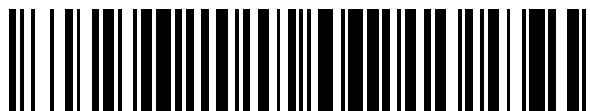


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 803**

51 Int. Cl.:

<b>A01N 43/76</b>	(2006.01)	<b>A01N 43/50</b>	(2006.01)	<b>A01N 35/02</b>	(2006.01)
<b>A01N 47/28</b>	(2006.01)	<b>A01N 43/40</b>	(2006.01)		
<b>A01N 43/64</b>	(2006.01)	<b>A01N 39/00</b>	(2006.01)		
<b>A01N 35/02</b>	(2006.01)	<b>A01N 37/40</b>	(2006.01)		
<b>A01N 47/34</b>	(2006.01)	<b>A01N 37/36</b>	(2006.01)		
<b>A01N 43/76</b>	(2006.01)	<b>A01N 31/08</b>	(2006.01)		
<b>A01N 59/14</b>	(2006.01)	<b>A01N 31/04</b>	(2006.01)		
<b>A01N 47/34</b>	(2006.01)	<b>A01N 47/28</b>	(2006.01)		
<b>A01N 47/28</b>	(2006.01)	<b>A01N 43/76</b>	(2006.01)		
<b>A01N 43/80</b>	(2006.01)	<b>A01N 39/00</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.08.2003 E 03077526 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.10.2014 EP 1402778**

54 Título: **Preparaciones donadoras de formaldehído de baja emisión y su uso**

30 Prioridad:

**24.09.2002 DE 10244442**

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

**15.01.2015**

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;  
KRULL, INGO y  
WEBER, KLAUS**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 526 803 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

Preparaciones donadoras de formaldehído de baja emisión y su uso

La presente invención se refiere a un conservante con emisión reducida de formaldehído y a su preparación y uso.

5 Compuestos donadores 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 el uso de compuestos O-formales y N-formales.

El documento DE-4242082 A1 describe resinas y aglutinantes poliméricos hidrolizables para pinturas anti-incrustantes. Además de la resina polimérica hidrolizable, el sistema aglutinante puede comprender también co-biocidas, tales como diclorofenildimetilurea o 2-metilto-4-terc-butilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina.

10 El documento US-A-4.655.815 describe una mezcla antimicrobiana sinérgica de 2-bromo-2-bromometilglutaronitrilo y un donador de formaldehído. Ejemplos de donadores de formaldehído son 2-[(hidroximetil)amino]-2-metilpropanol, 2-hidroxietyl-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, cuats de hexametilentetramina(hexamina)halohidrocarburo y dimetiloldimetilhidantoína.

15 El documento GB-2.274.779 A describe una formulación microbicida que consiste en una mezcla de un compuesto aromático que contiene azufre y un compuesto de triazina, disueltos en un disolvente. El compuesto aromático que contiene azufre puede ser, por ejemplo, un derivado de isotiazolona y el compuesto de triazina puede ser 2,2',2''-(hexahidro-1,3,5-triazina-1,3,5-triil)trietanol (triazinatrietanol, Grotan BK).

20 El documento EP-0327220 B1 describe una combinación sinérgica de un donador de formaldehído seleccionado con un compuesto de yodopropargilo. Las composiciones descritas comprenden, como compuesto de yodopropargilo preferido, butilcarbarnato de yodopropinilo (en lo sucesivo IPBC, por su nombre inglés iodopropynyl butylcarbamate) y, como donadores de formaldehído, compuestos no tóxicos e inodoros que sean adecuados para uso en composiciones para el cuidado corporal. Ejemplos de donadores de formaldehído son imidazolidinilurea (= Germall 115 = N,N''-metilen-bis(N'-(3-hidroximetil)-2,5-dioxoimidazolidin-4-il)urea), diazolidinilurea (= imidazolidinilurea II = Germall II = 1-(1,3-bis(hidroximetil)-2,5-dioxoimidazolidin-4-il)-1,3-bis(hidroximetil)urea), isómero cis de cloruro de 1-(3-cloroalil)-3,5,7-triaza-1-azoniaadamantano (= Dowicil 200), cloruro de 1-(3-cloroalil)-3,5,7-triaza-1-azoniaadamantano (= Quaternium 15 = Dowicil 100), DMDMH (= 1,3-dimetilol-5,5-dimetilhidantoína). Sin embargo, dichos donadores de formaldehído son sustancias relativamente caras, cuyo uso para la conservación de productos de calidad técnica fabricados a gran escala es prohibitivo sólo por razones de coste.

