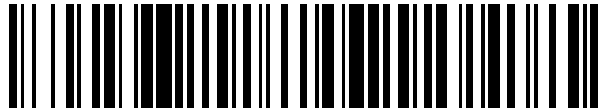


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 433 196**

51 Int. Cl.:

**A01N 35/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2005** **E 05102248 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2013** **EP 1579763**

54 Título: **Composición con depósito de formaldehído de emisión reducida**

30 Prioridad:

**24.03.2004 DE 102004014447**

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

**09.12.2013**

73 Titular/es:

**AIR LIQUIDE SANTÉ (INTERNATIONAL) (100.0%)  
10 RUE COGNACQ-JAY  
75341 PARIS CEDEX 07, FR**

72 Inventor/es:

**BEILFUSS, WOLFGANG;  
GRADTKE, RALF y  
WEBER, KLAUS**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 433 196 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 con depósito de formaldehído de emisión reducida

La presente invención se refiere a un conservante que contiene N-formal con emisión reducida de formaldehído y amina, y a su utilización.

5 Los compuestos donantes de formaldehído, por ejemplo O-formales y N-formales, se utilizan como biocidas en una serie de productos y preparaciones para reducir el crecimiento microbiano. Se conoce una serie de documentos que describen la utilización de O-formales y N-formales.

10 El documento EP 1 402 778 A1, que es una técnica anterior según el Artículo 54 (3) EPC, divulga un conservante con emisión de formaldehído reducida, que comprende un formal, un aditivo reductor de emisiones elegido de urea, derivados de urea, aminoácidos, guanidina y derivados de guanidina, y opcionalmente un aditivo modificador del olor, tal como alcoholes, glicoles y glicoéteres.

El documento RU 2026 336 C1 divulga un aditivo antibacteriano para lubricar fluidos que contiene 1,3,5-tris(2-hidroxiethyl)hexahidro-s-triacina, dimetilolurea y etilenglicol.

15 El documento WO 91/13617 A1 divulga un método para preparar un sistema conservante antimicrobiano que contiene a) un donante de formaldehído derivado de hidantoína, b) un disolvente anhidro soluble en agua y c) un agente alcalinizante.

El documento DE 42 42 082 A1 divulga resinas poliméricas hidrolizables y aglutinantes para pinturas antiincrustantes. Además de la resina polimérica hidrolizable, el sistema aglutinante también puede comprender cobiocidas, tales como diclorofenildimetilurea o 2-metil-4-terc-butilamino-6-ciclopropilamino-s-triacina.

20 El documento US 4 655 815 A1 divulga una mezcla antimicrobiana sinérgica de 2-bromo-2-bromometilglutaronitrilo y donante de formaldehído. Ejemplos de donantes de formaldehído son 2-[(hidroximetil)amino]-2-metilpropanol, 2-hidroxiethyl-2-nitro-1,3-propanodiol, mezclas de 5-hidroximetil-1-aza-3,7-dioxabicyclo-(3,3,0)octano, 2-[(hidroximetil)amino]etanol, cloruro de 1-(3-cloroalil)-3,5,7-triaza-1-azoniaadamantano, cloruro de N-(3-cloroalil)heximinio, compuestos de amonio cuaternario de hexametilentetramin(hexamin)halohidrocarburo y dimetiloldimetilhidantoína.

25 El documento EP 0 327 220 B1 describe una combinación sinérgica de un donante de formaldehído seleccionado con un compuesto de yodopropargilo. Las composiciones divulgadas comprenden, como compuesto de yodopropargilo preferido, carbamato de yodopropinilbutilo (IPBC) y, como donantes de formaldehído, compuestos atóxicos e inodoros que son adecuados para la utilización en composiciones para el cuidado corporal. Sin embargo, los donantes de formaldehído divulgados son sustancias relativamente costosas.

30 El documento DE 41 41 953 A1 divulga composiciones microbicidas que comprenden, como ingredientes activos, una combinación de al menos un derivado de yodopropargilo y mono(poli)hemiformal de alcohol bencílico. Por otra parte, compuestos adicionales, p. ej. formaldehído o sus sustancias donantes o derivados de guanidina, se pueden añadir a la combinación de ingredientes activos.

