

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 610**

51 Int. Cl.:

A01N 43/80 (2006.01)

A01N 59/20 (2006.01)

A01P 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.07.2009 E 09164779 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2015 EP 2272348**

54 Título: **Agentes biocidas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.05.2015

73 Titular/es:

LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Kennedyplatz 1
50569 Köln , DE

72 Inventor/es:

UHR, HERMANN, DR.

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 535 610 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

Agentes biocidas

5 La presente invención se refiere a agentes biocidas estables en almacenamiento que contienen como isotiazolinona solo 2-metil-2*H*-iso-tiazol-3-ona (MIT) y 1,2-bencisotiazolin-3-ona (BIT) y/o sus sales así como cantidades estabilizantes de iones de cobre (II), a un procedimiento para la conservación de materiales técnicos mediante los agentes biocidas que se han mencionado anteriormente así como a los materiales técnicos tratados con los mismos.

10 En la bibliografía están descritos diversos métodos para proteger las isotiazolinonas frente a una descomposición química. En este caso se trata esencialmente de la estabilización de mezclas 3:1 de 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona (CMIT) y MIT tal como se producen normalmente durante la producción técnica.

15 La CMIT que tiende a la descomposición se tiene que estabilizar, mientras que la MIT es estable en condiciones típicas de aplicación o almacenamiento.

20 El documento EP 0 721 736 A describe soluciones estabilizadas de isotiazolinona de CMIT y MIT en las que se consigue la estabilización mediante iones de cobre (II) no quelados, encontrándose la proporción en peso de iones de cobre (II) e isotiazolinonas entre 0,0008 : 1,5 y 0,02 : 1,5.

Además, el documento EP 0 749 689 A describe la evitación de precipitaciones en formulaciones de isotiazolinona mediante el empleo de iones de cobre (II) y nitratos de metal. A este respecto, para la estabilización se emplea del 0,1 al 25 % de nitratos de metal tales como, por ejemplo, nitrato de magnesio y aproximadamente de 0,1 a 100 ppm de iones de cobre (II).

25 Por el documento EP 1 369 461 A ya es sabido que se puede ralentizar la degradación de isotiazolinonas en sistemas acuosos de pintura al emplearse de 1 a 200 ppm de iones de cobre (II) para la estabilización. Aquí, las cantidades de cobre son comparativamente elevadas en relación con la isotiazolinona empleada.

30 En el documento EP 0 408 215 se describen pinturas que contienen isotiazolinona que no penetran en la madera, que están estabilizadas mediante compuestos de cobre no solubles en agua tales como, por ejemplo, sales de cobre de ácidos grasos.

35 Además, por los documentos EP 1 044 609 A, EP 0 910 952 y EP 0 913 090 A es sabido cómo emplear sales de cobre como co-estabilizantes además de elevadas cantidades de oxidantes fuertes tales como, por ejemplo, yodatos, peryodatos, cloratos, percloratos y oxidantes orgánicos.

40 A causa de la estabilidad que se ha descrito anteriormente de MIT e incluso de BIT no se requiere normalmente una estabilización de agentes biocidas que contienen MIT o BIT en solitario o en combinación (véase también el documento EP 1 005 271 A).

45 No obstante, investigaciones más recientes han mostrado que en el caso de los agentes biocidas que contienen isotiazolinonas sin halógeno tales como, por ejemplo, agentes biocidas que contienen BIT y MIT con un almacenamiento a temperaturas elevadas, tales como aparecen con frecuencia, por ejemplo, en climas subtropicales o tropicales, se pueden producir claras decoloraciones, degradación de los principios activos y precipitaciones.

Por tanto, existía el objetivo de evitar estas desventajas.

50 Ahora se encuentran agentes biocidas que contienen

- como isotiazolinonas solo 2-metil-2*H*-isotiazol-3-ona y 1,2-bencisotiazolin-3-ona y/o sus sales y
- de 1 a 500, preferentemente de 5 a 500, de forma particularmente preferente de 10 a 300 ppm en peso de iones de cobre (II) en relación con la parte en peso total de la o de las isotiazolinonas en el agente biocida.

