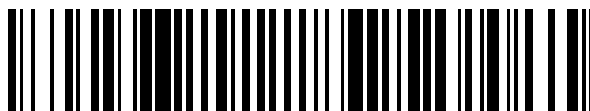


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 094**

51 Int. Cl.:

A01N 43/80 (2006.01)

A01N 25/22 (2006.01)

A01P 1/00 (2006.01)

A01N 59/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.05.2007 E 07252147 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2012 EP 1862070**

54 Título: **Composición microbicida**

30 Prioridad:

02.06.2006 US 810584 P

10.11.2006 US 857877 P

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

05.04.2013

73 Titular/es:

**ROHM AND HAAS COMPANY (100.0%)
100 INDEPENDENCE MALL WEST
PHILADELPHIA, PA 19106-2399, US**

72 Inventor/es:

**BERGBAUER, MARY JO;
BERRIER, JOHN VINCENT y
NICHOLS, RICHARD WALTER**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 400 094 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

Composición microbicida.

Esta invención se refiere composiciones microbicidas estables que contienen niveles relativamente altos de 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona y 2-metilisotiazolin-3-ona.

- 5 Se describe una composición que contiene una mezcla de 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona y 2-metilisotiazolin-3-ona en una cantidad total de 25% en peso en la patente de EE.UU. N° 5 910 503. La composición se estabiliza con un nitrato metálico y un yodato metálico. Sin embargo, existe una necesidad de adicionales microbicidas estabilizados, especialmente aquellos que tienen concentraciones más altas de ingredientes activos y/o estabilidad mayor.

El problema abordado por esta invención es proporcionar tales adicionales microbicidas estabilizados.

10 Estado de la invención

La presente invención se expone en las reivindicaciones acompañantes.

- 15 La presente invención está dirigida a una composición microbicida que comprende: (a) 27-37% de una mezcla de 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona y 2-metil-4-isotiazolin-3-ona; (b) 5-27% de un nitrato metálico; (c) 30-55% de agua; y (d) 8-13% de cloruro de magnesio; donde la composición está sustancialmente libre de ácido brómico, ácido yódico, ácido peryódico o sus sales.

Descripción detallada de la invención

“MI” es 2-metil-4-isotiazolin-3-ona, también denominado con el nombre 2-metil-3-isotiazolona. “CMI” es 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona, también denominado con el nombre 5-cloro-2-metil-3-isotiazolona. La relación en peso de CMI a MI es al menos 1:1, alternativamente al menos 2:1.

- 20 La relación en peso de CMI a MI no es mayor de 4:1. En una realización preferida de la invención, la relación CMI:MI es aproximadamente 3:1.

- 25 Tal como se usa en este texto, los términos siguientes tienen las definiciones designadas, a menos que el contexto indique claramente lo contrario. El término “microbicida” se refiere a un compuesto capaz de inhibir el crecimiento de o controlar el crecimiento de microorganismos en un locus; los microbicidas incluyen bactericidas, fungicidas y alguicidas. El término “microorganismo” incluye, por ejemplo, hongos (como levadura y moho), bacterias y algas. El término “locus” se refiere a un sistema industrial o un producto sujeto a contaminación por microorganismos. Las siguientes abreviaturas se usan a lo largo de toda la especificación: ppm= partes por millón en peso (peso/peso), mL= mililitro, AI= ingrediente activo; es decir, cantidad total de isotiazolonas. A menos que se especifique lo contrario, las temperaturas están en grados centígrados (°C), y las referencias en porcentajes (%) son en peso.

- 30 En una realización de la invención, la composición contiene al menos 28% de una mezcla de CMI y MI, alternativamente al menos 29%, alternativamente al menos 30%. En una realización, la composición contiene no más de 36% de CMI/MI, alternativamente no más de 35%.