35 Los documentos 5.428.050 A1 y US 5.496.842 A1 divulgan una mezcla de conservantes soluble en agua que comprende polvos de (a) uno o más compuestos de metilol o sus equivalentes y (b) alcohol yodopropinílico, su derivado de éster, carbamato o éter. Las memorias descriptivas de patente divulgan la combinación sinérgica de (a) y (b). Sin embargo, no se analizan emisiones de formaldehído indeseadas.

40 El documento DE 197 22 858 A1 se refiere a composiciones basadas en compuestos de yodopropinilo y donantes de formaldehído y a su utilización como conservantes. Ejemplos de compuestos donantes de formaldehído son N,N'-metilbis(5-metiloxazolidina), 3,3'-metilbis(tetrahydro-2H-1,3-oxazina) y 1-aza-5-etil-3,7-dioxabicyclo[3,3,0]octano. Las composiciones comprenden butilcarbamato de yodopropinilo como compuesto de yodopropinilo preferido. A medida que se incrementa el contenido de IPBC, se incrementan las emisiones de formaldehído, así la eficacia biocida de las composiciones en fase gaseosa también se incrementa con un contenido creciente de IPBC. En las composiciones, una adición de ciertos glicoles tiene una influencia positiva sobre el olor de las composiciones y reduce la emisión de sustancias relativamente volátiles tales como, por ejemplo, formaldehído. La utilización de composiciones que comprenden compuestos de yodopropinilo se evita así si se desean emisiones de formaldehído particularmente bajas o en el caso de la utilización en ambientes que sean incompatibles con compuestos de yodopropinilo. Por otra parte, las composiciones que comprenden compuestos de yodopropinilo tienen una

50 tendencia a decoloraciones indeseadas.

El conservante del documento DE 40 26 756 A1 comprende una mezcla de (a) un ácido orgánico, (b) un éter de monofenilglicol y (c) un derivado de guanidina. Biocidas opcionales adicionales mencionados son derivados de imidazolidinurea y/o hidantoína.

El documento DE 199 61 621 A1 se refiere a composiciones que comprenden al menos un N-formal bactericida, al

menos un fungicida y al menos un estabilizante. Formales particularmente preferidos son triacिनotrietanol y N,N'-metileno-bis(5-metiloxazolidina).

El documento DE 198 42 116 A1 divulga composiciones microbicidas estables que comprenden derivados de metileno-bisoxazolidina y ácido 1H-bencimidazol-2-ilcarbámico. Por otra parte, pueden estar presentes ingredientes activos adicionales, por ejemplo dimetilolurea, bis(hidroxi-metil)-5,5-dimetilhidantoína, diazolidinilurea, hidroximetilglicinato sódico o diurón (1,1-dimetil-3-(3,4-diclorofenil)urea). Sin embargo, estas sustancias son relativamente costosas y/o tóxicas. La carbendacima (1H-bencimidazol-2-ilcarbámico de metilo) se considera indeseada debido a sus propiedades tóxicas (cancerígenas, mutagénicas, tóxicas para la reproducción) y su clasificación como una sustancia tóxica (desde una concentración de uso de 0,1%), aunque es difícil de reemplazar debido a su buen efecto microbicida.

El documento DE 101 22 380 A1 divulga un concentrado líquido libre de alcohol basado en sales de ácido carboxílico y componentes estabilizantes. El componente estabilizante puede ser un compuesto donante de formaldehído.

El documento GB 2 011 790 A1 divulga una composición germicida acuosa que comprende de 0,1 a 5 partes en peso de 2-metil-3-oxo-5-clorotiazolina-1,2, de 16 a 28,5 partes en peso de dimetilolurea y de 40 a 72 partes en peso de uno o más aductos que se forman a partir de 2 moles de formaldehído y glicol alifático con de 2 a 8 átomos de carbono y/o éteres monoalquílicos de tal glicol que tienen de 1 a 6 átomos de carbono en el grupo éter.

El Resumen de Patente de Japón 02062833A (solicitud nº 63214548) describe como se puede añadir un compuesto que tiene grupos amino a un donante de formaldehído presente en una fase basada en agua a fin de evitar la liberación de formaldehído.