Los agentes biocidas contienen como isotiazolinonas solo 2-metil-2*H*-isotiazol-3-ona y 1,2-bencisotiazolin-3-ona y/o sus sales.

60 Los agentes biocidas de acuerdo con la invención preferentemente son líquidos. La expresión "agente biocida líquido" significa en el marco de la invención que el agente a temperatura ambiente está presente en el estado de agregación líquido y el contenido de constituyentes sólidos asciende a del 0 al 1 % en peso, preferentemente del 0 al 0,5 % en peso. De forma particularmente preferente, los agentes biocidas líquidos están exentos de constituyentes sólidos.

65

ES 2 535 610 T3

Los agentes biocidas líquidos pueden ser acuosos o no acuosos, entendiéndose por agentes biocidas no acuosos en el sentido de la invención aquellos que en relación con el peso total de los agentes biocidas presentan una parte de menos del 5 % en peso, preferentemente una parte de menos del 2 % en peso de agua.

5 La parte en peso de isotiazolinonas en los agentes biocidas puede ascender, por ejemplo, a del 0,1 a, redondeado a causa de la parte de cobre requerida, al 100 %. En particular con el uso de 2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona que es líquida a temperatura ambiente se pueden realizar de partes de muy altas a máximas de isotiazolinonas también en forma de agentes biocidas líquidos.

10 En el caso agentes biocidas líquidos acuosos se prefiere una parte en peso de isotiazolinonas en los agentes biocidas del 0,1 al 50 % en peso, se prefiere en particular una parte en peso del 3 al 20 % en peso, se prefiere muy en particular una parte del 5 al 15 % en peso.

15 En el marco de la invención se prefieren muy en particular agentes biocidas acuosos líquidos.

En una forma de realización, los agentes biocidas pueden contener además al menos un oxidante que está seleccionado del grupo: yodato, peryodato, perclorato, clorato, bromato, oxidantes orgánicos, prefiriéndose en particular yodato, peryodato y bromato y prefiriéndose especialmente yodato. Los oxidantes inorgánicos que se han mencionado anteriormente se pueden introducir en los agentes biocidas de forma en sí conocida, por ejemplo, en forma de sus sales de metal alcalino.

20 El contenido de los agentes biocidas en al menos un oxidante puede ascender a, por ejemplo, de 50 a 10.000, preferentemente de 100 a 1.000, de forma particularmente preferente de 10 a 300 ppm en peso en relación con su contenido en peso de isotiazolinonas en total.

25 En una forma de realización preferente, los agentes biocidas están exentos de los oxidantes que se han mencionado anteriormente, lo que en el sentido de la invención significa un contenido de menos de 2 ppm en peso, preferentemente la ausencia completa de los oxidantes en relación con los agentes biocidas.

30 Son agentes biocidas acuosos líquidos preferentes aquellos que están esencialmente exentos de disolventes orgánicos. En el marco de la invención, esencialmente exento de disolventes orgánicos significa una parte en peso de disolvente orgánico en los agentes biocidas del 0 al 3 % en peso, preferentemente del 0 al 1 % en peso, preferentemente la ausencia completa de disolventes orgánicos, no considerándose las isotiazolinonas un disolvente orgánico aunque sean líquidas.

35 En una forma de realización preferente, los agentes biocidas presentan un contenido de nitrato de 1.000 ppm en peso o menos, preferentemente de 250 ppm en peso o menos, de forma particularmente preferente de 50 ppm en peso o menos en relación con el peso total de los agentes biocidas. En otra forma de realización, el contenido de nitrato de los agentes biocidas asciende a menos de 20 ppm en peso.