30 El documento DE-4141953 describe composiciones microbicidas que comprenden, como ingredientes activos, una combinación de al menos un derivado de yodopropargilo y mono(poli)hemiformal de alcohol bencílico. Además, se pueden añadir a la combinación de ingredientes activos otros compuestos, por ejemplo, formaldehído, o sus sustancias donadoras, o derivados de guanidina.

35 Los documentos US-A-5.428.050 y US-A-5.496.842 describen una mezcla conservante soluble en agua que comprende polvos de (a) uno o más compuestos de metilol o sus equivalentes y (b) alcohol yodopropinílico, su éster, carbarnato o derivado de éter, en una relación en peso (a):(b) de 100 a 2000:1. Las memorias de las patentes describen la combinación sinérgica de (a) y (b). Sin embargo, no se analizan las emisiones de formaldehído no deseadas.

40 El documento DE-A-1183632 se refiere a los conservantes basados en formales de glicol y dimetilolurea. Son combinaciones estables de las que se libera formaldehído muy lentamente. La formalina resultante es bactericida. Pueden utilizarse en diferentes aplicaciones industriales.

El documento WPI Section Ch, Week 199517, Class A60, AN 1995-129038, RO-A-108290, (1994-04-29) describe un aditivo bacteriano para lubricar fluidos que contiene 1,3,5-tri:betahidroxietyl-hexa:hidro-s-triazina y dimetilolurea.

45 El documento US-A-5.037.843 proporciona un método para preparar un sistema conservante antimicrobiano que contiene un donador de formaldehído derivado de hidantoína en forma líquida sustancialmente anhidra. El donador de formaldehído es un producto de condensación de formaldehído y un compuesto de hidantoína disustituida en 5,5 que tiene grupos metilol funcionales unidos a uno o ambos de los átomos de nitrógeno del anillo de hidantoína.

50 El documento DE-19722858 A1 se refiere a composiciones a base de compuestos de yodopropinilo y donadores de formaldehído y a su uso como conservantes. Ejemplos de compuestos donadores de formaldehído son N,N'-metilenbis(5-metil-oxazolidina), 3,3'-metilenbis(tetrahydro-2H-1,3-oxazina) y 1-aza-5-etyl-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano. Las composiciones del documento DE-19722858 A1 comprenden butilcarbarnato de yodopropinilo como compuesto de yodopropinilo preferido. A medida que aumenta el contenido de IPBC, aumentan las emisiones de formaldehído, por tanto también aumenta la eficacia biocida de las composiciones en la fase gaseosa al aumentar el contenido de IPBC. En las composiciones, la adición de ciertos glicoles tiene una influencia positiva sobre el mal olor de las composiciones y reduce la emisión de sustancias relativamente volátiles, tal como, por ejemplo, formaldehído.

55

Por lo tanto, se descarta el uso de composiciones que comprenden compuestos de yodopropinilo si se desean emisiones particularmente bajas de formaldehído, o en el caso de su uso en medios ambientes que sean incompatibles con los compuestos de yodopropinilo. Además, las composiciones que comprenden compuestos de yodopropinilo tienen tendencia a decoloraciones no deseadas.

- 5 El conservante de DE-4026756 A1 comprende una mezcla de: (a) un ácido orgánico, (b) un monofenil-glicol-éter y (c) un derivado de guanidina. Otros biocidas opcionales mencionados son derivados de imidazolidinurea y/o de hidantoína.

10 El documento DE-19961621 A1 se refiere a composiciones que comprenden al menos un N-formal bactericida, al menos un fungicida y al menos un estabilizador. Formales particularmente preferidos son triazinatrietanol y N,N'-metilenbis(5-metiloxazolidina).

