

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 592 579**

51 Int. Cl.:

A01N 33/04	(2006.01) A01P 13/00	(2006.01)
A01N 33/08	(2006.01) A01P 1/00	(2006.01)
A01N 33/12	(2006.01)	
A01N 43/80	(2006.01)	
A01N 47/12	(2006.01)	
A01N 57/34	(2006.01)	
C09D 5/14	(2006.01)	
C09K 8/03	(2006.01)	
A01N 25/08	(2006.01)	
A01N 25/12	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.02.2011 PCT/EP2011/000683**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.09.2011 WO11103969**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.02.2011 E 11703835 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.08.2016 EP 2538781**

54 Título: **Procedimiento para la encapsulación concomitante de compuestos activos como biocidas en minerales arcillosos funcionalizados por compuestos nitrogenados**

30 Prioridad:

24.12.2010 EP 10016075
23.02.2010 EP 10001837

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.11.2016

73 Titular/es:

CLARIANT S.A. (100.0%)
Av. das Nações Unidas, n 18001, Santa Amaro
04795-100 São Paulo, SP, BR

72 Inventor/es:

OLIVEIRA FILHO DE, ANTONIO, PEDRO;
DA SILVA, WAGNER, CLAUDIO;
GALLOTTI, MANLIO;
MENEZES, ALEXANDRA, PASCHOALIN;
FRAMESQUI RIGHI, KARINE y
DA SILVA RIOS, MARCIA, REGINA

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 592 579 T3

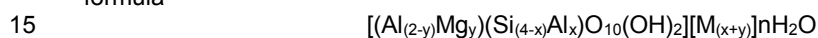
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

Procedimiento para la encapsulación concomitante de compuestos activos como biocidas en minerales arcillosos funcionalizados por compuestos nitrogenados

5 Este invento se refiere a un procedimiento para la encapsulación concomitante de compuestos activos como biocidas en minerales arcillosos que están funcionalizados por compuestos nitrogenados sustituidos con hidrocarburos. Una forma preferida de realización de este invento es el uso de unos compuestos nitrogenados sustituidos con hidrocarburos como vehículos para llevar al ingrediente activo dentro de las capas del mineral arcilloso. El procedimiento hace posible encapsular una gran cantidad y una diversidad de ingredientes activos dentro de las capas de un mineral arcilloso.

10 Se conoce el procedimiento de producción de minerales arcillosos que tienen una característica lipofílica (que se denominarán "organoarcillas") usando unas sales cuaternarias de amonio para conferir a unos minerales arcillosos dicha característica lipofílica. Los minerales arcillosos, especialmente una esmectita, son una clase de minerales que contienen en su fórmula estructural unas especies aluminosas dioctaédricas que puede ser representadas por la fórmula



en la que:

x es la cantidad de átomos de aluminio intercambiables procedentes de una capa octaédrica,

y es la cantidad de átomos de silicio intercambiables procedentes de una capa tetraédrica

20 $M_{(x+y)}$ son unos cationes monovalentes presentes en la estructura de la arcilla para compensar la carga resultante después de que se haya producido el intercambio entre aluminio y silicio dentro de las capas octaédricas y tetraédricas, respectivamente.

En relación con la cuantía total de capacidad de intercambio de cationes, (x+y) abarca el intervalo $0,2 \leq (x + y) \leq 0,6$. Este intervalo representa los miliequivalentes mínimos y máximos de un catión intercambiable en 100 g de un mineral arcilloso.

25 El documento de patente de los EE.UU. US-2531427 divulga que si $M_{(x+y)}$ es intercambiado por una sal cuaternaria de amonio, se observan dos diferentes efectos en el mineral arcilloso. El reemplazo del catión por la sal cuaternaria de amonio provoca una ampliación de la distancia entre capas del mineral arcilloso, y la superficie del mineral arcilloso se vuelve hidrófoba a causa de la presencia de los grupos alquilo que han sido introducidos por la sal cuaternaria de amonio. El objetivo de ese invento fue proporcionar una modificación del mineral arcilloso reemplazando el catión situado intercapas por unas aminas con el fin de conferir a la superficie del mineral arcilloso una sustancial característica de gelificación, que se hinchaba cuando se dispersaba en un líquido orgánico.

El estado de la técnica adicional se recopila como sigue.

35 El documento US-3467208 divulga la aplicación de una bentonita tratada por aminas de cadena larga con el fin de proporcionar una buena tixotropía para un lodo de perforación basado en aceites y para evitar la pérdida de fluidos durante el proceso de perforación de pozos.

El documento US-3831678 divulga el uso de una arcilla que ha sido funcionalizada por radicales orgánicos mediante sales de amonio hidrogenadas con dimetil-sebo como agente viscosificador en fluidos de perforación basados en aceites.

40 El documento US-4752342 enseña un procedimiento para el reemplazo del sodio por una sal cuaternaria de amonio en un mineral arcilloso.

El estado de la técnica más arriba presentado no presenta ninguna divulgación acerca de una encapsulación o encapsulación concomitante de ingredientes situados intercapas activos como biocidas entre los minerales arcillosos. Él divulga la preparación de arcillas organofílicas con varios tipos de aminas y de sales de amonio cuaternarias.

45 El documento US-5164096 divulga el uso de un biocida contenido dentro del núcleo de las microcápsulas hechas a base de una membrana de gelatina y goma. Estas microcápsulas se usan para tratar un sistema acuoso por liberación controlada de los materiales activos como biocidas.

50 El documento de solicitud de patente internacional WO-A-93/02668 divulga la microencapsulación de por lo menos un ingrediente activo, contenido en un núcleo interno hidrófilo, revestido por una capa de revestimiento de un copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA) o de un copolímero de cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo y otros tipos de polímeros.

El documento US-6165485 divulga que una organoarcilla basada en bentonita, cuando se mezcla con una amina cuaternaria biocida que contiene una molécula bencílica dentro de su estructura, actúa como un biocida razonablemente efectivo.

5 El documento US-6521678 describe un método para preparar organoarcillas con una capa sustancialmente monomolecular de un polímero soluble en agua para la arcilla; aplicar un agente tensioactivo a la arcilla para modificar el equilibrio hidrófilo/hidrófobo de superficies de la arcilla y separar la organoarcilla con respecto del agua.

El documento US-7429392 divulga el uso de unos biocidas enlazados a partículas de resinas sólidas con el fin de conferir protección antimicrobiana a unas películas de revestimiento altamente alcalinas, p.ej. pinturas, conduciendo a una estabilidad más alta en el pH de la pintura y a una liberación retardada del biocida.

10 El documento de patente japonesa JP-2003342527 enseña una composición de pintura contra algas o contra hongos, caracterizada porque en relación con 100 partes en peso del contenido de materiales sólidos de la resina de una emulsión de resina sintética se añaden de 0,01 a 10 partes en peso de un agente contra algas o un agente contra hongos y de 0,1 a 100 partes en peso de un silicato estratificado (p. ej. una montmorillonita o una mica hinchable), y el silicato estratificado se dispersa uniformemente en la resina sintética, así como una composición de
15 pintura contra algas o contra hongos, caracterizada porque el silicato estratificado antes mencionado está presente con una distancia media intercapas de los planos (001) de 3 nm, como se mide por una difracción de rayos X de ángulo ancho, y un número de capas de 5 o menos.

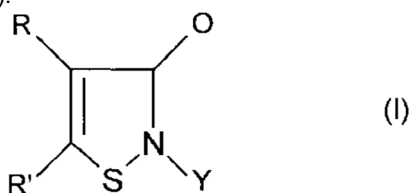
20 El documento de solicitud de patente internacional WO-97/31709 enseña una superficie antimicrobiana revestida con partículas coloidales que tienen una capacidad intercambiadora de iones y tienen uno o más ligandos que poseen propiedades antimicrobianas, en donde las partículas coloidales se seleccionan entre el conjunto que se compone de arcillas naturales, arcillas sintéticas, zeolitas, hidrotalcita, talco, haloisita, sepiolita, illita, clorita, caolinita y paligorskita.

25 El documento US-4849006 enseña una composición de liberación controlada que se prepara poniendo en contacto una organoarcilla con un material activo biológicamente en una forma concentrada para provocar una absorción del material activo sobre la organoarcilla. El producto resultante libera lentamente el agente activo durante un cierto periodo de tiempo cuando se expone a la atmosfera abierta, por ejemplo al ser distribuida sobre campos cultivados.