- 35 Un “nitrato metálico” preferiblemente es una sal de nitrato de un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, o amonio. Preferiblemente, el metal es litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, amonio, o una de sus combinaciones; más preferiblemente sodio, potasio, magnesio, o una de sus combinaciones. El magnesio es especialmente preferido. Preferiblemente, la cantidad de nitrato metálico es al menos 7%, alternativamente al menos 10%, alternativamente al menos 12%, alternativamente al menos 15%. Preferiblemente, la cantidad de nitrato metálico es no más de 25%, alternativamente no más de 22%, alternativamente no más de 20%, alternativamente no más de 18%. Una concentración preferida de nitrato metálico es de 7% a 27%, alternativamente de 7% a 25%, alternativamente de 10% a 22%. Para concentraciones de CMI/MI al menos de 29%, una concentración preferida de nitrato metálico es de 5% a 25%, alternativamente de 5% a 22%, alternativamente de 7% a 22%, alternativamente de 7% a 20%, alternativamente de 7% a 18%.

- 45 La composición microbicida puede prepararse añadiendo una sal ácida de CMI/MI, preferiblemente una sal de hidrocioruro, a una solución del nitrato metálico y luego neutralizando la sal ácida con un óxido básico, o carbonato, p.ej., óxido de magnesio, carbonato de magnesio básico ($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), bicarbonato de sodio, carbonato de sodio, bicarbonato de potasio, carbonato de potasio, óxido de calcio y carbonato de calcio. El óxido de magnesio es especialmente preferido. La adición de un nitrato metálico antes de la neutralización es un método adecuado para producir composiciones acuosas de CMI/MI en un amplio rango de concentraciones, incluso aquellas fuera del alcance de la presente invención.

- 50 La composición microbicida puede prepararse combinando las formas básicas libres de CMI y MI (disponible como CMI/MI de calida técnica) con un nitrato metálico. En tales métodos, preferiblemente el contenido de nitrato metálico de la composición es al menos 15%, alternativamente al menos 18%, alternativamente al menos 19%, alternativamente al menos 20%. Este método es especialmente adecuado para preparar concentraciones más altas de CMI/MI.

La composición además comprende 8% a 13% de cloruro de magnesio; alternativamente 9% a 12%. Las sales de cloruro pueden añadirse o generarse por neutralización de hidroclouros de CMI/MI.

En una realización, la composición además comprende una sal de cobre como un estabilizante. Las sales de cobre preferidas son nitrato de cobre y sulfato de cobre, en cantidades de 1 a 200 ppm de cobre.

- 5 La composición comprende de 30% a 55% de agua. Preferiblemente, la cantidad de agua es no más de 50%, alternativamente no más de 45%. Preferiblemente, la cantidad de agua es al menos 35%, alternativamente al menos 38%.

- 10 La composición está sustancialmente libre de ácido brómico, ácido yódico, ácido peryódico o sus sales, es decir, la composición contiene menos de 0,01% de estas sustancias, alternativamente menos de 0,005%, alternativamente menos de 0,001%.

- 15 Las composiciones microbicidas de la presente invención pueden usarse para inhibir el crecimiento de microorganismos o formas mayores de vida acuática (como protozoos, invertebrados, briozoos, dinoflagelados, crustáceos, moluscos, etc) al introducir una cantidad eficaz como microbicida de las composiciones sobre, en, o a un locus sometido a un ataque microbiano. Los locus adecuados incluyen, por ejemplo: agua de procedimiento industrial; sistemas de deposición tipo electrodeposición; torres refrigerantes; duchas de aire; depuradoras de gas; lodos minerales; tratamiento de agua residuales; fuentes ornamentales; filtración por ósmosis inversa; ultrafiltración; agua de lastre; condensadores evaporadores; intercambiadores de calor; fluidos y aditivos de procesamiento de pulpa y papel; almidón; plásticos; emulsiones; dispersiones; pinturas; látex; revestimientos, como barnices; productos para la construcción, como masillas, enmasillados, y selladores; adhesivos para la construcción, como adhesivos cerámicos, adhesivos de bases de alfombra, y adhesivos laminadores; adhesivos industriales o de consumo; productos químicos fotográficos; fluidos para impresión; productos de limpieza, como limpiadores de baños y cocinas; cosméticos; productos de aseo; champús; jabones; detergentes; limpiadores industriales; pulidores de suelos; agua de aclarado de la ropa; fluidos de metalurgia; lubricantes de cintas; fluidos hidráulicos; piel y productos para la piel; textiles; productos textiles; madera y productos de la madera, como contrachapado, aglomerado, tablero de virutas, vigas laminadas, madera conglomerada orientada, tablero duro, y tablero de partículas; fluidos para el procesamiento de petróleo; fuel; fluidos de petróleo, como agua de inyección, fluidos de fractura, y lodos de perforaciones; preservación de adyuvantes para la agricultura; preservación de tensioactivos; dispositivos médicos; preservación de reactivos de diagnóstico; preservación de alimentos, como envoltorio de plástico o de papel para alimentación; alimentación, bebidas, y pasteurizantes para procesos industriales; sanitarios; agua recreacional; piscinas; y spas.
- 20
- 25
- 30