40 Son agentes biocidas acuosos líquidos preferentes aquellos que contienen dos isotiazolinonas, siendo las isotiazolinonas 2-metil-2H-isotiazol-3-ona (MIT) y 1,2-bencisotiazolin-3-ona (BIT) o sus sales y que contienen además de 1 a 500, preferentemente de 5 a 500, de forma particularmente preferente de 10 a 300 ppm en peso de iones de cobre (II) en relación con la parte en peso de las isotiazolinonas que se han mencionado anteriormente en el agente biocida.

45 Estos agentes biocidas acuosos líquidos preferentes contienen preferentemente del 0,5 al 20 % en peso de BIT o sus sales, respectivamente calculado para BIT libre, preferentemente del 1 al 15 % en peso y del 0,5 al 20 % en peso de MIT, preferentemente del 1 al 15 % en peso de MIT.

50 La proporción en peso de BIT a MIT puede variar en un amplio intervalo, preferentemente la proporción en peso de BIT a MIT es de 1:10 a 10:1, preferentemente de 1:5 a 5:1.

55 Preferentemente, los agentes biocidas acuosos líquidos que se han mencionado anteriormente están esencialmente exentos de disolventes orgánicos.

60 Preferentemente se emplea BIT en la forma de sus sales de metal alcalino, por ejemplo, en la forma de la sal de litio, sodio o potasio. La preparación de las sales de metal alcalino de BIT se realiza habitualmente mediante reacción de BIT con el correspondiente hidróxido de metal alcalino, empleándose normalmente de 0,7 a 1,2 equivalentes molares del hidróxido de metal alcalino en relación con BIT, preferentemente de 0,8 a 1,1 equivalentes molares.

Los agentes biocidas acuosos líquidos preferentes presentan con el uso de sales de BIT entonces normalmente un valor de pH de 7 a 11 en condiciones convencionales, preferentemente un valor de pH de 8 a 10.

65 Los agentes biocidas de acuerdo con la invención son particularmente adecuados para la conservación de materiales técnicos que son vulnerables a la contaminación por microorganismos.

Por tanto, la invención se refiere además al uso de los agentes biocidas de acuerdo con la invención para la protección de materiales técnicos frente a la contaminación por y el combate de microorganismos, así como a un procedimiento para la protección de materiales técnicos frente a la contaminación y/o la destrucción por microorganismos que está caracterizado por que se deja que los agentes biocidas de acuerdo con la invención actúen sobre el microorganismo o su hábitat. A este respecto, la acción se puede efectuar en forma diluida o no diluida.

Además, la invención se refiere a materiales técnicos obtenibles mediante el tratamiento de materiales técnicos con los agentes biocidas de acuerdo con la invención así como a materiales técnicos que contienen

- como isotiazolinonas solo 2-metil-2*H*-isotiazol-3-ona y 1,2-bencisotiazolin-3-ona y/o sus sales y
- de 1 a 500, preferentemente de 5 a 500, de forma particularmente preferente de 10 a 300 ppm en peso de iones de cobre (II) en relación con la parte en peso total de la o de las isotiazolinonas en el material técnico.

Los materiales técnicos preferentes son líquidos funcionales y productos técnicos que contienen agua tales como, por ejemplo:

- agentes de recubrimiento, pinturas, revoques y otros agentes de revestimiento
- soluciones y pastas de almidón u otros productos producidos a base de almidón tales como, por ejemplo, espesante de impresión
- pastas de otras materias primas tales como, por ejemplo, pigmentos de color tales como, por ejemplo, pigmentos de óxido de hierro, pigmentos de negro de humo, pigmentos de dióxido de titanio o pastas de cargas y pigmentos inorgánicos tales como caolín, carbonato de calcio, yeso, bentonita, silicatos de magnesio, esmectita o talco.
- productos de química de construcción tales como, por ejemplo, aditivos de hormigón por ejemplo a base de melaza, sulfonato de lignina o poliácridatos, emulsiones de bitumen o masas selladora de juntas;
- colas o adhesivos a base de materias primas animales, vegetales o sintéticas conocidas;
- dispersiones poliméricas a base, por ejemplo, de poliácridatos, poliestirenoacrilatos, estireno-butadieno, polivinilacetatos;
- detergentes y agentes de limpieza para la industria y el hogar
- aceites minerales y productos de aceite mineral tales como, por ejemplo, carburantes diésel
- aceites de corte para el procesamiento de metal, por ejemplo, a base de concentrados que contienen aceite mineral, semisintéticos o sintéticos
- coadyuvantes para la industria del cuero, textil o fotoquímica
- productos precursores e intermedios de la industria química, por ejemplo, en la producción y el almacenamiento de colorantes
- tintas o tintas chinas
- ceras y emulsiones de arcilla