30 El documento WO-98/08380 enseña una composición agroquímica de liberación lenta con lixiviación disminuida del ingrediente activo desde la composición, que comprende un soporte de mineral arcilloso con una superficie que ha sido hecha organofílica por adsorción de un compuesto cuaternario de amonio que tiene por lo menos un sustituyente bencílico a través del cual se enlaza el compuesto activo.

El documento de patente británica GB-1488891 enseña una composición bactericida que contiene una 3-isotiazolona y una sal cuaternaria de amonio bactericida, en donde la 3-isotiazolona es

(a) un compuesto de la fórmula (I):



35 en la que

Y es (1) un grupo alquilo opcionalmente sustituido (distinto de aralquilo), (2) un grupo cicloalquilo, (3) un grupo aralquilo opcionalmente sustituido o (4) excepto en el caso en donde R y R' representan en caso cloro) un grupo arilo opcionalmente sustituido,

R es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, o un grupo alquilo opcionalmente sustituido, y

40 R' es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo alquilo opcionalmente sustituido,

(b) una sal de un compuesto de fórmula (I) con un ácido o

(c) un complejo de una sal metálica de un compuesto de fórmula (I).

45 El documento US-5416109 enseña una composición inhibidora de microbios y se divulga un método. La composición comprende una cantidad, efectiva para la finalidad pretendida, del carbamato de 3-yodo-2-propenil-butilo y de un cloruro de n-alquil dimetil bencil amonio. El método comprende administrar una cierta cantidad de este tratamiento combinado al sistema particular que contiene agua, para el que se desea un tratamiento.

El documento de solicitud de patente europea EPA-0215562 enseña una mezcla activa como biocida de
(A) por lo menos un compuesto de fosfina orgánica de la fórmula



50 en la que

n es 2 ó 3

R es un grupo alquileo de 1 a 4 átomos de carbono,

cada R' puede ser igual o diferente y representa un grupo alquilo, alquenido o hidroxialquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

5 X es un anión tal que el compuesto es soluble en agua y

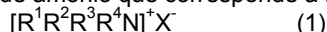
y es 1 cuando n es 2 o por lo demás es igual a la valencia de X; o un condensado soluble en agua del mismo, y

(B) un agente tensioactivo

10 Se ha observado que hay unos ingredientes activos como biocidas que no pueden ser encapsulados en una arcilla organofílica usando los agentes modificadores de la encapsulación del estado de la técnica. El problema del presente invento consiste en encontrar un agente modificador de la encapsulación que permita que dichos ingredientes activos como biocidas sean encapsulados en un mineral arcilloso.

15 Se ha encontrado que el uso de un mineral arcilloso funcionalizado por compuestos nitrogenados sustituidos con hidrocarburos permite una encapsulación concomitante de varios tipos de ingredientes activos como biocidas, que en caso contrario no pueden ser introducidos dentro de la zona intercapas del mineral arcilloso sin la presencia de los compuestos nitrogenados sustituidos con hidrocarburos.

20 El presente invento se refiere a un procedimiento para la encapsulación concomitante de ingredientes activos como biocidas en un mineral arcilloso, comprendiendo el procedimiento la etapa de poner al mineral arcilloso en contacto con un compuesto nitrogenado activo como biocida que contiene por lo menos un grupo hidrocarbilo con 6 hasta 20 átomos de carbono, y al mismo tiempo o subsiguientemente con por lo menos un compuesto activo como biocida seleccionado entre el conjunto que se compone de 2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona, carbamato de 3-yodopropinilbutilo y sulfato de tetrakis(hidroximetil)fosfonio, y en donde adicionalmente unos iones metálicos seleccionados entre el conjunto que se compone de iones de plata, cobre, zinc, molibdeno o titanio son encapsulados concomitantemente en el mineral arcilloso, en donde el compuesto nitrogenado activo como biocida se selecciona entre el conjunto que se compone de un compuesto cuaternario de amonio que corresponde a la fórmula



en la que

R¹, R², R³ y R⁴ independientemente son grupos hidrocarbilo lineales, ramificados, cíclicos, saturados o insaturados que contienen entre 1 y 30 átomos de carbono, y

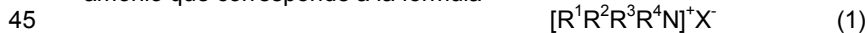
30 X es un anión.

con la condición de que por lo menos uno de los R¹, R², R³ y R⁴ ha de contener por lo menos 6 y a lo sumo 20 átomos de carbono, y una alquilamina de la fórmula



35 en la que R¹, R² y R³ independientemente son hidrógeno, grupos hidrocarbilo saturados o insaturados de C₆-C₂₀, lineales o ramificados.

40 Otro objeto del invento es un mineral arcilloso activo como biocida, que es obtenible poniendo en contacto a un mineral arcilloso con un compuesto nitrogenado activo como biocida que contiene por lo menos un grupo hidrocarbilo con 6 hasta 20 átomos de carbono y, al mismo tiempo o subsiguientemente, con por lo menos un compuesto activo como biocida seleccionado entre el conjunto que se compone de 2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona (OIT), carbamato de 3-yodopropinilbutilo (IPBC) y sulfato de tetrakis(hidroximetil)fosfonio (THPS) y en donde adicionalmente unos iones metálicos, seleccionados entre el conjunto que se compone de iones de plata, cobre, zinc, molibdeno o titanio, son encapsulados concomitantemente en el mineral arcilloso, en donde el compuesto nitrogenado activo como biocida se selecciona entre el conjunto que se compone de un compuesto cuaternario de amonio que corresponde a la fórmula



en la que

R¹, R², R³ y R⁴ independientemente son grupos hidrocarbilo lineales, ramificados, cíclicos, saturados o insaturados, que contienen entre 1 y 30 átomos de carbono, y

X es un anión.

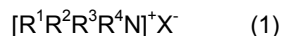
50 con la condición de que por lo menos uno de los R¹, R², R³ y R⁴ ha de contener por lo menos 6 y a lo sumo 20 átomos de carbono, y una alquilamina de la fórmula



en la que R¹, R² y R³ independientemente son hidrógeno, grupos hidrocarbilo saturados o insaturados de C₆-C₂₀, lineales o ramificados.

55 Otro objeto del invento es el uso de un compuesto nitrogenado activo como biocida que tiene por lo menos un grupo hidrocarbilo con 6 hasta 20 átomos de carbono, para encapsular a una composición biocida, comprendiendo dicha composición por lo menos uno de los compuestos OIT, IPBC y THPS, en un mineral arcilloso, en donde adicionalmente unos iones metálicos seleccionados entre el conjunto que se compone de iones de plata, cobre, zinc, molibdeno o titanio, son encapsulados concomitantemente en el mineral arcilloso, en donde el compuesto

nitrogenado activo como biocida se selecciona entre el conjunto que se compone de un compuesto cuaternario de amonio correspondiente a la fórmula



en la que

5 R^1, R^2, R^3 y R^4 independientemente son grupos hidrocarbilo lineales, ramificados, cíclicos, saturados o insaturados, que contienen entre 1 y 30 átomos de carbono, y

X es un anión.

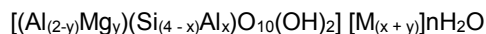
con la condición de que por lo menos uno de los R^1, R^2, R^3 y R^4 ha de contener por lo menos 6 y a lo sumo 20 átomos de carbono, y una alquilamina de la fórmula



en la que R^1, R^2 y R^3 independientemente son hidrógeno, grupos hidrocarbilo saturados o insaturados de C_6-C_{20} , lineales o ramificados.

15 Las expresiones "compuestos activos" o "ingredientes activos" como se usan en el presente contexto, se refieren a unos compuestos activos como biocidas. La expresión "activo como biocida" significa que el respectivo compuesto es capaz de aniquilar microorganismos o impedir el crecimiento de microorganismos (efecto bacteriostático) que puede estropear o contaminar a un material o producto en bruto. Los microorganismos son por ejemplo bacterias, hongos y algas.

