

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 317**

51 Int. Cl.:

C09D 5/14 (2006.01)

C09D 15/00 (2006.01)

A01N 25/04 (2006.01)

A01N 25/30 (2006.01)

A01N 43/653 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.08.2005 PCT/US2005/028681**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.03.2006 WO06028649**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.08.2005 E 05807383 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2017 EP 1784460**

54 Título: **Composiciones de compuestos orgánicos activos insolubles en agua**

30 Prioridad:

12.08.2004 CH 13352004

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.07.2017

73 Titular/es:

TROY TECHNOLOGY II, INC. (100.0%)
8 Vreeland Road
Florham Park, New Jersey 07932, US

72 Inventor/es:

DONDERS, KAROLY y
NARAYANAN, KOLAZI, S.

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 621 317 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

Composiciones de compuestos orgánicos activos insolubles en agua

5 Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

10 Esta invención se refiere a concentrados y composiciones de uso acuoso de compuestos orgánicos activos insolubles en agua que no requieren el uso de emulsionantes y/o tensioactivos para proporcionar composiciones estables.

2. Descripción de la técnica anterior

15 Las composiciones acuosas de un compuesto orgánico activo insoluble en agua tales como biocidas, fungicidas, bactericidas, insecticidas, herbicidas, alguicidas, estabilizantes a la luz, desinfectantes, absorbentes de UV, hidrocarburos sintéticos, eliminadores de radicales, resinas y ceras naturales, habitualmente requieren un disolvente emulsionante o tensioactivo para formular un sistema estable adecuado para el suministro del compuesto activo sobre revestimientos, superficies de madera y vegetales, para protegerlas contra el ataque microbiológico. Sin embargo, dichas formulaciones son bastantes susceptibles a la eliminación durante lluvia intensa, lo que reduce la eficacia de dicha protección.

25 El documento US 6.464.764 describe materiales de revestimiento libres de disolvente y agentes de tratamiento usados como agentes protectores de madera o de material, basados en agua que contienen agentes aglutinantes emulsionables, compuestos de amonio cuaternario y un biocida adicional tal como propiconazol y carbamato de yodopropinilbutilo. Los compuestos de amonio cuaternario funcionan como un mediador de disolución para los agentes aglutinantes que se dispersan en agua sin efectos opacificantes y se usan como biocida.

30 El documento US 5.596.032 describe emulsionantes excepcionalmente adecuados para emulsiones bituminosas aniónicas. En particular, este documento se refiere a emulsionantes para emulsiones acuosas de fraguado lento, adecuadas para uso en aplicaciones en las que se requiere un alto grado de estabilidad química, mecánica y reológica. Las emulsiones se preparan mezclando lignina kraft con ácidos resínicos o ácidos grasos de aceite de bogol en un disolvente, tal como etilenglicol o propilenglicol, y haciendo reaccionar posteriormente la mezcla con anhídrido maleico.

35 Por consiguiente, es un objetivo de esta invención proporcionar un concentrado de un compuesto orgánico activo insoluble en agua seleccionado entre carbamato de 3-yodo-2-propilbutilo y/o propiconazol que sea adecuado para formar una composición acuosa estable tras la adición de agua, sin el uso de emulsionantes o tensioactivos, y mediante el cual la composición pueda suministrar el compuesto orgánico activo insoluble en agua como gotas y/o partículas extremadamente finas, a un sitio deseado.

45 Otro objetivo en el presente documento es proporcionar una composición de uso acuoso estable de un compuesto orgánico activo insoluble en agua seleccionado entre carbamato de 3-yodo-2-propilbutilo y/o propiconazol y un aducto formado a partir del hemiéster de ácido maleico y un aceite, mediante el cual el compuesto activo puede suministrarse eficazmente sobre diversas superficies incluyendo revestimientos, madera o superficies de plantas, y que son resistentes al agua, para ofrecer protección biológica para el material de sustrato.