Además, se conocen diversos productos industriales basados en N/O-formal, Así, por ejemplo, el producto de reacción de formaldehído o paraformaldehído y etanolamina (Grotan® BK = N,N',N"-tris(hidroxi-etil)hexahidrotriacina) se ha utilizado satisfactoriamente como un conservante en el sector de los fluidos de corte. Grotan® BK es un líquido de incoloro a ligeramente amarillento con un olor característico. Basándose en disposiciones legales, se ha convertido en un requisito etiquetar una preparación que contenga más de o igual a 0,1% de hexahidrotriacina (requisito de etiquetado desde 0,1% de hexahidrotriacina como R 43). En la práctica, no se puede llevar a cabo un etiquetado de tales sustancias o preparaciones (p. ej. emulsiones fluidas de corte). Por lo tanto, como alternativas, se buscan biocidas que no conduzcan a un etiquetado correspondiente, pero por otra parte sean comparativamente eficaces, económicos y sean aceptables desde el punto de vista organoléptico. Estos biocidas no deben comprender necesariamente una gran cantidad de hexahidrotriacina, pero al mismo tiempo pueden liberar una gran cantidad de formaldehído, basada en el peso.

Una alternativa a Grotan® BK que se utiliza es, entre otras cosas, el producto de condensación 1:1 de paraformaldehído e isopropanolamina (N,N',N"-tris(β-hidroxi-propil)hexahidrotriacina, Grotan® WS). Grotan® WS es, debido al menor contenido de formaldehído, algo menos eficaz que Grotan® BK, y también es más oloroso y significativamente más costoso que Grotan® BK.

Durante muchos años, también se ha utilizado un producto de condensación de paraformaldehído e isopropanolamina (relación en peso 3:2, Mar® 71 o Grotan® OX o Grotamar® 71, N,N'-metileno-bis(5-metiloxazolidina)). Los productos comerciales son líquidos anhidros o de bajo contenido de agua de incoloros a ligeramente amarillentos con un olor acre característico que recuerda la amina y el formaldehído. La eficacia biocida es muy buena debido al contenido de formaldehído comparativamente alto. Sin embargo, el olor se percibe como una desventaja durante la utilización. En particular, se han criticado el olor acre que recuerda al formaldehído y la emisión de formaldehído.

Aunque, como se ha mencionado, se sabe del documento DE 197 22 858 A1 que ciertos glicoles tienen una influencia positiva sobre el olor de composiciones que comprenden compuestos donantes de formaldehído y pueden reducir la emisión de sustancias relativamente volátiles tales como formaldehído, sin embargo, la adición de cantidades relativamente grandes de aditivo modificador del olor reduce, de un modo indeseado, el contenido de ingrediente activo, basado en el peso total. Al mismo tiempo, surgen automáticamente emisiones de aditivo modificador del olor (disolvente), estas emisiones son a su vez indeseadas.

También se conocen preparaciones basadas en dimetildimetilhidantoína (DMDMH) o tetrametilglicolurilo. Aparte del hecho de que la DMDMH y el tetrametilglicolurilo son relativamente costosos, son sólidos o preparaciones acuosas que son inadecuados para ciertos campos de aplicación. Por ejemplo, no es práctico que, en la preparación de un fluido de corte diluido, se tenga que disolver en primer lugar un aditivo sólido. Además, una fracción acuosa tiene a menudo un efecto desfavorable sobre la estabilidad (al almacenamiento) de ciertos ingredientes activos. Las preparaciones acuosas también tienen a menudo estabilidad a baja temperatura inadecuada. El agua reduce automáticamente un alto contenido de formaldehído y tiene un efecto desfavorable sobre la emisión de constituyentes volátiles.