20 Preferiblemente, los minerales arcillosos comprenden un mineral del grupo de las esmectitas en una concentración que varía entre 60 y 95 % en peso. Adicionalmente, pueden estar presentes unos minerales tales como cuarzo, cristobalita, feldespato, piritita, carbonatos, un clorito, caolinita, mica e illita. Las especies minerales preferidas de los minerales del grupo de las esmectitas son beidellita, hectorita, montmorillonita, nontronita, sauconita, saponita y volconsoita. La fórmula estructural de las esmectitas de la especie aluminosa dioctaédrica puede ser representada por



25 en la que:

x es la cantidad de átomos de aluminio intercambiables procedentes de la capa octaédrica, e

y es la cantidad de átomos de silicio intercambiables procedentes de la capa tetraédrica, y

$M_{(x+y)}$ son unos cationes monovalentes presentes en la estructura arcillosa para compensar la carga resultante después de que se haya producido el intercambio entre aluminio y silicio dentro de las capas octaédricas y

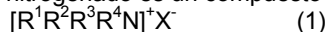
30 tetraédricas, respectivamente.

En lo que se refiere a la magnitud total de capacidad de intercambio de cationes, $(x+y)$ comprende el intervalo de $0,2 \leq (x + y) \leq 0,6$. Este intervalo representa los miliequivalentes mínimos y máximos de cationes intercambiables en 100 g de un mineral arcilloso. n es la cantidad molar de agua presente en el mineral arcilloso, que puede adoptar unos valores de 0 a 7, preferiblemente de 2 a 6.

35 Usualmente, los minerales arcillosos del grupo de las esmectitas son también conocidos como bentonitas.

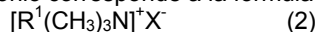
El compuesto nitrogenado activo como biocida se puede seleccionar entre una diversidad de grupos genéricos. Es común para todas las siguientes fórmulas y la definición de los residuos el requisito de que por lo menos uno de los residuos ha de ser un residuo hidrocarbilo que tenga por lo menos 6 y a lo sumo 20 átomos de carbono.

40 En una forma de realización, el compuesto nitrogenado es un compuesto cuaternario de amonio de la fórmula



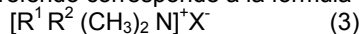
45 en la que R^1, R^2, R^3 y R^4 independientemente son grupos hidrocarbilo saturados o insaturados, lineales, ramificados o cíclicos y X es un anión. R^1, R^2, R^3 y R^4 pueden contener entre 1 y 30 átomos de carbono, con la condición de que por lo menos uno de los R^1, R^2, R^3 y R^4 ha de contener de 6 a 20 átomos de carbono. La suma del número de átomos de carbono en R^1, R^2, R^3 y R^4 varía preferiblemente entre 9 y 30. R^1, R^2, R^3 y R^4 pueden ser grupos alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo o arilo. X puede ser cloruro, carbonato, bicarbonato, nitrato, bromuro, acetato o carboxilatos.

Un preferido compuesto cuaternario de amonio corresponde a la fórmula



50 en la que R^1 es un grupo hidrocarbilo saturado o insaturado de C_6-C_{20} lineal o ramificado, tal como un grupo alquilo, alquenilo o alquinilo y X se define como anteriormente. De manera más preferible, R^1 es un grupo saturado o insaturado de C_6-C_{18} lineal y X es cloruro, carbonato o acetato.

Otro compuesto cuaternario de amonio preferido corresponde a la fórmula

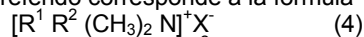


55 en la que R^1 es un grupo hidrocarbilo saturado o insaturado de C_6-C_{20} lineal o ramificado, o un grupo arilo de C_6-C_{20} sustituido bencil o sin sustituir, R^2 es un grupo lineal o ramificado de C_1-C_{20} saturado o insaturado o un grupo arilo de C_6-C_{20} sustituido, bencilo o arilo sin sustituir, y X se define como anteriormente. Preferiblemente, R^1 y R^2 independientemente son grupos saturados o insaturados de C_8-C_{16} lineales o ramificados. En una forma de

realización más preferida, R¹ y R² independientemente son grupos saturados o insaturados de C₈-C₁₂ lineales o ramificados y X es cloruro, carbonato, sulfato o acetato.

La expresión "sustituido" tal como se usa en el presente contexto significa una sustitución con un grupo alquilo de C₁-C₄.

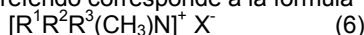
5 Otro compuesto cuaternario de amonio preferido corresponde a la fórmula



en la que R¹ es un grupo bencilo sustituido o sin sustituir, R² es un grupo hidrocarbilo saturado o insaturado de C₁₀ a C₂₀ lineal, y X se define como anteriormente.

10 De acuerdo con una forma preferida de realización, R¹ es bencilo, R² es un grupo hidrocarbilo saturado o insaturado de C₁₂-C₁₈ lineal y X⁻ es cloruro.

Otro compuesto cuaternario de amonio preferido corresponde a la fórmula



15 en la que R¹, R² y R³ independientemente son grupos saturados o insaturados de C₆-C₂₀ lineales o ramificados. Más preferiblemente, R¹, R² y R³ independientemente son grupos saturados o insaturados de C₈-C₁₀ lineales o ramificados. X es preferiblemente cloruro.

Uno, dos o más de los compuestos cuaternarios de amonio se pueden usar para producir un sistema de organoarcilla que es el vehículo para los ingredientes activos, es decir dentro del cual son concomitantemente encapsulados los ingredientes activos.

20 En los casos en los que X⁻ significa un ion con una carga de más de uno, p.ej. un ion de carbonato o sulfato, su índice estequiométrico ha de ser dividido por la carga con el fin de conseguir una neutralidad eléctrica.

Aparte de dichos compuestos de amonio, se pueden usar de acuerdo con el presente invento unas alquil-aminas de fórmula (7) que comprenden por lo menos un grupo hidrocarbilo con 6 a 20 átomos de carbono, que no necesariamente llevan una carga.

25 Estas alquil-aminas tienen la fórmula



30 en la que R¹, R² y R³ independientemente son hidrógeno, grupos hidrocarbilo saturados o insaturados de C₆-C₂₀ lineales o ramificados. Más preferiblemente, R¹, R² y R³ independientemente son grupos saturados o insaturados de C₈-C₁₀ lineales o ramificados. Los grupos saturados son preferiblemente grupos alquilo, grupos alqueno o grupos cicloalquilo que tienen de 6 a 20 átomos de carbono.

El compuesto activo como biocida ha de comprender por lo menos uno de los compuestos OIT, IPBC y THPS. Él puede contener cualquier combinación binaria de estos compuestos p.ej. OIT e IPBC, OIT y THPS, IPBC y THPS, OIT y THPS y la combinación ternaria de OIT, IPBC y THPS.

35 Preferiblemente, con el fin de obtener composiciones sinérgicas multifuncionales, está presente por lo menos otro compuesto activo como biocida que es diferente de un compuesto nitrogenado que contiene por lo menos un grupo hidrocarbilo con 6 a 20 átomos de carbono o de 2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona (OIT), carbamato de 3-yodopropinilbutilo (IPBC) y sulfato de tetrakis(hidroxiometil)fosfonio (THPS).

40 Un ingrediente activo apropiado es una sustancia que contiene en su estructura uno o más grupos funcionales que proporcionan actividad biocida a la molécula. Unas clases genéricas preferidas de ingredientes activos son éter-aminas, aminas, fenoles y sus derivados; aldehídos; compuestos que liberan formaldehído; compuestos que liberan acetaldehído; compuestos que liberan succinaldehído; compuestos que liberan 2-propenaldehído; ácidos; ésteres de ácidos; amidas; carbamatos; dibenzamidas; derivados de piridina, azoles, compuestos de N; heterociclos con S; compuestos con N-alquilitio; compuestos que contienen un átomo de halógeno activado; agentes de activación de superficies; compuestos organometálicos; y agentes oxidantes.