15 El documento 19842116 A1 describe composiciones microbicidas estables que comprenden derivados de metileno-bisoxazolidina y ácido 1H-bencimidazol-2-ilcarbámico. Por otra parte, pueden estar presentes otros ingredientes activos, por ejemplo dimetilolurea, bis(hidroximetil)-5,5-dimetilhidantoína, diazolidinilurea, hidroxil-metilglicinato de sodio o diurón (1,1-dimetil-3-(3,4-diclorofenil)urea). Sin embargo, estas sustancias son relativamente caras y/o tóxicas. Se considera indeseable la carbendazima (1H-bencimidazol-2-ilcarbamato de metilo) debido a sus propiedades tóxicas (cancerígenas, mutágenas, tóxicas para la reproducción) y su clasificación como sustancia tóxica (desde una concentración de uso de 0,1%), aunque es difícil de reemplazar debido a su buen efecto microbicida.

20 Además, se conocen diversos productos técnicos basados en N/O-formal. Así, por ejemplo, el producto de reacción de formaldehído o paraformaldehído y etanolamina (Grotan BK = N,N',N''-tris(hidroxiethyl)hexahidrotiazina) ha sido utilizado con éxito como conservante en el sector de fluidos de corte. Grotan BK es un líquido incoloro a ligeramente amarillento con un mal olor característico. Basándose en las disposiciones legales, se ha convertido en un requisito etiquetar una preparación que contiene más o igual del 0,1% de hexahidrotiazina (requisito de etiquetado del 0,1% de hexahidrotiazina como R 43). En la práctica, no puede realizarse un etiquetado de dichas sustancias o preparaciones (por ejemplo, emulsiones de fluido de corte). Por lo tanto, como alternativas, se buscan biocidas que no conduzcan a un etiquetado correspondiente, pero que por otro lado sean comparativamente eficaces, rentables y aceptables por consideraciones organolépticas. Estos biocidas no deben comprender necesariamente una gran cantidad de hexahidrotiazina, pero al mismo tiempo pueden liberar una gran cantidad de formaldehído, con relación a su peso.

30 Una alternativa al Grotan BK que se utiliza es, entre otros, el producto de condensación 1:1 de paraformaldehído e isopropanolamina (N,N',N''-tris(β-hidroxipropil)hexahidrotiazina, Grotan WS). El Grotan WS es, debido al menor contenido de formaldehído, un poco menos eficaz que el Grotan BK y tiene también un mal olor más intenso y es considerablemente más caro que el Grotan BK.

35 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'-metilenbis(5-metiloxazolidina)). Los productos comerciales son líquidos incoloros a ligeramente amarillentos, anhidros o con bajo contenido en agua, con un olor acre característico reminiscente de la amina y del formaldehído. La eficacia biocida es muy buena debido al contenido de formaldehído comparativamente alto. Sin embargo, el mal olor se percibe como una desventaja durante su uso. En particular, han sido criticados el olor acre reminiscente del formaldehído y la emisión de formaldehído.

40 Aunque, como se ha mencionado, es conocido por el documento DE 19722858 A1 que ciertos glicoles tienen una influencia positiva sobre el mal olor de las composiciones que comprenden compuestos donadores de formaldehído y pueden reducir la emisión de sustancias relativamente volátiles, tal como formaldehído, la adición de cantidades relativamente grandes de aditivo modificador del mal olor reduce, sin embargo, de un modo indeseable, el contenido de ingrediente activo, basado en el peso total. Al mismo tiempo, surgen automáticamente emisiones de aditivo modificador del mal olor (disolvente), siendo estas emisiones a su vez indeseables.

45 Se conocen también preparaciones a base de dimetildimetilhidantoína (DMDMH) o tetrametilglicolurilo. Aparte del hecho de que DMDMH y tetrametilglicolurilo son relativamente caros, son sólidos o preparaciones acuosas que son inadecuados para ciertos campos de aplicación. Por ejemplo, no es práctico si, en la preparación de un fluido de corte diluido, tiene que disolverse primeramente un aditivo sólido. Además, una fracción de agua tiene con frecuencia un efecto desfavorable sobre la estabilidad (durante el almacenamiento) de ciertos ingredientes activos. Las preparaciones acuosas tienen también con frecuencia una estabilidad inadecuada a bajas temperaturas. El agua reduce automáticamente un alto contenido de formaldehído y tiene un efecto desfavorable sobre la emisión de los componentes volátiles.