Son microorganismos en el sentido de la invención, por ejemplo, bacterias, mohos, levaduras y organismos mucilaginosos. A modo de ejemplo, sin embargo, sin limitación se mencionan los siguientes microorganismos:

Alternaria tal como *Alternaria tenuis*, *Aspergillus* tal como *Aspergillus niger*, *Chaetomium* tal como *Chaetomium globosum*, *Fusarium* tal como *Fusarium solani*, *Lentinus* tal como *Lentinus tigrinus*, *Penicillium* tal como *Penicillium glaucum*, *Polyporus*, tal como *Polyporus versicolor*, *Aureobasidium*, tal como *Aureobasidium pullulans*, *Sclerophoma*, tal como *Sclerophoma pityophila*, *Trichoderma*, tal como *Trichoderma viride*.

Alcaligenes tal como *Alcaligenes faecalis*, *Bacillus* tal como *Bacillus subtilis*, *Escherichia* tal como *Escherichia coli*,

Pseudomonas tal como *Pseudomonas aeruginosa* o *Pseudomonas fluorescens*, *Staphylococcus* tal como *Staphylococcus aureus*;

Candida tal como *Candida albicans*, *Geotrichum* tal como *Geotrichum candidum*, *Rhodotorula* tal como *Rhodotorula rubra*.

5 Los agentes biocidas de acuerdo con la invención pueden contener, además de las isotiazolinonas, al menos otro principio activo biocida que no es una isotiazolinona, pudiendo ser los otros principios activos biocidas alguicidas, fungicidas o bactericidas.

10 Son alguicidas preferentes compuestos de triazina tales como, por ejemplo, terbutrina, cibutrina, propazina o terbutona; compuestos de urea tales como, por ejemplo, diurona, benztaurona, isoproturona, metabenztaurona y tebutiurona o uracilos tales como, por ejemplo, terbacilo.

15 Son fungicidas preferentes azaconazol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, diniconazol, hexaconazol, metaconazol, penconazol, propiconazol, tebuconazol, metfuroxam, carboxina, fenciclonilo, butenafina, imazalilo, tiabendazol, 1-hidroxi-2-piridintiona así como sus sales de Cu, Na, Fe, Mn, Zn; tetracloro-4-metilsulfonilpiridina, 3-yodo-2-propinil-n-butilcarbamato, betoxazina, 2,4,5,6-tetraclorofotalodinitrilo, triadimefona y carbendazima.

20 Son bactericidas preferentes: glutaraldehído, piritiona y sus sales, 2-bromo-2-nitro-1,3-propanodiol, o-ftaldialdehído, 2,2-dibromo-3-nitril-propionamida, 1,2-dibromo-2,4-dicianobutano, ácido p-hidroxibenzoico, clorofeno, 3-metil-4-clorofenol, o-fenilfenol, p-terc-amilfenol, sales de amonio cuaternario tales como, por ejemplo, cloruro de benzalconio, cloruro de bencildimetiltetradecilamonio, cloruro de bencildimetildodecilamonio, cloruro de diclorobencildimetilalquilamonio, cloruro de didecildimetilamonio, cloruro de dioctildimetilamonio, cloruro de N-hexadeciltrimetilamonio, sal de potasio de dióxido de N-ciclohexildiazenio, formaldehído o sustancias de acción retardada de formaldehído tales como, por ejemplo, N-(2-hidroxiopropil)-amino-metanol, (hemi-)formal de alcohol bencílico, N-metilolcloroacetamida, 1,3-bis(hidroximetil)-5,5-dimetilimidazolidina-2,4-diona (DMDMH), tetrametilol-acetilendiurea (TMAD), hemiformal de etilenglicol, bis-hemiformal de etilenglicol, hexahidro-s-triazina, 7-etilbicyclooxazolidina, 3,3'-metileno-[5-metilbisoxazolidina], dimetilolurea, N-metilolurea, metilénbismorfolina, N-(hidroximetil)glicinato sódico.