45 Unos ejemplos de estos ingredientes activos son: etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1,2-propanodiol, 2-fenoxi-etanol, 1-fenoxi-propanol, formaldehído, glutaraldehído, acetaldehído, glioxal, hemiformal de etilen glicol, bishemiformal de etilen glicol, 1,3-dioxolano, 3,3'-metilen-bis(5-metil-1,3-oxazolidina), hexahidro-1,3,5-tris(2-hidroxi-etil)-s-triazina, hexahidro-1,3,5-tris(2-hidroxi-propil)-s-triazina, sulfato de bis(tetrakis(hidroxiometil)fosfonio), 1,3-bis(hidroxiometil)-5,5-dimetil-2,4-dioxo-imidazolidina), 6-acetoxi-2,4-dimetil-1,3-dioxano, 2,5-dimetoxi-tetrahidrofurano, fenol, clorometilfenol, 4-cloro-fenol, ácido fórmico, ácido acético, ácido sórbico, ácido benzoico, ácido bórico, formiato de etilo, bromoacetato de bencilo, dicarbonato de dimetilo, N'-(3,4-dicloro-fenil)-N,N-dimetil-urea, N'-(4-cloro-fenil)-N'-(3,4-dicloro-fenil)urea, fenil-carbamato de 3-yodo-propinilo, carbamato de 3-yodo-propinilo, N-(2-bencimidazolil)-carbamato de metilo, 4,4'-diamidino-fenoxipropano, 4,4'-diamidino-2,2'-dibromo-difenoxipropano, N-óxidos de

5 piridina-, 8-quinolinol, 1-[2-(2,4-dicloro-fenil)-4-propil-1,3-dioxolan-2-il-metil] 1H-1,2,4-triazol, 2-metil-4-isotiazolin-3-ona, 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona, 4,5-dicloro-2-(n-octil)4-isotiazolin-3-ona, 1,2-benzoisotiazolin-3-ona, N-butyl-1,2-benzoisotiazolin-3-ona), N,N,dimetil-N'-tolil-N'-diclorofluorometiltiosulfamida, 2-bromo-acetamida, 2,2-dibromo-3-nitrilo-propionamida, 2-bromo-2-nitro-propan-1-ol, 2-bromo-2-nitro-propano-1,3-diol, hidrocloreto de poli(hexametilenbiguanida), etilmercuri tiosalicilato de sodio, tricloromelamina y 1,3-dicloro-5,5-dimetil-hidantoína.

Unos iones metálicos que tienen una propiedad biocida se emplean también como otros componentes. Éstos se emplean preferiblemente para la modificación de las superficies del mineral arcilloso. Son preferidos los siguientes iones metálicos: plata, cobre, zinc, molibdeno y titanio.

10 La cantidad combinada de todos los biocidas, es decir de un compuesto nitrogenado que comprende por lo menos un grupo hidrocarbilo con 6 a 20 átomos de carbono y de OIT, IPBC o THPS o sus mezclas; y de iones metálicos y, si es que están presentes, uno o más de cualquier otro compuesto activo como biocida que son diferentes de un compuesto nitrogenado que comprende por lo menos un grupo hidrocarbilo con 6 a 20 átomos de carbono, o de 2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona (OIT), carbamato de 3-yodopropinilbutilo (IPBC) y sulfato de tetrakis-
15 (hidroximetil)fosfonio (THPS) en el mineral arcilloso activo como biocida acabado, es preferiblemente de 1 a 60, particularmente de 5 a 55, más preferiblemente de 10 a 45 % en peso en relación con el peso del mineral arcilloso activo como biocida acabado.

La relación ponderal entre OIT, IPBC o THPS o una de sus mezclas y el compuesto nitrogenado que contiene por lo menos un grupo hidrocarbilo con 6 a 20 átomos de carbono, está situada preferiblemente en el intervalo de 1:10 a 10:1, particularmente de 1:5 a 5:1, más preferiblemente de 1:2 a 2:1 en peso.

20 La cantidad de los iones metálicos está situada preferiblemente entre 0,5 y 21 % en peso, particularmente entre 8 y 13 % en peso, siendo el "% en peso" relativo a la cantidad combinada de todos los biocidas, incluyendo a los iones metálicos.

25 La cantidad total de uno o más de cualquiera de los otros compuestos activos como biocidas que son diferentes de un compuesto nitrogenado que contiene por lo menos un grupo hidrocarbilo con 6 a 20 átomos de carbono, o de 2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona (OIT), carbamato de 3-yodopropinilbutilo (IPBC) y sulfato de tetrakis-
(hidroximetil)fosfonio (THPS) está situada preferiblemente entre 0,5 y 21 % en peso, particularmente entre 8 y 13 % en peso, siendo el "% en peso" relativo a la cantidad combinada de todos los biocidas, incluyendo al otro compuesto activo como biocida.

30 Los compuestos de acuerdo con el presente invento son útiles para la aplicación en agricultura, y en la industria del petróleo, como biocida para barnices, pinturas, revestimientos, morteros, lechadas y en composiciones inhibidoras de la corrosión.

Los compuestos de acuerdo con el presente invento, cuando se usan en pinturas, barnices y materiales de revestimiento, son capaces de mostrar su capacidad biocida incluso en el caso de una exposición de las pinturas, los barnices y los materiales de revestimiento a un entorno húmedo o agua.

35 La consecuencia de la infestación microbiológica por hongos y algas es normalmente la presencia de manchas sobre la superficie. Así como desfigurar la superficie, los organismos pueden penetrar realmente en las pinturas, los barnices y los materiales de revestimiento y hacerlos más permeables al agua. Un crecimiento se puede desarrollar también por debajo de las pinturas, los barnices y los materiales de revestimiento y causa una pérdida de adhesión.

40 Corrientemente, el crecimiento de hongos y algas se favorece por una infestación bacteriana, lo que puede conducir a una disminución del pH debido a la excreción de compuestos ácidos por dichos microorganismos. De modo diferente de una típica infestación por hongos y algas, el crecimiento bacteriano no es percibido visualmente, siendo entonces un factor importante para la infestación microbiológica general.

45 Se ha conocido que junto al uso de agentes bactericidas, que se requiere para la conservación de pinturas, barnices y revestimientos en estado envasado, se añaden también fungicidas y/o algicidas así como bactericidas con el fin de preservar a las películas formadas por pinturas, barnices y revestimientos. Generalmente, el uso de agentes activos como biocidas es recomendado para todas las clases de pinturas, revestimientos y barnices, pero éstos son de extrema importancia para entornos críticos.

50 El problema principal relacionado con el uso de biocidas en pinturas, revestimientos y barnices es la lixiviación. Unos biocidas solubles en agua pueden lixivarse hacia el medio ambiente cuando están expuestos a un entorno húmedo o al agua, lo cual, dependiendo de la situación de erosión, conduce a una mala efectividad en breves períodos de tiempo y a una infestación de películas por microorganismos, requiriendo por lo tanto un nuevo tratamiento de las superficies.

Además del problema de la lixiviación, la alta toxicidad de muchos agentes activos como biocidas comercialmente disponibles constituye una gran preocupación para los productores de pinturas, barnices y revestimientos, y por consiguiente se requieren unos agentes activos como biocidas más seguros que tengan una baja toxicidad para el medio ambiente y para los seres humanos.

- 5 Unos corrientes agentes activos como biocidas, tales como compuestos heterocíclicos, carbamatos, compuestos halogenados, aminas y triazinas muestran, entre otros problemas, una tendencia a cambiar su color al amarillo y a degradarse bajo altas temperaturas y bajo la influencia de la luz, limitando estos efectos su uso.

10 El estado de la técnica en la preservación de pinturas, revestimientos y barnices es la asociación de diferentes agentes activos como biocidas y el uso de agentes activos como biocidas encapsulados en vehículos de materiales poliméricos, para el control de un crecimiento microbiológico. Se ha usado la tecnología de encapsulación para diferentes aplicaciones con el fin de proporcionar beneficios toxicológicos, estabilidad y eficacia en el curso del tiempo.

15 La liberación controlada de agentes activos como biocidas es importante cuando hay un consumo inmediato del agente activo como biocida después de su aplicación, reduciendo con ello la necesidad de una nueva aplicación, y añadiendo una característica de conservación al agente activo como biocida. Cuando un producto requiere una acción bacteriostática, la liberación controlada aumenta esta vida útil de los productos.

20 Una forma de realización del presente invento se refiere al uso de los compuestos de acuerdo con el presente invento en pinturas, barnices y revestimientos, incluyendo aplicaciones marinas. El uso de los compuestos de acuerdo con el presente invento en dichas aplicaciones es efectivo para prevenir el crecimiento microbiano incluso en entornos húmedos.

Algunas propiedades de los compuestos de acuerdo con el presente invento incluyen, pero no se limitan a: una más alta estabilidad frente a la radiación UV; una más alta estabilidad térmica; una liberación controlada de biocidas; una alta efectividad biocida en función del tiempo; una reducida toxicidad y una más alta compatibilidad con el medio ambiente.