55 Un objeto de la presente invención era por consiguiente proporcionar una preparación donadora de formaldehído como conservante para concentrados de fluidos de corte y emulsiones de fluidos de corte, emulsiones técnicas o como aditivo biocida para productos (por ejemplo, gasóleo) o en procesos (por ejemplo, en el sector marino, fluidos para perforación). Esta preparación debe:

1. poder ser formulada de manera rentable,
2. liberar cantidades comparativamente pequeñas de formaldehído en la fase gaseosa,

3. tener un olor aceptable,
4. tener un alto contenido de formaldehído que pueda ser extraído, es decir, la preparación no debería tener automáticamente un alto contenido de disolvente,
5. ser estable durante el almacenamiento, incluso durante un periodo prolongado,
- 5 6. ser miscible con otros ingredientes activos antimicrobianos biocidas conocidos y aditivos funcionales o auxiliares, sin que surjan incompatibilidades
7. poder ser formulada en diversas formas, es decir, como una preparación sólida, semisólida, pastosa o líquida, y
- 10 8. poder ser formulada a base de compuestos donadores de formaldehído del mercado, de modo que no sean necesarios nuevos procesos de aprobación.

De acuerdo con la invención, se ha encontrado ahora que este objeto es conseguido por un conservante de acuerdo con la reivindicación 1.

Las realizaciones preferidas son el objeto de las reivindicaciones dependientes.

15 Un compuesto abarcado por la definición de un aditivo reductor de emisiones es por definición un formal (a) para los fines de la descripción de la presente invención. El aditivo reductor de emisiones puede pues ser él mismo un formal (un compuesto donador de formaldehído) (tal como, tetrametilolurea) y por tanto reducir la cantidad necesaria de formal (a), lo que es ventajoso si el formal (a) es una hexahidrotiazina.

20 El conservante de acuerdo con la invención puede comprender también uno o más aditivos modificadores del mal olor, tales como alcoholes, glicoles y éteres glicólicos, donde fenoxietanol, fenoxipropanoles, alcohol bencílico, alcohol fenetílico, fenilpropanoles, fenilbutanoles y fenilpentanoles son particularmente adecuados, siendo particularmente preferido fenoxietanol. Otro aditivo modificador del mal olor preferido es majantol (fenilpentanol).

Además, el conservante puede comprender uno o más biocidas, por ejemplo ésteres bóricos, sales de ácido bórico, derivados del ácido láctico, isotiazolonas, derivados de piridina, fenoles y parabenos.

25 Ejemplos de otros biocidas que se pueden utilizar de acuerdo con la invención también se pueden encontrar en la lista de de ingredientes activos de la BPD (Directiva de Productos Biocidas). La combinación con estos biocidas conocidos sirve para ampliar el espectro de actividad y/o para lograr aumentos sinérgicos en la actividad. Se prefieren particularmente combinaciones con tiabendazol, derivados de N-óxido de 2-mercaptopiridina, tal como pirion-Na, piritona de zinc, isotiazolonas, tales como N-octilisotiazolona, 4,5-dicloro-N-octilisotiazolona, N-metilisotiazolona, kathon 886, bencisotiazolona, n-butilbencisotiazolona, fenoles, tal como o-fenilfenol, parabenos, compuestos de tiofeno, tal como S,S-dióxido de N-ciclohexilbenzotiofeno-2-carboxamida, aminas, tal como 2-amino-2-metilpropanol, sales de amonio cuaternario, tales como cloruro de benzalconio, cloruro de didecildimetilamonio, Vantocil IB, aldehídos, tales como glutardialdehído y o-ftaldialdehído, y también compuestos de oxígeno activos, tal como hidroperóxido de terc-butilo.

35 El conservante de acuerdo con la invención puede comprender también (e) uno o más aditivos, por ejemplo disolventes, promotores de la solubilidad, inhibidores de la corrosión, agentes alcalinizantes, colorantes, perfumes, agentes modificadores de la viscosidad, inhibidores de espuma, emulsionantes y antioxidantes, dispersantes, agentes complejantes, agentes humectantes, componentes de limpieza, tensioactivos, pigmentos, aceites etéreos, aditivos lubricantes, aditivos de mantenimiento, cargas y polímeros. Preferiblemente, el conservante de acuerdo con la invención no comprende, sin embargo, resina polimérica hidrolizable.