Por consiguiente, un objetivo de la presente invención era proporcionar una preparación donante de formaldehído como conservante para concentrados fluidos de corte y emulsiones fluidas de corte, emulsiones industriales o como

un aditivo biocida para productos (p. ej. gasóleo) o en procedimientos (p. ej. en los fluidos de perforación del sector extracostero). Esta preparación debe

1. ser capaz de formularse de un modo económico,
2. liberar cantidades comparativamente pequeñas de formaldehído y amina a la fase gaseosa,
- 5 3. ser aceptable con relación al olor,
4. tener un alto contenido de formaldehído que se puede separar, es decir la preparación no debe tener automáticamente un alto contenido de disolvente y agua,
5. ser estable al almacenamiento, incluso durante un período prolongado,
- 10 6. ser miscible con ingredientes activos antimicrobianos biocidas conocidos y aditivos o adyuvantes funcionales sin que surjan incompatibilidades,
7. ser capaz de formularse en diversas formas, es decir, como una preparación sólida, semisólida, pastosa o líquida, y
8. ser capaz de formularse basándose en compuestos donantes de formaldehído del mercado, de modo que no sean necesarios nuevos procedimientos de aprobación.

15 Según la invención, se ha encontrado ahora que este objetivo se consigue mediante un conservante que comprende (a) N,N'-metilenbis(5-metiloxazolidina), (b) urea y (c) monoetilenglicol. Las realizaciones preferidas son la materia de las reivindicaciones dependientes.

Los conservantes según la invención también pueden comprender uno o más O-formales elegidos de (etilendioxo)dimetanol, hemiformal de alcohol bencílico, hemiformal de propilenglicol y hemiformal de butilenglicol.

20 El conservante según la invención también puede comprender (d) uno o más aditivos modificadores del olor, elegidos de fenoxietanol, fenoxipropanoles, alcohol bencílico, alcohol fenético, fenilpropanoles, fenilbutanoles y fenilpentanoles. Se da particular preferencia al fenoxietanol. Un aditivo modificador del olor preferido es el majantol (fenilpentanol) .

25 Por otra parte, el conservante (e) puede comprender uno o más biocidas, elegidos de ésteres bóricos, sales de ácido bórico, piriona-Na, piritona cincica, o-fenilfenol y parabenos. El conservante según la invención comprende (f) uno o más aditivos, elegidos de disolventes, promotores de la solubilidad, inhibidores de la corrosión, agentes alcalinizantes, colorantes, perfume, agentes modificadores de la viscosidad, inhibidores de espuma, emulsionantes y antioxidantes. Los antioxidantes utilizados son preferiblemente ésteres de ácido gálico, ácido L-ascórbico y sales y tocoferoles.

30 Una realización preferida de la invención se refiere a un conservante que comprende de 60 a 99% en peso, más preferiblemente de 70 a 95% en peso, en particular de 80 a 92% en peso o de 84 a 88% en peso, tal como, por ejemplo, 86% en peso, de N-formal, en cada caso basado en la suma de los componentes (a), (b) y (c). Según esto, la cantidad total de los componentes (b) y (c) es preferiblemente de 1 a 40% en peso, más preferiblemente de 5 a 30% en peso, en particular de 8 a 20% en peso o de 12 a 16% en peso, tal como, por ejemplo, aproximadamente 14% en peso, basado en la cantidad total de los componentes (a), (b) y (c). Relaciones en peso preferidas de (b) a 35 (c) están en el intervalo de 1:10 a 10:1, más preferiblemente en el intervalo de 1:5 a 5:1, en particular en el intervalo de 1:2 a 2:1, tal como, por ejemplo, aproximadamente 1:2, aproximadamente 1:1 o aproximadamente 2:1.

Una realización preferida adicional se refiere a un conservante que comprende

- 40 a) de 70 a 95% en peso, preferiblemente de 80 a 92% en peso, más preferiblemente de 84 a 88% en peso, en particular aproximadamente 86% en peso, de N,N'-metilenbis(5-metiloxazolidina),
- b) de 2,5 a 15% en peso, preferiblemente de 5 a 10% en peso, tal como aproximadamente 5 o aproximadamente 10% en peso, de urea, y
- c) de 2,5 a 15% en peso, preferiblemente de 5 a 10% en peso, tal como aproximadamente 5 o aproximadamente 10% en peso de monoetilenglicol,

45 por ejemplo un conservante que consiste en estos dos componentes en dichas cantidades.