Ejemplos

Ejemplo 1: preparación de solución acuosa de CMI/MI al 30% a partir de la sal de hidroclouro

- 35 En un reactor encamisado de 100 mL equipado con un agitador magnético, sonda de pH, termopar, embudo de adición con tornillo para alimentación y condensador de agua refrigerada, se situaron 46,3 g de nitrato de magnesio acuoso al 40%, 7,3 g de agua y la sal de hidroclouro de una mezcla de CMI/MI (35g, 0,197 moles). La pasta se neutralizó hasta pH 2,0 con óxido de magnesio, manteniendo la temperatura entre 25°-30°C.

La solución neutralizada se calentó a 60°C durante 3 horas, se enfrió y se filtró para dar 87,1 g de producto.

Estabilidad durante el almacenamiento

- 40 Las muestras preparadas por el método descrito anteriormente se dividieron en viales de 0,5 oz (15 mL) y se almacenaron a 55°C durante 4 semanas. Las muestras se tomaron a las 4 semanas y se analizaron para el % que quedaba de CMI/MI original (Al res.). Los resultados están tabulados a continuación, junto con el contenido inicial de CMI/MI de la formulación (%Al_i), % de Mg(NO₃)₂ (% MN), % de MgCl₂ en la formulación basada en MgO usado (% MC), % de agua determinada por diferencia.

Ejemplo	% Al _i	% MN	% MC	%H ₂ O	Al res.
1	34,91	18,05	11,64	35,4	98,3
2	34,65	15,73	11,64	38,01	99,7
3	34,79	10,29	11,64	43,27	100
4	30,49	25,46	9,97	34,04	100
5	29,56	21,33	9,97	39,17	99,2

ES 2 400 094 T3

6	29,52	20,03	10,35	40,13	100 ^{a)}
7	30,69	12,02	10,00	47,28	96,8
8 (Comparativo)	26,83	23,3	10,00	39,87	100 ^{a)}
9 (Comparativo)	26,42	15,05	9,46	49,02	100 ^{a)}
10 (Comparativo)	25,23	24,47	8,44	41,83	100 ^{a)}
11 (Comparativo)	24,80	20,57	8,53	46,07	100 ^{a)}
12 (Comparativo)	25,25	15,03	8,50	51,25	100 ^{a)}
13 (Comparativo)	20,23	24,48	6,72	48,55	97,8
14 (Comparativo)	20,62	20,52	6,83	53,26	100 ^{a)}
15 (Comparativo)	20,24	15,16	6,72	57,84	100 ^{a)}

a) Los resultados son > 100%

Todos los ejemplos son claros, amarillos y libres de sólidos. Otros resultados están tabulados a continuación.

Ejemplo	% Ali	% MN	% MC	%H ₂ O	Al res.
16	31,01	17,0	10,16	41,82	98,5
17	30,25	21,9	10,16	37,72	99,4
18	30,91	12,1	10,16	46,85	97,7
19	29,64	6,5	10,16	53,66	84,9
20 (Comparativo)	25,01	21,5	8,49	44,98	98,9
21 (Comparativo)	24,60	16,8	8,49	50,08	100
22 (Comparativo)	26,34	11,7	8,49	53,49	96,3
23 (Comparativo)	24,84	6,4	8,49	60,25	5,9

Ejemplo 2: Preparación de solución acuosa de CMI/MI a partir de CMI/MI de calidad técnica