- 25 En contraste con la técnica anterior, el uso de minerales arcillosos como vehículos es significativamente menos caro que el uso de resinas poliméricas. Por lo demás, los compuestos nitrogenados usados para la funcionalización del mineral arcilloso, que son también eficaces como algicidas y no se usan corrientemente en pinturas, revestimientos y barnices, son significativamente menos tóxicos que las moléculas algicidas típicamente usadas, tales como N,N-t-butil-N,N,N-etil-6-metiltio-1,3,5-triazina-2,4-diildiamina (terbutryn) y 3-(3,4-dicloro-fenil)-1,1-dimetil-urea (diurón).
- 30

La cantidad total preferida del biocida encapsulado en la pintura, el revestimiento o el barniz varía desde 0,01 % hasta 10 % en peso de la pintura, del revestimiento o del barniz que se ha tratado.

35 El procedimiento de encapsulación de biocidas incluye un material inorgánico como agente encapsulante y unos componentes biocidas. Una pintura, un revestimiento o un barniz que contiene el biocida encapsulado tiene propiedades antimicrobianas y una baja lixiviación de biocidas en comparación con una pintura, un revestimiento o un barniz que se ha tratado con biocidas y no se ha encapsulado.

La encapsulación de partículas de minerales arcillosos trabaja como soportes inertes de moléculas de biocidas. El procedimiento de encapsulación busca mejorar las propiedades de interacción, es decir la absorción de biocidas polares e hidrófilos mediante una membrana plasmática que añade características hidrófobas al compuesto biocida.

- 40 Otra particularidad del uso de dichos biocidas encapsulados puede ser una ligera modificación de las propiedades reológicas de pinturas basadas en agua, revestimientos y barnices, relacionadas con la presencia de minerales arcillosos.

Otras formas de realización del presente invento son unas pinturas basadas en agua, revestimientos y barnices que comprenden el biocida encapsulado y un agente aglutinante.

- 45 Las pinturas unos revestimientos que contienen pigmentos sólidos dispersados en un soporte líquido destinado a su aplicación sobre diferentes superficies. El pigmento puede ser inorgánico u orgánico. Unos ejemplos de pigmentos inorgánicos son dióxido de titanio, óxido de zinc, óxido de cromo, óxido de hierro, negro de carbono o unas combinaciones de los mismos. Unos pigmentos orgánicos pueden incluir, por ejemplo, ftalocianinas, compuestos azoicos, quinacridonas, perilenos y otros. El vehículo contiene típicamente un agente aglutinante y un disolvente. En
- 50 el caso de pinturas basadas en agua, el disolvente es agua. Apropriados agentes aglutinantes son latexes, compuestos vinílicos, compuestos acrílicos, compuestos alquídicos y combinaciones de los mismos. Usualmente,

las pinturas basadas en agua incluyen otros aditivos tales como agentes dispersantes, tensioactivos, humectantes, antiespumantes, secantes, extendedores, modificadores de la reología y coalescentes.

5 Los barnices son unos revestimientos transparentes y brillantes, usados principalmente para su aplicación sobre madera, que contienen un agente aglutinante y un vehículo. En una forma de realización de este invento, el uso de biocidas encapsulados se realiza en unos barnices basados en agua, en los que el disolvente es agua. Típicos ejemplos de agentes aglutinantes usados en barnices son latexes, resinas vinílicas, resinas acrílicas y resinas alquídicas.

Usualmente, los barnices basados en agua incluyen otros aditivos tales como agentes dispersantes, tensioactivos, humectantes, antiespumantes, secantes, modificadores de la reología y coalescentes.

10 Los siguientes ejemplos de composiciones se prepararon de acuerdo con los Ejemplos 1 hasta 4 que se describen en esta patente e ilustran el invento, sin limitarlo a ellos. Todas las cantidades se dan como % en peso (p/p).

Ejemplos

Ejemplo (de referencia) 1 - Preparación de una organoarcilla del tipo de esmectita

15 Unas arcillas organofílicas del tipo de esmectitas se sintetizan a partir de la forma sódica de una bentonita. Antes de nada, se añaden 380 g de agua en un vaso de precipitados y se añaden lentamente 20 g de una bentonita sódica mediando agitación mecánica y se agitan durante 20 minutos. Mediando agitación mecánica se añaden 9,13 g de Dodigen[®] 2808 (cloruro de benzalconio) y se agita durante 60 minutos. La dispersión se deja reposar a la temperatura ambiente durante 24 horas, después de lo cual se filtra a través de un embudo de Buchner. Los materiales filtrados sólidos se secan a 60 °C durante 48 horas y luego se trituran y tamizan a través de un tamiz de malla 100 (0,149 mm).

Ejemplo (de referencia) 2 - Encapsulación concomitante de IPBC en el interior de una organoarcilla

25 Un IPBC concomitantemente encapsulado en el interior de una organoarcilla es sintetizado a partir de la forma sódica de una bentonita. Antes de nada se añaden 380 g de agua en un vaso de precipitados y se añaden lentamente 20 g de una bentonita sódica mediando agitación mecánica y se agitan durante 20 minutos. Mediando agitación mecánica se añaden 9,13 g de Dodigen[®] 2808 (cloruro de benzalconio) y se agitan durante 60 minutos. Después de ello se añaden 5,62 g de Nipacide[®] IPBC carbonato de 3-yodopropinilbutilo y se agitan durante 60 minutos más. La dispersión se deja reposar a la temperatura ambiente durante 24 horas, después de lo cual se filtra a través de un embudo de Buchner. Los materiales filtrados sólidos se secan a 60 °C durante 48 horas y luego se trituran y tamizan a través de un tamiz de malla 100 (0,149 mm).

Ejemplo (de referencia) 3 - Encapsulación concomitante de OIT en el interior de una organoarcilla

30 Un material de encapsulación concomitante de OIT en el interior de una organoarcilla es sintetizado a partir de la forma sódica de una bentonita. Antes de nada se añaden 380 g de agua en un vaso de precipitados y se añaden lentamente 20 g de una bentonita sódica mediando agitación mecánica y se agitan durante 20 minutos. Mediando agitación mecánica se añaden 9,13 g de Dodigen[®] 2808 (cloruro de benzalconio) y se agitan durante 60 minutos. Después de ello se añaden 9,47 g de Nipacide[®] OIT (2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona) y se agitan durante 60 minutos más. La dispersión se deja reposar a la temperatura ambiente durante 24 horas, después de lo cual se filtra a través de un embudo de Buchner. Los materiales filtrados sólidos se secan a 60 °C durante 48 horas y luego se trituran y tamizan a través de un tamiz de malla 100 (0,149 mm).

Ejemplo 4 - Minerales arcillosos modificados con metales

40 Un mineral arcilloso modificado con metales se sintetiza a partir de la forma sódica de la bentonita. Antes de nada se añaden 380 g de agua a un vaso de precipitados y se añaden lentamente 20 g de una bentonita sódica mediando agitación mecánica y se agitan durante 20 minutos. Mediando agitación mecánica se añaden 4,00 g de Dodigen[®] 2808 (cloruro de benzalconio) y se agitan durante 60 minutos. Después de ello se añaden 3,11 g de Nipacide[®] OIT (2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona) y se agitan durante 60 minutos más. Finalmente se añaden 1,60 g de nitrato de plata y se agitan durante 60 minutos más. La dispersión se deja reposar a la temperatura ambiente durante 24 horas, después de lo cual se filtra a través de un embudo de Buchner. Los materiales filtrados sólidos se secan a 60 °C durante 48 horas y luego se trituran y tamizan a través de un tamiz de malla 100 (0,149 mm).

Datos analíticos

50 El presente procedimiento consiste en usar la cadena lipofílica de las sales de amonio cuaternarias como un vehículo para llevar a los ingredientes activos dentro de las capas de los minerales arcillosos. Usando esta técnica, es posible insertar materiales activos dentro de minerales arcillosos sin intercambiar el sodio del mineral arcilloso. El procedimiento de encapsulación concomitante de los ingredientes activos se puede mostrar mediante un análisis con rayos X. Después de que el ingrediente activo haya sido encapsulado, se puede añadir también a las capas de los minerales arcillosos un metal con actividad biocida.

