composiciones B y C, lo que indica una mayor actividad antimicrobiana de dicha composición A con respecto a las otras composiciones.

### 5 Ejemplo 2

En dicho ejemplo se determina la actividad antimicrobiana de otra composición (composición D) que comprende:

	Antimic. - Nexaclorodimetilsulfona .....	6,0 %
	Antimic. - Metilbistiocianato (MBT) .....	2,0 %
	Tensoac. - Nonilfenol oxietilenado, 8 Moet .....	10,0 %
15	In.corr. - Aminas grasas C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> , +2-10 Moet	1,0 %
	Disolve. - Dimetilformamida .....	40,0 %
	Disolve. - Isopropanol .....	30,0 %
	Disolve. - Etildiglicol .....	11,0 %

20 También se procede a determinar la actividad antimicrobiana de otras dos composiciones con los principios activos, (Hexaclorodimetilsulfona al 6%, composición E; y Metilbistiocianato al 2%, composición F).

25 Se determina la composición mínima inhibidora (c.m.i.), según lo descrito anteriormente.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

	Comp.	S	B	C	E	Ps	An	Pc
30	D	150	100	75	100	75	50	50
35	E	417	417	125	125	5833	417	417
	F	250	250	250	250	250	75	125

40 También de dichos resultados, se observa un claro efecto sinérgico en la composición D respecto de las otras composiciones E y F.

### Ejemplo 3

45 Este ejemplo determina la actividad antimicrobiana, siempre por el método de la determinación de la composición mínima inhibidora (c.m.i.) de otra composición (composición G) que comprende:

	Antimic. - Hexaclorodimetilsulfona .....	13,0 %
	Antimic. - Tiocianometiltiobenzotiazol (TCMTB) .....	5,0 %
50	Tensoac. - Nonilfenol oxietilenado, 8 Moet y dodecibenceno sulfonato cálcico .....	3,0 %
	Disolve. - Hidrocarburo alifático de rango de destilación 100/150°C .....	35,0 %
55	Disolve. - Etildiglicol .....	44,0 %

Se procede a determinar las c.m.i. de dos composiciones con los principios activos, (Hexaclorodimetilsulfona al 13%, composición H; y Tiocianometiltiobenzotiazol al 5%, composición I).

60 Los resultados obtenidos son los siguientes:

## ES 2 072 815 B1

	Comp.	S	B	C	E	Ps	An	Pc
5	G	50	50	250	300	1500	50	50
	H	139	139	417	417	1944	139	139
	I	500	500	1000	1000	1000*	20*	20*

10 También de dichos resultados, se observa un claro efecto sinérgico en la composición G respecto de las otras composiciones H e I. Sin embargo en dicho caso se produce unos resultados discordantes (\*). Dichos resultados discordantes que se observan en la actividad antimicrobiana de la composición G respecto de la composición I (TCMTB) se pueden considerar de poca entidad y denotan, tan sólo una muy ligeramente superior actividad del TCMTB frente a tres organismos específicos, lo que no desdice de la bondad de la composición G que se muestra muy activa frente a todos los otros microorganismos.

15 En la presente memoria se han descrito tres ejemplos de composiciones según el objeto de la invención, aunque dichas composiciones son susceptibles de numerosas modificaciones y variantes, accesibles al experto en la materia, que se deben considerar comprendidas en el ámbito del concepto inventivo y de las reivindicaciones adjuntas.

25

30

35

40

45

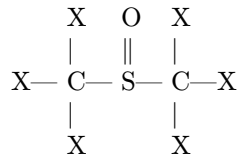
50

55

60

## REIVINDICACIONES

1. Composiciones para inhibir la actividad microbiana aplicables, en especial, a los procesos de fabricación de pinturas, colas, adhesivos, detergencia, papel y curtidos y al tratamiento de circuitos de refrigeración y aguas industriales en general, que comprenden por lo menos uno o más principios activos antimicrobianos, uno de ellos presente siempre y denominado principio activo principal, disolventes que permiten la solubilización de dichos principios activos antimicrobianos y agentes tensoactivos para coadyuvar a la solubilización de los principios activos en los disolventes y facilitar la dispersión de las composiciones, **caracterizadas** por el hecho de que como principio activo antimicrobiano principal, comprende compuestos del grupo hexahalodimetilsulfona, que responden a la formula general



donde X, que pueden ser radicales iguales o diferentes, se corresponden con cloro o bromo indistintamente.