40 Una realización preferida de la invención se refiere a un conservante en el que la relación en peso (a):( b) está en el intervalo de 500:1 a 1:1, preferiblemente de 200:1 a 5:1, más preferiblemente de 100:1 a 10:1 y, en particular, de 50:1 a 20:1. Pueden estar presentes aditivos modificadores del mal olor en cantidades de 0 a 20% en peso, preferiblemente de 1 a 10% en peso, en particular preferiblemente de 4 a 8% en peso, basado en el peso total del conservante. En una realización adicional, el aditivo modificador del mal olor puede estar presente en una cantidad del 90% en peso o menos, preferiblemente del 40% en peso o menos y en particular preferiblemente del 20% en peso o menos, basado en el peso total del conservante.

En una realización preferida, el conservante de acuerdo con la invención consiste en a) formal, b) aditivo reductor de emisiones y opcionalmente c) aditivo reductor del mal olor y, posiblemente, una pequeña cantidad de agua (hasta 10% en peso de agua, preferiblemente hasta 5% en peso).

50 Otra realización preferida se refiere a un conservante que comprende:

- a) 90 a 99% en peso, preferiblemente 92 a 98% en peso, más preferiblemente 93 a 97% en peso, en particular aproximadamente 95% en peso, de N,N'-metilénbis(5-metiloxazolidina) y
- b) 1 a 10% en peso, preferiblemente 2 a 8% en peso, más preferiblemente 3 a 7% en peso, en particular aproximadamente 5% en peso, of urea,

55 por ejemplo, un conservante que consiste en estos dos compuesto en dichas cantidades.

Otra realización preferida se refiere a un conservante que comprende:

- 5 a) 80 a 98% en peso, preferiblemente 84 a 96% en peso, más preferiblemente 86 a 94% en peso, en particular aproximadamente 90% en peso, de N,N'-metilenbis(5-metiloxazolidina),
- b) 1 a 10% en peso, preferiblemente 2 a 8% en peso, más preferiblemente 2 a 7% en peso, en particular aproximadamente 5% en peso, de urea, y
- c) 1 a 10% en peso, preferiblemente 2 a 8% en peso, más preferiblemente 3 a 7% en peso, en particular aproximadamente 5% en peso, de fenoxietanol,

por ejemplo, se prefiere un conservante que consiste en estos tres compuesto en dichas cantidades.

10 Es posible formular el conservante de acuerdo con la invención mezclando simplemente el componente a) con el componente b) y opcionalmente otros constituyentes. Sin embargo, una variante de la preparación preferida se refiere a un proceso de acuerdo con la reivindicación 4.

Preferiblemente, un aditivo reductor del mal olor sólo se añade poco antes de ser utilizado el conservante.

15 En una realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, la temperatura de la etapa c) está en el intervalo de 60°C a 80°C, en particular aproximadamente 70°C, y la temperatura de la etapa e) está en el intervalo de 60°C a 80°C, en particular aproximadamente 70°C, y adicionalmente en la etapa e) el agua se separa por destilación a presión reducida.

En esta realización preferida, se observan emisiones de formaldehído particularmente bajas para el conservante así preparado.

20 Además, la invención se refiere al uso de un conservante de acuerdo con la invención para conservar un producto de calidad técnica, tales como un fluido de corte, un agente propulsor, un revestimiento de superficie, una pintura en dispersión o a base de agua.

Además, la invención se refiere al uso de urea de acuerdo con la reivindicación 8.

25 Los conservantes de acuerdo con la invención pueden ser sólidos, semisólidos, pastosos o líquidos, preferiblemente son líquidos. En otra realización preferida, los conservantes tienen un bajo contenido de agua, por ejemplo, contienen 10% en peso de agua o menos, preferiblemente 5% en peso o menos, en particular 1% en peso o menos de agua, siendo particularmente preferidos los conservantes anhidros.