Los resultados que obtuvimos los autores del invento usando un análisis de rayos X muestran que la distancia basal entre las capas de dos capas tetraédricas condensadas con una capa octaédrica en la forma de una bentonita sódica es de 14,72 Å. Después de la encapsulación con cloruro de benzalconio (Dodigen™ 2808) esta distancia basal sube hasta dos difracciones a 17,65 Å y 25,21 Å. Estas dos distancias diferentes son debidas a las diferentes longitudes de cadena presentes en el cloruro de benzalconio, la primera (17,65 Å) procedente de una longitud de cadena de C_{12/14} y la segunda 25,21 Å procedente de una cadena de C_{16/18}.

El análisis de rayos X se usó también para mostrar la encapsulación concomitante de IPBC en un mineral arcilloso previamente funcionalizado con cloruro de benzalconio (Dodigen® 2808) como se describe en el Ejemplo 2. Esta encapsulación concomitante de IPBC se observó con unas distancias basales que suben desde 17,65 Å hasta 70,60 Å correspondiendo a la interacción de cadenas de C₁₂-C₁₄ procedentes de cloruro de benzalconio y de moléculas de IPBC. Simultáneamente, se produce una interacción de cadenas C₁₆-C₁₈ procedentes de cloruro de benzalconio y de moléculas de IPBC. Esta interacción da como resultado una reducción de la distancia basal desde 25,21 Å hasta 16,05 Å debido a la baja concentración de compuestos de benzalconio de C₁₆₋₁₈ y a causa de unas transposiciones que ocurren entre moléculas de IPBC y la cadena de benzalconio C₁₆₋₁₈ durante la desecación del producto. Estas alteraciones de las distancias basales muestran la presencia de IPBC concomitantemente encapsulado dentro de la arcilla que previamente había sido funcionalizada con cloruro de benzalconio (Dodigen® 2808). Otra prueba de la encapsulación concomitante de IPBC está disponible mediante un microscopio electrónico de barrido, en inglés Scanning Electron Microscopy (acrónimo SEM) acoplado con un detector de rayos X dispersivo en energía, en inglés Energy Dispersive X-ray Detector (acrónimo EDS). Este método presenta un pico a alrededor de 3,9 keV que muestra la presencia de yodo que procedía del IPBC. La distancia basal de 70,60 Å es equivalente a 7,06 nm, mostrando que el IPBC es dispersado nanométricamente en la arcilla previamente funcionalizada.

Otros métodos de análisis tales como un análisis termogravimétrico, en inglés “thermogravimetric analysis” (acrónimo TG) mostró en una bentonita sódica una pérdida de masa de alrededor de 10,6 % a una temperatura por debajo de 100 °C debido principalmente al agua presente en la arcilla. Considerando el análisis TG de sales de amonio cuaternarias encapsuladas, el resultado muestra una pérdida de masa de 10,6 % de la sal cuaternaria de amonio usado en el procedimiento. Los mismos resultados se encontraron cuando el IPBC fue encapsulado concomitantemente en la arcilla previamente funcionalizada.

El mismo comportamiento se observó cuando se encapsuló concomitantemente la 2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona (OIT). Después de la encapsulación concomitante de OIT, la plata fue anclada dentro de la superficie hidrófoba que se componía de una sal cuaternaria de tetra-alquilamonio y de OIT. La plata en este caso forma complejos con los átomos de nitrógeno y azufre presentes en las moléculas de OIT. El complejo a base de plata y OIT no es susceptible a una oxidación de la plata.

Ejemplo (de referencia) 5
Sinergismo

Con el fin de mostrar el sinergismo conseguido cuando se ejecuta el presente invento, el cloruro de benzalconio y un biocida se encapsularon dentro de un mineral arcilloso. La eficiencia de la composición obtenida de esta manera se determinó usando el ensayo de evitación de la contaminación por algas de acuerdo con la norma ASTM D5589-97 (2002). Las concentraciones mostradas son las concentraciones mínimas requeridas para evitar la contaminación por algas.

Tabla 1: Concentración inhibitoria mínima basada en el ingrediente activo encapsulado a solas y los ingredientes activos encapsulados concomitantemente dentro de un mineral arcilloso, contra una contaminación por hongos sobre una película seca (Norma NBR 14941-2003).

Productos	Ingredientes activos [ppm]	
	IPBC	Cloruro de benzalconio
Cloruro de benzalconio (BKC) encapsulado	-	> 2.000
IPBC encapsulado	1.000	-
IPBC encapsulado concomitantemente en una organoarcilla funcionalizada con cloruro de benzalconio	500	600

El efecto sinérgico puede ser calculado por el índice sinérgico (SI), de acuerdo con la siguiente fórmula: (F.C. Kull y colaboradores, Applied Microbiology, volumen 9 (1961), página 538):

$$SI = Qa/QA + Qb/QB$$

en la que:

Qa - concentración (en ppm) de IPBC, en combinación con BKC, que produjo buenos resultados contra el crecimiento de hongos y algas.

QA - concentración (en ppm) de IPBC, como único biocida, que produjo buenos resultados contra el crecimiento de hongos y algas.

Qb - concentración (en ppm) de BKC, en combinación con IPBC, que produjo buenos resultados contra el crecimiento de hongos y algas.

- 5 QB - concentración (en ppm) de BKC, como único biocida, que produjo buenos resultados contra el crecimiento de hongos y algas.

Un índice sinérgico < 1 corresponde a un efecto sinérgico. La concentración inhibitoria mínima puede ser considerada como un buen resultado. En este Ejemplo, el SI es igual a 0,8.

Ejemplo (de referencia) 6

- 10 Se produjo una formulación patrón de pintura arquitectónica basada en agua, que contiene los siguientes ingredientes:

Tabla 2: Composición de la formulación de pintura

	% en peso
Agua	35,83
Aditivo reológico (espesante asociativo acrílico)	0,40
Dióxido de titanio	8,00
Carbonato de calcio, malla 325	18,00
Talco, malla 325	7,00
Carbonato de calcio precipitado	10,00
Silicato de aluminio	6,00
Amoníaco	0,10
Nitrito de sodio	0,07
Antiespumante (D-Foam-R C113, de Clariant)	0,20
Poliacrilato (Dispersol 589, de Clariant)	0,80
Sulfosuccinato de etilo (Agente humectante B 70, de Clariant)	0,10
Aditivo reológico (espesante asociativo acrílico)	1,50
Butilglicol	0,70
Texanol [®] , Eastman	0,30
Dispersión de copolímero de estireno y acrilato	11,00

La viscosidad de la pintura se ajustó con agua a 90 KU (unidades de Krebs, medida usando el viscosímetro de Krebs y un husillo a 200 rpm) y el pH se ajustó a 9,0 con una solución de amoníaco o agua.

- 15 El biocida encapsulado, como se ha descrito en el Ejemplo (de referencia) 2, se añadió a la pintura durante la fase de trituración o de dejarla suelta, conteniendo los materiales encapsulados una bentonita, un cloruro de alquil de C₁₂/C₁₄ dimetil bencil amonio y el carbamato de 3-yodopropinilbutilo.

Ejemplo (de referencia) 7

- 20 Se prepararon unas muestras de ensayo por aplicación de dos capas de revestimiento de pintura sobre un papel de acuarela (de 160 g/cm²) para cada una de las composiciones biocidas. Después de la aplicación, las muestras de ensayo se secaron durante 7 días. Después de la desecación, los substratos revestidos se cortaron en cuadrados de 30 mm.

- 25 Las muestras de ensayo se evaluaron después de un ensayo de lixiviación, en el que los substratos revestidos fueron lixiviados durante 8 y 24 horas en unos recipientes de agua que tenían una capacidad de 2 l con un caudal tal que hay 6 cambios del agua en un período de 24 horas. Los substratos revestidos fueron secados a la temperatura ambiente durante 48 horas y luego evaluados en términos de efectividad microbiológica.

Para la evaluación del rendimiento antifúngico sobre una película seca se usó el siguiente ensayo:

Un medio de agar de dextrosa de Sabouraud se inoculó con unas especies de hongos aisladas (*Aspergillus niger* ATCC 6275, *Alternaria alternata* ATCC 20084, *Cladosporium cladosporioides* ATCC 16022) con el fin de tener una

ES 2 592 579 T3

concentración final de 10^3 UFC/ml y se vertieron sobre unas placas. Para cada composición biocida y cada microorganismo el ensayo se realizó tres veces.