Es posible formular el conservante según la invención mezclando entre sí los componentes (a), (b) y (c) y opcionalmente constituyentes adicionales. Sin embargo, una preparación preferida tiene lugar añadiendo los componentes (b) y (c) disueltos en agua al componente (a) y a continuación opcionalmente separar por arrastre el agua.

Una preparación preferida adicional tiene lugar condensando la amina en la que se basa el N-formal (p. ej. isopropanolamina) con paraformaldehído (por ejemplo en la relación molar 2:3) para dar el N-formal (por ejemplo N,N'-metilenbis(5-metiloxazolidina)), añadir los componentes (b) y (c) disueltos en agua al componente (a) y a continuación separar por arrastre el agua.

5 En los conservantes según la invención, es posible prescindir de

(i) compuestos de yodopropinilo, en particular butilcarbamato de yodopropinilo,

(ii) derivados de ácido 1H-bencimidazol-2-ilcarbámico

(iii) isotiazolonas, en particular metil-4-isotiazolin-3-ona,

10 (iv) ácidos carboxílicos, en particular sales de ácido 5-cloro-2-benzoico, ácido propiónico, ácido salicílico, ácido sórbico, ácido 4-hidroxibenzoico, ácido deshídracético y ácido 10-undecilénico y dichos ácidos libres, y/o

(v) una resina polimérica hidrolizable,

y, según esto, preferiblemente estos compuestos no están presentes.

15 Además, la invención se refiere a la utilización de un conservante según la invención para conservar un producto industrial, tal como un fluido de corte, un propelente, un revestimiento superficial, una dispersión o una pintura al agua.

Por otra parte, la invención se refiere a la utilización de (b) urea, para reducir la emisión de formaldehído y/o amina de una composición que comprende un N-formal elegido de N,N',N"-tris(hidroxietyl)hexahidrotriacina, N,N',N"-tris( $\beta$ -hidroxipropil)hexahidrotriacina y N,N'-metilenbis(5-metiloxazolidina) y monoetilenglicol.

20 Además, la invención se refiere a la utilización de monoetilenglicol para reducir la emisión de formaldehído y/o amina de una composición que comprende un N-formal elegido de N,N',N"-tris(hidroxietyl)hexahidrotriacina, N,N',N"-tris( $\beta$ -hidroxipropil)hexahidrotriacina y N,N'-metilenbis(5-metiloxazolidina) y urea.

Por otra parte, la invención se refiere a la utilización de mezclas de urea con monoetilenglicol para reducir la emisión de formaldehído y/o amina de una composición que comprende un N-formal elegido de N,N',N"-tris(hidroxietyl)hexahidrotriacina, N,N',N"-tris( $\beta$ -hidroxipropil)hexahidrotriacina y N,N'-metilenbis(5-metiloxazolidina).

25 Los conservantes según la invención pueden ser sólidos, semisólidos, pastosos o líquidos, preferiblemente son líquidos. En una realización preferida adicional, los conservantes tienen un bajo contenido de agua, por ejemplo comprenden 10% en peso de agua o menos, preferiblemente 5% en peso o menos, en particular 1% en peso o menos de agua, dándose particular preferencia a los conservantes anhidros.

El conservante según la invención ofrece, entre otras cosas, las siguientes ventajas:

30 - se puede formular de un modo económico a partir de componentes comerciales estándar,

- tiene un alto contenido de formaldehído, pero al mismo tiempo reduce mucho las emisiones de formaldehído (fase gaseosa),

- se puede formular en diversas formas, por ejemplo en una mezcla con biocidas adicionales,

35 - tiene buena estabilidad al almacenamiento, la ligera turbidez o los precipitados observados a veces con formales líquidos puros tales como Grotan® OX no se producen en el caso del conservante según la invención,

- a través de la adición del aditivo reductor de emisiones, es posible reducir las nitrosaminas no volátiles y volátiles que se forman en pequeñas cantidades en ciertas aplicaciones (p. ej. como conservantes en emulsiones fluidas de corte),

40 - durante el almacenamiento en recipientes de plástico, no surge un efecto de deformación, dando como resultado un ahorro de costes (los recipientes de plástico se pueden reutilizar más a menudo).