30 Siempre que los agentes biocidas de acuerdo con la invención contengan, además de las isotiazolinonas, al menos otro principio activo biocida, en los agentes biocidas acuosos se prefieren los siguientes biocidas:

35 agentes de escisión de formaldehído tales como, por ejemplo, bencilhemiformal, tetrametilol-acetilendiurea (TMAD), 1,3-bis(hidroximetil)-5,5-dimetilimidazolidina-2,4-diona (DMDMH), dimetilolurea, N-metilolurea, hemiformal de etilenglicol, bis-hemiformal de etilenglicol, fenoles tales como, por ejemplo, p-cloro-m-cresol, p-terc-amilfenol, o-fenil-fenol, clorofeno, sales de amonio cuaternarias tales como, por ejemplo, cloruro de benzalconio, cloruro de bencildimetiltetradecilamonio, cloruro de bencildimetildodecilamonio, cloruro de diclorobencildimetilalquilamonio, cloruro de didecildimetilamonio, cloruro de dioctil-dimetilamonio, cloruro de N-hexadeciltrimetilamonio así como sal de potasio de dióxido de N-ciclohexildiazenio y 2-dibromo-2,4-dicianobutano.

40 En una forma de realización particularmente preferente de la invención, los agentes biocidas de acuerdo con la invención, aparte de las isotiazolinonas, no contienen otros biocidas.

45 Las concentraciones de aplicación de los agentes biocidas de acuerdo con la invención se rigen por el tipo y la aparición de los microorganismos que se deben combatir, la carga inicial microbiana así como la composición del material técnico que se debe proteger. La cantidad inicial óptima para una aplicación determinada puede establecerse fácilmente antes del empleo en la práctica de forma en sí conocida y suficientemente conocida por el experto mediante series de ensayo en el laboratorio. En general, las concentraciones de aplicación se encuentran en el intervalo del 0,01 al 5 % en peso, preferentemente del 0,05 al 1,0 % en peso de los agentes biocidas de acuerdo con la invención en relación con el material que se debe proteger.

50 La ventaja particular de la invención radica en que con cantidades incluso mínimas de iones de cobre (II) se puede conseguir una estabilidad a largo plazo de los agentes biocidas de acuerdo con la invención y, en comparación con agentes biocidas no estabilizados, se puede evitar de forma eficaz, sin embargo, al menos reducir claramente la degradación de principios activos, decoloración y precipitación de productos de descomposición.

Ejemplos

60 Ejemplo 1

Solución A (no estabilizada)

65 Se dispusieron 569,8 g de agua desmineralizada, se mezclaron con 17,86 g de una solución acuosa de hidróxido sódico (al 50 % en peso) y 21,6 g de cloruro sódico y se agitó hasta que se hubo disuelto todo. A esto se añadieron 41,6 g de BIT (86,5 % en peso, fabricante I) que se había liberado de polvo con agua y se agitó a temperatura ambiente hasta que se hubo disuelto todo. A esta solución se añadieron a continuación con agitación 69,1 g de una

ES 2 535 610 T3

solución acuosa de MIT (52,10 % en peso). Se obtuvo una solución clara prácticamente incolora con un valor de pH de 8,6.