Las muestras de ensayo se colocaron en el centro de la placa y se incubaron a 27 °C durante 14 días. El crecimiento de hongos sobre la superficie de la muestra se evaluó usando la siguiente escala:

- 5 0 - no era visible ningún crecimiento
 1 - cobertura hasta de 10 % de la superficie
 2 - cobertura de 10 a 25 % de la superficie
 3 - cobertura de 25 a 50 % de la superficie
 4 - cobertura de la superficie de 51 a 75 % de la superficie
 10 5 - cobertura de más de 75 % de la superficie

Tabla 3: Ensayo de crecimiento de hongos

	<i>A. niger</i> ATCC 6275	<i>A. alternata</i> ATCC 20084	<i>A.cladosporioides</i> ATCC 16022
Testigo (sin biocida)	555	555	555
1.500 ppm de IPBC carbamato de 3-yodopropenilbutilo Nipacide® IPBC 10	455	255	554
2.000 ppm de IPBC carbamato de 3-yodopropenilbutilo Nipacide® IPBC 10	111	000	211
500 ppm de IPBC en un biocida encapsulado del Ejemplo 2	555	444	333
1.000 ppm de IPBC en un biocida encapsulado del Ejemplo 2	000	000	000

Puede observarse a partir de esta tabla que la adición del biocida encapsulado del Ejemplo de referencia 2 en una cantidad que dio lugar a que estuvieran presentes 1.000 ppm de IPBC era suficiente para evitar el crecimiento de hongos. Este efecto no puede ser obtenido ni siquiera por la adición de IPBC puro en una cantidad de 2.000 ppm.

- 15 El efecto algicida sobre una película seca se evaluó como se describe seguidamente:

Se prepararon unos inóculos con una suspensión de especies de algas (*Trentepohlia odorata*, *Chlorella sp* y *Scenedesmus quadricauda*) en una concentración de 10^6 células/ml. Unos substratos revestidos se colocaron en el centro de unas placas de agar con Medio Basal de Bold previamente vertido. Una delgada capa de revestimiento de la suspensión de algas se aplicó sobre las placas. Las placas se incubaron con una humedad $\geq 85\%$, a 25 °C y con un ciclo de luz durante 12 horas y oscuridad durante 12 horas. Para cada una de las composiciones biocidas el ensayo se realizó tres veces..

- 20 El crecimiento de algas sobre la superficie de las muestras se evaluó semanalmente durante 3 semanas usando la siguiente escala:

- 25 0 - no era visible ningún crecimiento
 1 - una cobertura hasta de 10 % de la superficie
 2 - una cobertura de 10 a 30 % de la superficie
 3 - una cobertura de 30 a 60 % de la superficie
 4 - una cobertura de más de 60 % de la superficie

Tabla 4: Ensayo de crecimiento de algas

	Suspensión de algas
Testigo (sin biocida)	444
1.500 ppm de BKC Cloruro de (alquil de C ₁₂ /C ₁₄) dimetil bencil amonio, Dodigen® 2808	444
2.000 ppm de BKC Cloruro de (alquil de C ₁₂ /C ₁₄) dimetil bencil amonio, Dodigen® 2808	333
1.000 ppm de BKC en un biocida encapsulado del Ejemplo 2	432
1.500 ppm de BKC en un biocida encapsulado del Ejemplo 2	000

Puede observarse a partir de esta tabla que la adición del biocida encapsulado del Ejemplo de referencia 2 en una cantidad que dio lugar a que estuvieran presentes 1.500 ppm de BKC era suficiente para evitar el crecimiento de algas. Este efecto no puede ser obtenido ni de cerca por la adición de BKC puro en una cantidad de 2.000 ppm.

5 Tabla 5: Conclusión de los resultados de ensayos microbiológicos después de una lixiviación:

	Concentración efectiva contra hongos (ppm con relación a la pintura)	Concentración efectiva contra algas (ppm con relación a la pintura)
Carbamato de 3-yodopropenilbutilo Nipacide® IPBC 10	> 2.000 ppm de IPBC	Na
Cloruro de (alquil de C ₁₂ /C ₁₄) dimetil bencil amonio, Dodigen® 2808	na	>> 2.000 ppm de BKC
Biocida encapsulado del Ejemplo 2	1.000 ppm de IPBC	1.500 ppm de BKC

*na = no analizado

Ejemplo (de referencia) 8

10 Adicionalmente, la lixiviación de unos biocidas se evaluó a través de un ensayo en bandeja en el que 50 g de una formulación de pintura que contenía 1.000 ppm de un agente activo como biocida se aplicaron en el fondo de una bandeja (de 23,5 x 38,0 cm) cada vez y el proceso de pintar se repitió dos veces. La película fue secada a la temperatura ambiente durante siete días y luego se añadieron 500 ml de agua destilada a la bandeja después de 1, 3, 6 y 24 horas se tomaron unas muestras de 10 ml y se analizaron para la determinación de los biocidas.

Tabla 6: Resultados de los análisis de ensayo en una bandeja

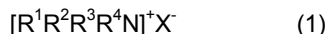
	Cloruro de (alquil de C ₁₂ /C ₁₄) dimetil bencil amonio, Dodigen® 2808	Biocida encapsulado
1 hora	164 ppm	< 50 ppm
3 horas	177 ppm	< 50 ppm
6 horas	190 ppm	< 50 ppm
24 horas	224 ppm	< 50 ppm

Límite de detección del método = 50 ppm

15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la encapsulación concomitante de ingredientes activos como biocidas en un mineral arcilloso, comprendiendo el procedimiento la etapa de poner en contacto el mineral arcilloso con un compuesto nitrogenado activo como biocida que contiene por lo menos un grupo hidrocarbilo con 6 a 20 átomos de carbono, y al mismo tiempo o subsiguientemente con por lo menos un compuesto seleccionado entre el conjunto que se compone de 2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona, carbamato de 3-yodopropinilbutilo y sulfato de tetrakis(hidroxiometil)fosfonio, y en el que adicionalmente unos iones metálicos seleccionados entre el conjunto que se compone de iones de plata, cobre, zinc, molibdeno o titanio son encapsulados concomitantemente en el mineral arcilloso, en donde el compuesto nitrogenado activo como biocida se selecciona entre el conjunto que se compone de un compuesto cuaternario de amonio que corresponde a la fórmula



en la que

R^1 , R^2 , R^3 y R^4 independientemente son grupos hidrocarbilo lineales, ramificados, cíclicos, saturados o insaturados, que contienen entre 1 y 30 átomos de carbono, y

X es un anión.

con la condición de que por lo menos uno de los R^1 , R^2 , R^3 y R^4 ha de contener por lo menos 6 y a lo sumo 20 átomos de carbono, y una alquilamina de la fórmula



en la que R^1 , R^2 y R^3 independientemente son hidrógeno, grupos hidrocarbilo saturados o insaturados de C_6 - C_{20} , lineales o ramificados.

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde los minerales arcillosos comprenden por lo menos un mineral del grupo de las esmectitas en una concentración que varía entre 60 y 95 % en peso, en relación con el peso total de los minerales arcillosos.

3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde la suma de los números de átomos de carbono en R^1 , R^2 , R^3 y R^4 varía entre 9 y 30.