45 Se utilizan N-formales para evitar depósitos microbianos sobre los filtros y en plantas de depósitos como aditivo del combustible, también en modernos combustibles especiales que representan una emulsión de gasóleo en agua. Una adición de urea a N-formal (tal como N,N'-metilenbis(5-metiloxazolidina)) no solo reduce la emisión de formaldehído o compuestos donantes de formaldehído, sino que también produce una reducción en la emisión de NO durante la combustión del propelente equipado con el conservante según la invención.

Estas y otras ventajas también son evidentes a partir de los ejemplos posteriores. (En los ejemplos todos los datos están en partes en peso a menos que se indique otra cosa).

## Ejemplos

Grotan® OX es N,N'-metilenbis(5-metiloxazolidina). Grotan® OF es Grotan® OX mezclado con urea en una relación en peso de 96:4.

### 1. Método para determinar formaldehído en la fase gaseosa

- 5 La determinación del contenido de formaldehído en la fase gaseosa sobre diversos conservantes se llevó a cabo utilizando tubos de Dräger 0.2/a (n° 6733081) según las instrucciones de uso de Dräger Safety AG & Co. KGaA (9ª Edición, julio de 2001). Con este propósito, aproximadamente 100 g de la muestra que se iba a investigar se introdujeron en un vaso de precipitados de boca ancha de 250 ml con una tapa roscada y se dejaron reposar, en estado cerrado, durante al menos 3 horas a temperatura ambiente. La medida se leyó después de 2 emboladas sobre la escala de 0,5 a 5 ppm, n = 10. Las medidas se llevaron a cabo bajo condiciones externas comparables. Aunque los resultados de las medidas no indican un valor absolutamente exacto en ppm de formaldehído (desviación estándar  $\pm 20$  a 30%), el método es muy adecuado para diferenciar las emisiones de formaldehído de diferentes muestras.

### 2. Método para determinar amoníaco (amina) en la fase gaseosa

- 15 La determinación del contenido de amina en la fase gaseosa sobre diversos conservantes se llevó a cabo utilizando tubos de Dräger 2/a (n° 6733231) según las instrucciones de uso de Dräger Safety AG & Co. KGaA (9ª Edición, julio de 2001). Con este propósito, aproximadamente 100 g de la muestra que se iba a investigar se introdujeron en un vaso de precipitados de boca ancha de 250 ml con una tapa roscada y se dejaron reposar, en estado cerrado, durante al menos 3 horas a temperatura ambiente. La medida se leyó después de una embolada sobre la escala. Las medidas se llevaron a cabo bajo condiciones externas comparables. Aunque los resultados de las medidas no indican un valor absolutamente exacto en ppm de amina como NH<sub>3</sub> (desviación estándar  $\pm 10$  a 15%), el método es muy adecuado para diferenciar las emisiones de amina de diferentes muestras.

### 3. Emisiones de formaldehído y amina de conservantes

- 25 En la fase gaseosa de conservantes formulados como se describió anteriormente, utilizando los métodos descritos bajo 1. y 2., las siguientes concentraciones de formaldehído y amina se midieron en la fase gaseosa (Tabla 1):

Los conservantes A, B y C se prepararon añadiendo urea y monoetilenglicol disueltos en agua a Grotan® OX y separando por arrastre el agua en un evaporador giratorio (2 horas a 60°C y 30 mbar). El conservante D (comparativo) se preparó añadiendo monoetilenglicol a Grotan® OX.

Tabla 1

	A	B	C	D (comparación)	E (comparación)	F (comparación)
Grotan® OX	186,0	186,0	186,0	186,0	X	
Grotan® OF						X
Monoetilenglicol	15,5	20,7	10,3	15,5		
Urea	15,0	10,0	20,0			
Después de 4 días (fase gaseosa)						
ppm de amina	9	8	12	10	10	15
ppm de HCHO	0	0	0	0,5-1	3	0,5-1
Después de 2 semanas (fase gaseosa)						
ppm de amina	9	8	12	12	15	17
ppm de HCHO	0	0	0	2	3-5	0,5-1
Después de 4 semanas (fase gaseosa)						
ppm de amina			9			
ppm de HCHO			0			
Después de 11 semanas (fase gaseosa)						
ppm de amina	5	5	9	8	13	20
ppm de HCHO	0	0	0	0,7	0,7	0,3