- 5 En un reactor encamisado de 100 mL equipado con un agitador magnético y un termopar, se situaron 50,0 g de nitrato de magnesio acuoso al 40%, 20,0 g de agua y 30,0 g de CMI/MI de calidad técnica. La mezcla se agitó a 25°C-30°C hasta que se todo el CMI/MI se disolvió. La solución se calentó a 60°C durante 3 horas, se enfrió y se filtró para dar 97,5 g de producto. En algunos ejemplos, el cloruro de magnesio se añadió como solución acuosa al 30%. Los resultados se presentan a continuación para muestras almacenadas durante 4 semanas a 55°C. Se requiere mayor % de MN para las muestras preparadas por este método, especialmente a % de H₂O más altos.
- 10

Ejemplo	% Ali	% MN	% MC	%H ₂ O	Al res.
24 (Comparativo)	39,60	19,1	0	41,30	94,8
25 (Comparativo)	35,07	24,1	0	40,83	100,0
26 (Comparativo)	36,08	20,0	0	43,92	94,7
27 (Comparativo)	34,79	10,2	0	55,01	5,7
28 (Comparativo)	29,80	19,5	0	50,70	90,1
29 (Comparativo)	29,75	10,3	0	59,95	4,8
30 (Comparativo)	14,62	19,6	0	65,78	94,3

ES 2 400 094 T3

31 (Comparativo)	32,87	25,7	0	41,39	96,1
32 (Comparativo)	31,91	20,7	0	47,44	96,5
33	32,50	20,9	10,00	36,59	99,3
34 (Comparativo)	32,03	16,0	0	51,96	26,1
35	31,86	15,8	10,00	42,37	100,0
36 (Comparativo)	31,91	11,0	0	57,07	0,0
37	32,14	11,3	10,00	46,57	98,0
38 (Comparativo)	27,78	18,1	0	54,16	96,2
39 (Comparativo)	14,92	19,4	6,00	59,72	98,9

Ejemplo comparativo 1: Preparación de CMI/MI de concentración alta por adición de nitrato de magnesio después de neutralización

- 5 Si el hidrocloreuro de CMI/MI se neutraliza con óxido de magnesio, y el nitrato de magnesio hexahidratado se adiciona solamente después de la neutralización ("MN 6H₂O después") o se adiciona nitrato de magnesio al 40% solamente después de la neutralización ("MN 40% después"), se requieren los contenidos sólidos siguientes antes de la neutralización para conseguir las concentraciones altas indicadas. Están tabuladas a continuación para productos con diferentes contenidos de % de Al y % de MN, con los % de contenidos sólidos requeridos con adición previa de MN al 40%, como en el Ej. 1 ("MN antes").
- 10 Las mezclas con contenido de sólidos por encima de aproximadamente 45% no pueden agitarse bien. La producción de mezclas que tienen un contenido alto de Al por adición posterior de Mn no es factible. En todos los casos, el contenido de sólidos antes de la neutralización es menor para la adición previa de MN al 40%.

% de Al	% de MN	Mínimo % de sólidos para "40% de MN después"	Mínimo % de sólidos para "MN 6H ₂ O después"	Mínimo % de sólidos para "MN antes"
35	25	NA ¹	85	46
35	20	98	73	46
35	15	76	64	46
30	25	NA ¹	72	39
30	20	83	62	39
30	15	65	54	39
25	25	93	59	33
25	20	68	51	33
25	15	53	45	33
20	25	73	47	26
20	20	53	40	26
20	15	42	35	26

1. No es posible preparar estas composiciones de Al/MN con adición posterior de MN al 40%

REIVINDICACIONES

1. Una composición microbicida que comprende:
 - (a) 27-37% de una mezcla de 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona y 2-metil-4-isotiazolin-3-ona en la cual la relación en peso de 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona a 2-metil-4-isotiazolin-3-ona es de 4:1 a 1:1;
 - 5 (b) 5-27% de un nitrato metálico;
 - (c) 30-55% de agua; y
 - (d) 8-13% de cloruro de magnesio;en la que la composición contiene menos de 0,01% de ácido brómico, ácido yódico, ácido peryódico o sus sales.
- 10 2. La composición de la reivindicación 1, que tiene 30-37% de una mezcla de 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona y 2-metil-4-isotiazolin-3-ona; y 7-22% de un nitrato metálico.