El conservante de acuerdo con la invención ofrece, entre otras, las siguientes ventajas:

- 30 - se puede formular de manera rentable a partir de componentes comerciales estándares,
- tiene un alto contenido de formaldehído, pero al mismo tiempo reduce enormemente las emisiones de formaldehído (fase gaseosa),
- se puede formular en diversas formas, por ejemplo en una mezcla con otros biocidas,
- tiene buena estabilidad durante el almacenamiento, el ligero enturbiamiento o precipitados observado algunas veces con formales líquidos puros, tal como Grotan OX, no aparece en el caso del conservante de acuerdo con la invención,
- 35 - por adición del aditivo reductor de emisiones es posible reducir las nitrosaminas volátiles y no volátiles y que se forman en pequeñas cantidades en ciertas aplicaciones (por ejemplo, como conservantes en emulsiones de fluidos de corte),
- durante el almacenamiento en envases de plástico, no se produce el efecto de cuello, dando como resultado un ahorro de costes (los envases de plástico pueden ser reutilizados con más frecuencia).

40 Los formales se utilizan para evitar depósitos microbianos en filtros y en plantas de depósitos como aditivo de combustible, también en modernos combustibles de especialidad que representan una emulsión de gasóleo en agua. Una adición de urea a formal (tal como, N,N'-metilenbis(5-metiloxazolidina)) no sólo reduce la emisión de formaldehído o de compuestos donadores de formaldehído, sino que también ocasiona una reducción en la emisión de NO por combustión del gas propulsor provisto del conservante de acuerdo con la invención.

45 Estas y otras ventajas también son evidentes a partir de los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Grotan OX es N,N'-metilenbis(5-metiloxazolidina). Protectol 140 es tetrametilolacetilendiurea.

## 1. Método para determinar formaldehído en fase gaseosa

La determinación del contenido de formaldehído en la fase gaseosa situada por encima de varios conservantes se realizó usando tubos Dräger 0,2/a (Nº 6733081) de acuerdo con las instrucciones de uso de Dräger-Sicherheitstechnik GmbH (8ª Edición, mayo de 1999). Para este fin, se introdujeron aproximadamente 100 g de la muestra que se va a investigar en un vaso de cuello ancho de 250 mL con una tapa de rosca y se dejó en reposo, en posición cerrada, durante al menos tres horas a la temperatura ambiente. Después de dos golpes se leyó la medición en la escala de 0,5 a 5 ppm, n = 10. Las mediciones se realizaron en condiciones externas comparables. Aunque los resultados de las mediciones no indican un valor absolutamente exacto en ppm de formaldehído, el método es muy adecuado para diferenciar las emisiones de formaldehído de diferentes muestras.

5

## 10 2. Método para determinar formaldehído en fase líquida

Base: El formaldehído que se va a determinar es expulsado de la matriz utilizando destilación por arrastre de vapor de agua (aparato de destilación por arrastre de vapor de agua de acuerdo con Antona). La mezcla vapor de agua/formaldehído se hace pasar sobre un puente de destilación y condensa en un condensador de alta eficiencia. El condensado se recoge en un matraz de medición. Se hace reaccionar una fracción alícuota de esta mezcla agua/formaldehído. El formaldehído condensa con 2,4-pentanodiona en presencia de sales de amonio dando 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina. El 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina resultante es de color amarillo brillante. Después de una destilación por arrastre de vapor aguas arriba, aparte de acetaldehído en exceso, no se encuentra ninguna sustancia no deseada.

15

Reactivo para formaldehído: 75,0 g de acetato de amonio p.a.

20

1,5 mL de ácido acético glacial p.a.

1,0 mL de acetilacetona (2,4-pentanodiona) para espectroscopía => completar con agua desmineralizada hasta 500 mL (matraz aforado)

Procedimiento: El tamaño del peso inicial se rige por el contenido de formaldehído que se espera encontrar en la muestra. La destilación por arrastre de vapor de agua subsiguiente se realiza hasta un valor de 100 mL (o 250 mL).

25

El contenido de formaldehído en el destilado debe ser de 0,10 mg/L a 0,2 mg/L, de modo que pueda hacerse reaccionar 5-20 mL del destilado. En el caso de muestras solubles en agua con un mayor contenido de formaldehído (sin destilación directa posible), se pesa una cantidad inicial correspondiente en un matraz aforado de 100 mL y se completa con agua desmineralizada. Para la reacción se utilizan de 5 a 10 mL de esta solución. En el caso de muestras insolubles en agua, la cantidad inicial se enjuaga con agua desmineralizada en la carga del aparato Antona, o se pesa directamente en la carga.