La Tabla 1 muestra que la emisión de formaldehído de un conservante que contiene N-formal (Grotan® OX, Ejemplo E) se puede mejorar añadiendo urea (Grotan® OF, Ejemplo F), aunque el contenido de amina en fase gaseosa todavía es indeseablemente alto. Las emisiones de amina de un conservante que contiene N-formal (Grotan® OX, Ejemplo E) se pueden mejorar añadiendo monoetilenglicol (Ejemplo D), aunque el contenido de formaldehído en fase gaseosa todavía es indeseablemente alto. Sorprendentemente, en el caso de los conservantes según la invención (Ejemplo A, B y C), no se puede detectar formaldehído en fase gaseosa, y las emisiones de amina son bajas.

5

10

**REIVINDICACIONES**

1. Conservante con emisión reducida de formaldehído y amina que comprende:
  - a) N,N'-metilenbis(5-metiloxazolidina),
  - b) urea y
- 5 c) monoetilenglicol.
2. Conservante según la reivindicación 1, caracterizado porque también comprende uno o más O-formales elegidos de (etilendioxi)dimetanol, hemiformal de alcohol bencílico, hemiformal de propilenglicol y hemiformal de butildiglicol.
3. Conservante según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque también comprende d) al menos un aditivo modificador del olor que se elige de fenoxietanol, fenoxipropanoles, alcohol bencílico, alcohol fenélico, fenilpropanoles, fenilbutanoles y fenilpentanoles.
- 10 4. Conservante según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque también comprende e) al menos un biocida que se elige de ésteres bóricos, sales de ácido bórico, piriona-Na, piritona cíncica, o-fenilfenol y parabenos.
5. Conservante según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque también comprende f) al menos un aditivo que se elige de disolventes, promotores de la solubilidad, inhibidores de la corrosión, agentes alcalinizantes, colorantes, perfumes, agentes modificadores de la viscosidad, inhibidores de espuma, emulsionantes y antioxidantes.
- 15 6. Conservante según la reivindicación 5, caracterizado porque el antioxidante se elige de ésteres gálicos, ácido L-ascórbico y sales y tocoferoles.
- 20 7. Conservante según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la relación en peso de (b) a (c) está en el intervalo de 1:10 a 10:1.
8. Conservante según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque comprende 10% en peso de agua o menos.
9. Conservante según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque comprende:
  - a) de 70 a 95% en peso de N,N'-metilenbis(5-metiloxazolidina),
  - b) de 2,5 a 15% en peso de urea y
  - c) de 2,5 a 15% en peso de monoetilenglicol.
- 25 10. Utilización de un conservante según una de las reivindicaciones 1 a 9, para conservar un producto industrial.
11. Utilización según la reivindicación 10, caracterizada porque el producto industrial es un fluido de corte, un propelente, un revestimiento superficial o una pintura al agua.
- 30 12. Utilización de urea para reducir la emisión de formaldehído y/o amina de una composición que comprende un N-formal elegido de N,N',N"-tris(hidroxietyl)hexahidrotriacina, N,N',N"-tris( $\beta$ -hidroxipropil)hexahidrotriacina y N,N'-metilenbis(5-metiloxazolidina) y monoetilenglicol.
13. Utilización de monoetilenglicol para reducir la emisión de formaldehído y/o amina de una composición que comprende un N-formal elegido de N,N',N"-tris(hidroxietyl)hexahidrotriacina, N,N',N"-tris( $\beta$ -hidroxipropil)hexahidrotriacina y N,N'-metilenbis(5-metiloxazolidina) y urea.
- 35 14. Utilización de mezclas de monoetilenglicol con urea, para reducir la emisión de formaldehído y/o amina de una composición que comprende un N-formal elegido de N,N',N"-tris(hidroxietyl)hexahidrotriacina, N,N',N"-tris( $\beta$ -hidroxipropil)hexahidrotriacina y N,N'-metilenbis(5-metiloxazolidina).