50 Un objetivo específico de la invención es proporcionar dichos concentrado y composición de uso acuoso del compuesto orgánico activo insoluble en agua, carbamato de 3-yodo-2-propilbutilo (IPBC), que, en forma cristalina, es particularmente eficaz contra hongos azules y moho, mientras que, al mismo tiempo no muestran el fuerte efecto de amarilleo cuando se someten a radiación UV o pierden su eficacia biocida tras descomposición por UV.

55 Otro objetivo más en el presente documento es proporcionar dicho concentrado y composiciones de uso acuoso que puedan aplicarse fácilmente a una superficie diana y formar una película sobre ella que protegería al compuesto activo durante el proceso de secado y de la eliminación durante la lluvia.

Estos y otros objetivos y características de la invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción.

Sumario de la invención

60 Un concentrado adecuado para formar una composición de uso acuoso estable tras la dilución con agua, que comprende:

- 65 (a) el 5-40 % en peso de un compuesto orgánico activo insoluble en agua seleccionado entre IPBC y propiconazol; y
(b) linoleato de glicerilo, linoleato de fitilo, aceite de ricino, aceite de colza, aceite de bogol, aceite de girasol,

aceite de soja, aceite de palma, aceite de coco y/o aceite de cártamo, el 40-80 % en peso de un aducto formado a partir del hemiéster de ácido maleico y un aceite seleccionado entre y
(c) un neutralizador.

5 Preferentemente, (b) es el hemiéster de ácido maleico modificado con aceite de linaza.

Adecuadamente, (a) está presente en el concentrado, en un % en peso, del 10-30 %; y (b) es el 50-70 %.

Preferentemente, el concentrado incluye un codisolvente, por ejemplo polietilenglicol.

10

El concentrado también incluye un neutralizador, de modo que el pH sea <7.

Descripción detallada de la invención

15 El compuesto orgánico activo en el concentrado y la composición de uso acuoso de la invención es un compuesto orgánico insoluble en agua tal como IPBC y/o propiconazol.

El compuesto activo está presente en el concentrado en una cantidad en peso, de aproximadamente el 5-40 % del concentrado, preferentemente aproximadamente el 10-30 %, y de la forma más preferente aproximadamente el 15-20 %.

20

El componente oleoso del concentrado es un aceite vegetal que está derivatizado o modificado para proporcionar una funcionalidad ionizable que proporciona alta solubilidad para el material activo mientras que, tras la dilución con agua, proporciona un entorno suficientemente hidrófobo para incluir el material activo en agua con la funcionalidad iónica o polar dirigida a la fase acuosa.

25

Dicho aceite modificado es un aceite o éster hidrófobo tal como un aceite de glicérido que contiene al menos dos dobles enlaces capaces de reaccionar con un compuesto carbonilo alfa, beta-insaturado con al menos una fracción carboxilato o ionizable para formar un aducto estable. El componente oleoso se selecciona entre aceite de linaza, linoleato de glicerilo, linoleato de fitilo, aceite de ricino, aceite de colza, aceite de bogol, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de palma, aceite de coco y/o aceite de cártamo. Un aceite preferido es aceite de linaza.

30

El compuesto alfa-beta insaturado que se modificará con aceite es, anhídrido de ácido maleico parcialmente esterificado.

35

El hemiéster de ácido maleico con ácido dicarboxílico modificado con aceite de linaza está disponible en el mercado como Bomo[®] 4 (Ashland Chemical). Otros aductos incluyen aceite de ricino maleado (Ceraphyl[®] TS 874 maleado); o aceite de colza maleado (John L. Seaton & Co. Ltd, RMT).

40 El ácido carboxílico insaturado modificado con aceite está presente en el concentrado en una cantidad en peso, de aproximadamente el 40-80 %, preferentemente aproximadamente el 50-70 %.

La estabilidad en almacenamiento de un concentrado de la invención que contiene un compuesto activo sensible al agua, por ejemplo un antibacteriano hidrolíticamente lábil tal como IPBC o permetrina, puede mejorarse tratando el concentrado con un agente deshidratante o eliminador de agua, por ejemplo P₂O₅, CaO, sal anhidra, aceite vegetal epoxidado o carbodiimida.