30

La muestra que se va a destilar se trata con 10 mL de ácido sulfúrico al 20% (dependiendo del objetivo, también es posible una destilación neutra o alcalina). Para comprobar la destilación cuantitativa, después que se ha destilado el volumen deseado, se puede analizar adicionalmente alrededor de 1 mL de destilado con 1 mL de reactivo de formaldehído en el vaso con calentamiento respecto a una reacción de formaldehído.

35

Se colocan de 2 a 20 mL del destilado (100 mL o 250 mL) en un matraz aforado de 25 mL, se tratan con 5 mL de reactivo de formaldehído y se completa hasta 25 mL con agua desmineralizada. El matraz se coloca en un baño de agua a 40°C durante 30 minutos. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, se mide la absorbancia de la solución en celdas de vidrio de 1 cm en un fotómetro UV a 412 nm frente a un blanco (blanco: 5 mL de reactivo de formaldehído se completan hasta 25 mL con agua desmineralizada y se calienta también a 40°C durante 30 minutos).

40

Evaluación: Las muestras de formaldehído son evaluadas frente a una curva de calibración de formaldehído en el fotómetro UV.

Curva de calibración: La curva de calibración se construye por una pesada inicial apropiada y dilución de la solución de formaldehído al 37%, no requiriéndose destilación por arrastre de vapor de agua. Las soluciones para la curva de calibración se añaden a matraces aforados de 25 mL, se tratan con 5 mL de reactivo de formaldehído y se completa con agua desmineralizada. Los matraces se colocan en un baño de agua a 40°C durante 30 minutos y, después de enfriar hasta la temperatura ambiente, se miden frente a un blanco a 412 nm.

45

## 3. Método para preparar conservantes de acuerdo con la invención

**Método A**

50

El conservante se formuló mezclando simplemente formal con aditivo reductor de emisiones. La mezcla se agitó hasta que se formó una solución transparente. Si es necesario, se filtró la solución. El mal olor del conservante mejora significativamente en comparación con Grotan OX, en particular, se reduce enormemente el olor acre de formaldehído, la impresión del olor se corresponde más estrechamente con la del de la isopropanolamina.

**Método B**

Es equivalente al método A, excepto que la mezcla se realiza con calentamiento.

**Método C**

5 Se introdujeron inicialmente 901,3 g (12 moles) de 2-hidroxiopropilamina y se introdujeron con agitación 592,0 g (12 moles) de paraformaldehído (concentración 91,3%) de tal manera que no se excedieran 70°C. Cuando se completó la adición, la mezcla se agitó adicionalmente durante 2 horas a 70°C. A continuación se añadieron 46,5 g de urea y se separó por destilación agua (en total 365 g) a presión reducida a 70°C. La mezcla se filtró con el fin de producir un líquido incoloro. El tiempo de flujo de un conservante preparado de este modo a partir de un vaso DIN de 4 mm es 140 segundos a 20°C (en comparación con 22 segundos con Grotan OX). El tiempo de flujo del vaso DIN de 6 mm es 13 segundos a 20°C (6 segundos con Grotan OX). El pH, como una solución al 1% en agua desmineralizada, es 10,5, el contenido de formaldehído es 45,3% en peso, el contenido de isopropanolamina es 76,3% y el contenido de agua es 0,3% en peso. El contenido de formaldehído en la fase gaseosa es inferior a 0,5 ppm (3 a 5 ppm con Grotan OX).