2. Composiciones según la reivindicación 1, **caracterizadas** por el hecho de que comprenden además, como otro principio activo antimicrobiano, denominado principio activo secundario sales de ácidos orgánicos de cadena corta con aminas grasas, del orden de C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>.

3. Composiciones según las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas** por el hecho de que comprende, como principio activo antimicrobiano secundario compuestos del tipo de los rodanuros de alquileno, alquenileno o arileno.

4. Composiciones según las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas** por el hecho de que comprende, como disolventes que permiten la solubilización de los principios activos antimicrobianos, agua, alcoholes lineales cortos, glicoles, disolventes alifáticos o combinaciones de dos o más de dichos disolventes entre sí.

5. Composiciones según las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas** por el hecho de que como agente tensoactivo comprende alquilfenoles etoxilados del orden de C<sub>8</sub> a C<sub>10</sub>, o bien mezclas de dichos alquilfenoles etoxilados con sales de ácidos alquil-aril-sulfónicos.

6. Composiciones según las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas** por el hecho de que comprende inhibidores de la corrosión del tipo de mezclas de aminas grasas oxietilenadas, del orden de C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>, con grados de oxietilación del orden de 2-10 moles de óxido de etileno (moet).

7. Composiciones según la reivindicación 2 y 5, **caracterizadas** por el hecho de que las sales de aminas grasas actúan como agentes antimicrobianos secundarios y a la vez como agente tensoactivo.

8. Composiciones según las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas** por el hecho de el agente antimicrobiano principal es la hexaclorodimetilsulfona.

9. Composiciones según la reivindicación 2, **caracterizadas** por el hecho de que la sal de amina grasa de ácido orgánico de cadena corta usada como principio activo antimicrobiano secundario, es preferentemente el acetato de deodecilamina.

10. Composiciones según la reivindicación 3, **caracterizadas** por el hecho de que el rodanuro de alquileno, alquenileno o arileno usado como principio activo antimicrobiano secundario, es preferentemente el metilbistiocianato, el 2-tiocianometiltiobenzotiazol o una mezcla de ambos.

11. Composiciones según la reivindicación 5, **caracterizadas** por el hecho de que el alquilfenol etoxilado usado como agente tensoactivo es preferentemente el nonilfenol.

12. Composiciones según la reivindicación 5, **caracterizadas** por el hecho de que la sal de ácido alquil-aril-sulfónico usado para la mezcla con los alquilfenoles etoxilados para su uso como agentes tensoactivos es preferentemente el ácido dodecilbencenosulfónico.

## ES 2 072 815 B1

13. Composiciones según las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas** por el hecho de que el principio activo antimicrobiano principal se encuentra presente en proporciones comprendidas entre el 5 y el 25%.

5 14. Composiciones según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 13, **caracterizadas** por el hecho de que el principio activo antimicrobiano secundario se encuentra presente en proporciones de hasta un 30%.

10 15. Composiciones según las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas** por el hecho de que los disolventes se encuentran presentes en proporciones comprendidas entre el 50 y el 70%.

16. Composiciones según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 15, **caracterizadas** por el hecho de que los agentes tensoactivos se encuentran en proporciones de hasta el 25%.

15 17. Composiciones según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 16, **caracterizadas** por el hecho de que el inhibidor de corrosión está presente en proporciones de hasta el 5%.

20 18. Utilización de las composiciones descritas según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la fabricación de pinturas, colas y adhesivos, detergentes, papel, curtición y para el tratamiento de aguas industriales, particularmente el tratamiento de circuitos de refrigeración.

25

30

35

40

45

50

55

60



INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>: C02F 1/50, A01N 41/10

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	US-3426134-A (SHEMA, B.) (4.2.69) * Reivindicaciones 1,7,9,10; tabla 3 *	1,3,8,10, 13-16,18
Y	GB-2138799-A (DEARBORN) (31.10.84) * Reivindicaciones 2,7; ejemplo 8 *	1,5,11,12
Y	US-4671815-A (BELLOS T.) (9.6.87) * Columna 12, líneas 64-70; reivindicación 1 *	1-3,6,7, 13,14,17, 18

**Categoría de los documentos citados**

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

**Fecha de realización del informe**

21.04.95

**Examinador**

M. Ojanguren Fernández

**Página**

1/1