Solución B (estabilizada)

5 Se dispusieron 92,86 g de la solución A que se ha descrito anteriormente y se mezclaron con 7,14 g de una solución 0,001 molar de nitrato de cobre (II) con agitación. Se obtuvo una solución clara incolora con un valor de pH de 8,6.

10 Ambas soluciones se almacenaron respectivamente a 20 °C y 65 °C y se valoró respectivamente después de 7 días el aspecto. En la Tabla 1 están indicados los resultados.

Tabla 1:

	Solución A (no estabilizada)		Solución B (estabilizada)	
	7 días 20 °C	7 días 65 °C	7 días 20 °C	7 días 65 °C
Aspecto	Solución clara incolora	Solución casi negra con poso amarillo	Solución clara incolora	Solución clara incolora

Ejemplo 2

15 Solución C (no estabilizada)

20 Se dispusieron 569,5 g de agua desmineralizada, se mezclaron con 17,86 g de una solución acuosa de hidróxido sódico (al 50 % en peso) y 21,6 g de cloruro sódico y se agitó hasta que se hubo disuelto todo. A esto se añadieron 42,0 g de BIT (85,74 % en peso, fabricante II) que se había liberado de polvo con agua y se agitó a temperatura ambiente hasta que se hubo disuelto todo. A esta solución se añadieron a continuación con agitación 69,1 g de una solución acuosa de MIT (52,10 % en peso). Se obtuvo una solución clara prácticamente incolora con un valor de pH de 8,8.

25 Solución D (estabilizada)

Se dispusieron 92,86 g de la solución A que se ha descrito anteriormente y se mezclaron con 7,14 g de una solución 0,001 molar de nitrato de cobre (II) con agitación.

30 Se obtuvo una solución incolora clara con un valor de pH de 8,8.

Ambas soluciones se almacenaron respectivamente a 20 °C y 65 °C y se valoró respectivamente después de 7 días el aspecto. En la Tabla 2 están indicados los resultados.

35 Tabla 2:

	Solución C (no estabilizada)		Solución D (estabilizada)	
	7 días 20 °C	7 días 65 °C	7 días 20 °C	7 días 65 °C
Contenido de BIT (% en peso)	4,6 %	3,3 %	4,3 %	4,2 %
Contenido de MIT (% en peso)	4,8 %	2,8 %	4,5 %	4,4 %
Aspecto	Solución clara incolora	Solución marrón oscuro con poso amarillo	Solución clara incolora	Solución clara incolora

REIVINDICACIONES

1. Agentes biocidas que contienen
- 5 • como isotiazolinonas solo 2-metil-2*H*-isotiazol-3-ona y 1,2-bencisotiazolin-3-ona y/o sus sales y
 • de 1 a 500 ppm en peso de iones de cobre (II) en relación con la parte en peso total de la o de las isotiazolinonas en el agente biocida.
- 10 2. Agentes biocidas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados por que** son líquidos.
3. Agentes biocidas de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizados por que** presentan una parte en peso de disolventes orgánicos del 0 al 3 % en peso.
- 15 4. Agentes biocidas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados por que** contienen además al menos un oxidante seleccionado del grupo: yodato, peryodato, perclorato, clorato, bromato y oxidantes orgánicos.
5. Agentes biocidas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados por que** están exentos de yodato, peryodato, perclorato, clorato, bromato y oxidantes orgánicos.
- 20 6. Agentes biocidas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizados por que** presentan un contenido de nitrato de 1.000 ppm en peso o menos en relación con el peso total de los agentes biocidas.
7. Uso de agentes biocidas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 para la protección de materiales técnicos frente a la contaminación por microorganismos y el combate no terapéutico de microorganismos.
- 25 8. Procedimiento para la protección de materiales técnicos frente a la contaminación y/o la destrucción por microorganismos, **caracterizado por que** se deja que agentes biocidas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 actúen sobre el microorganismo o su hábitat.
- 30 9. Materiales técnicos obtenibles mediante el tratamiento de materiales técnicos con los agentes biocidas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6.