4. El procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 - 3 en donde el compuesto activo como biocida seleccionado entre el conjunto que se compone de 2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona (OIT), carbamato de 3-yodopropinilbutilo (IPBC) y sulfato de tetrakis(hidroxiometil)fosfonio (THPS) es

a) una combinación binaria seleccionada del conjunto que se compone de OIT e IPBC, OIT y THPS, IPBC y THPS o

b) la combinación ternaria de OIT, IPBC y THPS

5. El procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 - 4 en donde, conjuntamente con el compuesto nitrogenado activo como biocida y el compuesto activo como biocida, otro compuesto que tiene actividad biocida se pone en contacto con el mineral arcilloso y en donde dicho otro compuesto que tiene actividad biocida se selecciona entre el conjunto que se compone de etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1,2-propanodiol, 2-fenoxi-etanol, 1-fenoxi-propanol, formaldehído, glutaraldehído, acetaldehído, glioxal, hemiformal de etilen glicol, bishemiformal de etilen glicol, 1,3-dioxolano, 3,3'-metilen-bis(5-metil-1,3-oxazolidina), hexahidro-1,3,5-tris(2-hidroxi-etil)-s-triazina, hexahidro-1,3,5-tris(2-hidroxi-propil)-s-triazina, sulfato de bis(tetrakis(hidroxiometil)fosfonio), 1,3-bis(hidroxiometil)-5,5-dimetil-2,4-dioxo-imidazolidina), 6-acetoxi-2,4-dimetil-1,3-dioxano, 2,5-dimetoxi-tetrahidrofurano, fenol, clorometilfenol, 4-cloro-fenol, ácido fórmico, ácido acético, ácido sórbico, ácido benzoico, ácido bórico, formiato de etilo, bromoacetato de bencilo, dicarbonato de dimetilo, N'-(3,4-dicloro-fenil)-N,N-dimetil-urea, N'-(4-cloro-fenil)-N'-(3,4-dicloro-fenil)urea), fenil-carbamato de 3-yodo-propinilo, carbamato de 3-yodo-propinilo, N-(2-bencimidazolil)-carbamato de metilo, 4,4'-diamidino-fenoxipropano, 4,4'-diamidino-2,2'-dibromo-difenoxipropano, N-óxidos de piridina-, 8-quinolinol, 1-[2-(2,4-dicloro-fenil)-4-propil-1,3-dioxolan-2-il-metil] 1H-1,2,4-triazol, 2-metil-4-isotiazolin-3-ona, 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona, 4,5-dicloro-2-(n-octil)4-isotiazolin-3-ona, 1,2-benzoisotiazolin-3-ona, N-butyl-1,2-benzoisotiazolin-3-ona), N,N-dimetil-N'-tolil-N'-diclorofluorometiltiosulfamida, 2-bromo-acetamida, 2,2-dibromo-3-nitrilo-propionamida, 2-bromo-2-nitro-propan-1-ol, 2-bromo-2-nitro-propano-1,3-diol, hidrocioruro de poli(hexametilenbiguanida), etilmercuri tiosalicilato de sodio, tricloromelamina y 1,3-dicloro-5,5-dimetil-hidantoína.

6. El procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 - 5 en donde la cantidad combinada de

a) el compuesto nitrogenado activo como biocida que contiene por lo menos un grupo hidrocarbilo con 6 a 20 átomos de carbono y

b) OIT, IPBC o THPS o una de sus mezclas y

c) unos iones metálicos, y

d) si están presentes, uno o más otros compuestos activos como biocidas que son diferentes de un compuesto nitrogenado que contiene por lo menos un grupo hidrocarbilo con 6 a 20 átomos de carbono o de 2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona (OIT), carbamato de 3-yodopropinilbutilo (IPBC) y sulfato de tetrakis(hidroxiometil)fosfonio (THPS)

en el mineral arcilloso activo como biocida es de 1 a 60 % en peso en relación con el peso del mineral arcilloso activo como biocida acabado.

7. El procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 - 6 en donde la relación ponderal entre OIT, IPBC o THPS o una de sus mezclas y el compuesto nitrogenado activo como biocida que contiene por lo menos un grupo hidrocarbilo con 6 a 20 átomos de carbono está situada en el intervalo de 1:10 a 10:1.

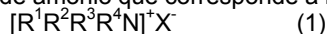
8. El procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1, 6 y 7 en donde la cantidad total de los iones metálicos está situada entre 0,5 y 21 % en peso siendo el % en peso relativo al peso combinado de

- a) el compuesto nitrogenado activo como biocida que contiene por lo menos un grupo hidrocarbilo con 6 a 20 átomos de carbono, y
- b) OIT, IPBC o THPS o una de sus mezclas y
- c) los iones metálicos y
- d) si está presente, uno o más de cualquiera de los otros compuestos activos como biocidas que son diferentes de un compuesto nitrogenado que contiene por lo menos un grupo hidrocarbilo con 6 a 20 átomos de carbono, o de 2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona (OIT), carbamato de 3-yodopropinilbutilo (IPBC) y sulfato de tetrakis(hidroximetil)fosfonio (THPS)

9. El procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1, 5, 6 y 7 en donde la cantidad total de uno o más de cualesquiera otros compuestos activos como biocidas que son diferentes de un compuesto nitrogenado activo como biocida que contiene por lo menos un grupo hidrocarbilo con 6 a 20 átomos de carbono, o de 2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona (OIT), carbamato de 3-yodopropinilbutilo (IPBC) y sulfato de tetrakis(hidroximetil)fosfonio (THPS), está situada entre 0,5 y 21 % en peso, siendo el % en peso relativo al peso combinado de

- a) el compuesto nitrogenado activo como biocida que contiene por lo menos un grupo hidrocarbilo con 6 a 20 átomos de carbono, y
- b) OIT, IPBC o THPS o una de sus mezclas y
- c) iones metálicos y
- d) el uno o más otros compuestos nitrogenados activos como biocidas que son diferentes de un compuesto nitrogenado que contiene por lo menos un grupo hidrocarbilo con 6 a 20 átomos de carbono, o 2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona (OIT), carbamato de 3-yodopropinilbutilo (IPBC) y sulfato de tetrakis(hidroximetil)fosfonio (THPS).

10. Un mineral arcilloso activo como biocida, obtenible poniendo en contacto un mineral arcilloso con un compuesto nitrogenado activo como biocida que contiene por lo menos un grupo hidrocarbilo con 6 a 20 átomos de carbono, y al mismo tiempo o subsiguientemente con por lo menos un compuesto activo como biocida seleccionado entre el conjunto que se compone de 2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona (OIT), carbamato de 3-yodopropinilbutilo (IPBC) y sulfato de tetrakis(hidroximetil)fosfonio (THPS) y en donde adicionalmente unos iones metálicos seleccionados entre el conjunto que se compone de iones de plata, cobre, zinc, molibdeno o titanio son encapsulados concomitantemente en el mineral arcilloso, en donde el compuesto nitrogenado activo como biocida se selecciona entre el conjunto que se compone de un compuesto cuaternario de amonio que corresponde a la fórmula



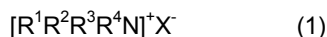
en la que R^1, R^2, R^3 y R^4 independientemente son grupos hidrocarbilo lineales, ramificados, cíclicos, saturados o insaturados, que contienen entre 1 y 30 átomos de carbono, y X es un anión.

con la condición de que por lo menos uno de los R^1, R^2, R^3 y R^4 ha de contener por lo menos 6 y a lo sumo 20 átomos de carbono, y una alquilamina de la fórmula



en la que R^1, R^2 y R^3 independientemente son hidrógeno, grupos hidrocarbilo saturados o insaturados de C_6-C_{20} , lineales o ramificados.

11. El uso de un compuesto nitrogenado activo como biocida que tiene por lo menos un grupo hidrocarbilo con 6 a 20 átomos de carbono para encapsular a una composición biocida, comprendiendo dicha composición por lo menos unos de los compuestos OIT, IPBC y THPS, en un mineral arcilloso, en donde adicionalmente unos iones metálicos seleccionados entre el conjunto que se compone de iones de plata, cobre, zinc, molibdeno o titanio son encapsulados concomitantemente en el mineral arcilloso, en donde el compuesto nitrogenado activo como biocida se selecciona entre el conjunto que se compone de un compuesto cuaternario de amonio que corresponde a la fórmula



en la que R^1, R^2, R^3 y R^4 independientemente son grupos hidrocarbilo lineales, ramificados, cíclicos, saturados o insaturados, que contienen entre 1 y 30 átomos de carbono, y X es un anión.

con la condición de que por lo menos uno de los R^1, R^2, R^3 y R^4 ha de contener por lo menos 6 y a lo sumo 20 átomos de carbono, y una alquilamina de la fórmula



en la que R^1, R^2 y R^3 independientemente son hidrógeno, grupos hidrocarbilo saturados o insaturados de C_6-C_{20} , lineales o ramificados.

12. Pinturas, revestimientos y barnices que se basan en agua, que comprenden el mineral arcilloso activo como biocida de acuerdo con la reivindicación 10.

5 13. El uso del mineral arcilloso activo como biocida de la reivindicación 10 como un componente activo como biocida en pinturas, revestimientos y barnices que se basan en agua.