45

Con compuestos activos sensibles a ácido tales como IPBC es deseable incluir un agente neutralizante en las composiciones, por ejemplo una base inorgánica u orgánica, por ejemplo NaOH, NH₃, aminometilpropanol (AMP), trietanolamina, una amina voluminosa o impedida, para proporcionar un pH >7, por ejemplo 7,5. La cantidad de neutralizador añadido está generalmente entre el 3-15 % del concentrado.

50

Si se desea, puede incluirse un codisolvente en el concentrado, por ejemplo amida cíclica tal como N-metilpirrolidona, N-octilpirrolidona y N,N-dimetilimidazolidona; y ésteres alquílicos (C₁-C₄) de ácidos carboxílicos (C₆-C₁₈); o ésteres alquílicos C₂-C₄ de polialquilenglicoles; amidas tales como dimetilformamida, lactonas, tales como butirolactona; hidrocarburos alifáticos, aromáticos y alicíclicos, tales como Exxon aromatic 100, 150 o 200; heptano dodeceno y/o ciclohexanona.

55

Los agentes de co-formulación opcionales incluyen dispersantes poliméricos, polietilenglicol (PEG 500), poliacrilatos, Easy-Sperse[®] (ISP), Easy-Sperse/PVP (ISP), copolímeros de PVP y VP, y matrices formadoras de microemulsiones, por ejemplo Microflex NX[®] (ISP), en una cantidad de aproximadamente el 1-40 %, preferentemente aproximadamente el 3-20 %, y de la forma más preferente el 10 %, del derivado de aceite.

60

Ejemplos

Ejemplo A

- 5 500 g de anhídrido de ácido maleico se esterificaron parcialmente con alcohol etílico. El éster parcial se mezcló con 900 g de aceite de linaza y se coció a presión durante 3-4 horas a 160 °C con agitación. Los grupos ácidos restantes se neutralizaron con aminometilpropanol a un pH de 7.

Ejemplo A -1

- 10 Se disolvieron 100 g de IPBC en 900 g del aceite de linaza modificado del ejemplo A. Esta solución, denominada en el presente documento concentrado, estaba lista para usarla como fungicida.

Muestra de color 1

- 15 Se añadieron 2 g del concentrado del ejemplo A-1 a 100 g de pintura de dispersión blanca para uso exterior.

Muestra de color 2 (Ejemplo comparativo)

- 20 Se añadieron 2 g de una solución de IPBC al 10 % en butilglicol a 100 g de pintura de dispersión blanca para uso exterior.

Ambas muestras de color 1 y 2 se aplicaron a trozos de madera diferentes y se degradaron a la intemperie a un ángulo de 45°.

- 25 Ensayo de degradación a la intemperie

Muestra de color 1: Después de 3 meses no había amarilleo distinguible y ningún crecimiento de hongos.

- 30 Muestra de color 2: Después de 3 meses era distinguible un amarilleo intenso con un ligero crecimiento de hongos.

Ensayo de lixiviación

- 35 Ensayo de crecimiento de hongos en agar: (*Aspergillus niger*, *Penicillium funiculosum*, *Alternaria alternata*), pintados en madera enchapada.

4 semanas en agua, lixiviado

no lixiviado

Muestra de color 1: Sin crecimiento de hongos en la madera, crecimiento de hongos en el borde de la madera (sin zona de inhibición)

sin crecimiento de hongos en la madera crecimiento de hongos en el borde de la madera (sin zona de inhibición)

Muestra de color 2: Ligero crecimiento de hongos en la madera, pequeña zona sin crecimiento alrededor de la madera (sin zona de inhibición)

sin crecimiento de hongos en la madera, pequeña zona sin crecimiento alrededor de la madera (sin zona de inhibición)

Ejemplo B

- 40 Se disolvieron 20 g de propiconazol en 80 g del compuesto aducto modificado con aceite del ejemplo A. El concentrado se mezcló a continuación con 10 litros de agua y se agitó. Se produjo una distribución muy fina en el agua; ésta posee alta estabilidad. La concentración de compuesto activo fue del 0,2 %, que es adecuada para aplicaciones por pulverización sobre productos agrícolas.