## 4. Determinación de las emisiones de formaldehído de los conservantes

15 En la fase gaseosa de los conservantes formulados como se ha descrito, utilizando el método descrito en el punto 1, se midieron las siguientes concentraciones de formaldehído en fase gaseosa (Tabla 1):

Nº	Constituyente	% en peso	Proceso de preparación (condiciones de agitación)	Contenido de HCHO en la fase gaseosa	
				Blanco	1 mes
1	Grotan OX	100	-	3-5	3
2	Grotan OX Protectol 140	50 50	A	>>5	>>5
3	Grotan OX agua desmineralizada	90 10	A	>>5	>>5
4	Grotan OX urea	95 5	B	1-2	1-2
5	Grotan OX urea agua	90 5 5	A	3-5	3-5
6	Grotan OX urea fenoxietanol	90 5 5	B	1-2	1-2
7	Grotan OX urea	98 2	A (1 día)	2-3	3
8	Grotan OX urea	96 4	A (3 días)	0,5-1	1-2
9	Grotan OX urea	96 4	B (70°C, 2 h)	0,5-1	1
10	Grotan OX urea	96 4	C	0	0
11	Grotan OX 5,5-dimetilhidantoína	96 4	A	0,5	

20 La Tabla 1 muestra que el contenido de formaldehído en la fase gaseosa de un conservante que contiene agua (Nº 3) aumentó significativamente en comparación con Grotan OX (Nº 1), este aumento puede ser compensado añadiendo urea (Nº 5). En formulaciones anhidras, el contenido de formaldehído en la fase gaseosa se reduce significativa y permanentemente a partir de un contenido de urea de aproximadamente 2% en peso. Sin embargo, puesto que en el caso de un contenido de 4% en peso de urea o más, es necesario agitar durante 3 días a la temperatura ambiente o bien durante 2 horas a 70°C con el fin de obtener una mezcla completamente homogénea, es ventajoso añadir la urea durante la preparación de Grotan OX, específicamente después que se complete la reacción entre 25 alcanolamina (2-hidroxiopropilamina) con formaldehído y antes de que el agua se separe por destilación (proceso C).

**REIVINDICACIONES**

1. Conservante con emisión reducida de formaldehído que comprende:
  - a) N,N'-metilenbis(5-metiloxazolidina); y
  - b) urea,
- 5 donde el conservante (i) no comprende ningún compuesto de yodopropinilo y (ii) no comprende ningún derivado de ácido 1H-bencimidazol-2-carbámico.
2. Conservante de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizado por que también comprende c) al menos un aditivo modificador del mal olor que se elige de alcoholes, glicoles y éteres glicólicos, en particular fenoxietanol, fenoxipropanoles, alcohol bencílico, alcohol fenílico, fenilpropanoles, fenilbutanoles y fenilpentanoles.
- 10 3. Conservante de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado por que comprende:
  - a) de 80 a 98% en peso, preferiblemente 84 a 96% en peso, más preferiblemente 86 a 94% en peso, en particular aproximadamente 95% en peso, de N,N'-metilenbis(5-metiloxazolidina),
  - b) de 1 a 10% en peso, preferiblemente de 2 a 8% en peso, más preferiblemente de 2 a 7% en peso, en particular aproximadamente 5% en peso, de urea y
  - 15 c) de 1 a 10% en peso, preferiblemente de 2 a 8% en peso, más preferiblemente de 3 a 7% en peso, en particular aproximadamente 5% en peso, de fenoxietanol.
4. Procedimiento para la preparación de un conservante que contiene formal con emisión reducida de formaldehído de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que:
  - a) se introduce inicialmente 2-hidroxipropilamina,
  - 20 b) se añade formaldehído,
  - c) la mezcla se calienta hasta una temperatura en el intervalo de 50°C a 100°C,
  - d) se añade urea como aditivo reductor de emisiones,
  - e) la mezcla se calienta opcionalmente hasta una temperatura en el intervalo de 50°C a 100°C,
  - 25 f) se añade opcionalmente aditivo modificador del mal olor que se elige entre alcoholes, glicoles y éteres glicólicos.
5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por que la temperatura de la etapa c) está en el intervalo de 60°C a 80°C, en particular aproximadamente 70°C, y la temperatura de la etapa e) está en el intervalo de 60°C a 80°C, en particular aproximadamente 70°C y, adicionalmente en la etapa e) el agua se separa por destilación a presión reducida.
- 30 6. Uso de un conservante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, para conservar un producto de calidad técnica.
7. Uso de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado por que el producto de calidad técnica es un fluido de corte, un agente propulsor, un revestimiento de superficie, una pintura en dispersión o a base de agua.
- 35 8. Uso de urea para reducir la emisión de formaldehído de una composición que comprende N,N'-metilenbis(5-metiloxazolidina).