- 45 Ejemplo C - Ejemplo de referencia

Se disolvieron 20 g de resina alquídica en 80 g del aducto del ejemplo A, y se mezclaron con 1 litro de agua. Se produjo una distribución estable y muy fina de la resina alquídica, que se usó como agente aglutinante en impregnaciones.

- 50 Ejemplo D - Ejemplo de referencia

Se disolvieron 10 g de cera de abeja en 90 g del compuesto aducto del ejemplo A, y se mezclaron con 1 litro de agua. Se obtuvo una distribución estable y muy fina de la cera que se usó como agente de tratamiento para superficies de madera.

- 55

Ejemplo E - Ejemplo de referencia

Se disolvieron 25 g de permetrina en 75 g del compuesto de adición de aceite del ejemplo A. Se obtuvo un concentrado transparente. La dilución del concentrado con agua a proporciones de 1/10, 1/100 y 1/1000 produjo composiciones de uso acuoso ópticamente transparentes sin separación durante 2 semanas.

Ejemplo F - Ejemplo de referencia

El ejemplo E se modificó tamponando la composición a pH 4,0 (a dilución 1/10) introduciendo un ácido hidrófobo Rhodofac® RM 710, Easy-Sperse®, o ácido dodecibencenosulfónico. Se obtuvo estabilidad añadida contra la hidrólisis.

Ejemplo G - Ejemplo de referencia

Se preparó aceite de linaza modificado tal como se muestra en el ejemplo A, excepto que el aceite modificado se neutralizó con AMP a pH 4. Este concentrado se usó para formular un compuesto activo de permetrina. 20 g de permetrina y 80 g del aceite modificado se neutralizaron a pH 4,0 (dilución 1/10). Se obtuvo una solución estable transparente. En dilución a proporciones de 1/10, 1/100 y 1/1000, se obtuvieron composiciones de uso estable.

Ejemplo H

Se disolvieron 20 g de IPBC en 80 g de Ceraphyl RMT (aceite de ricino maleado disponible en el mercado) neutralizado con AMP a pH cercano a 7,0 (a dilución 1/10). Se observó muy buena eficacia en comparación con la muestra no tratada.

Ejemplo de referencia 1

Un 10 % de carbamato de yodo (IPBC) se disolvió en un aceite de linaza maleado modificado químicamente (John I. Seaton & Co. Ltd., YS 873), dando como resultado una solución transparente, casi incolora (Gardner ASTM D1544-80 = 6) con un valor de pH entre 4 y 6.

Este concentrado se dispersaba bien en agua, formando una emulsión con tamaños de partícula entre 20 y 60 micrómetros en la fase oleosa. Emulsiones con del 1 al 4 % de fase oleosa en agua fueron estables durante al menos 6 días sin que el IPBC se volviera de forma cristalina.

Una comprobación en el soporte de degradación a la intemperie produjo los siguientes resultados: El IPBC se llevó a una dispersión de acrilato pigmentado blanco; el revestimiento se aplicó sobre madera y se expuso a las condiciones de la intemperie.

TABLA 1

Producto	Conc. de IPBC	Amarilleo a los 6 meses	Amarilleo a 1 año	Incrustación de hongos a los 6 meses	Incrustación de hongos a 1 año
Seaton YS 873	0,1 %	ninguno	ninguno	ligera	ligera
Seaton YS 873	0,5 %	ninguno	ninguno	ninguna	ninguna
Butilglicol	0,1 %	ligero	distinto	ligera	fuerte
Butilglicol	0,5 %	fuerte	fuerte	distinta	fuerte
Fungitrol B10	0,1 %	ninguno	ninguno	ninguna	ninguna

Ejemplo de referencia 2

Tal como se describe en el ejemplo 1, el 10 % de carbamato de yodo se disolvió en un aceite modificado químicamente, aceite de colza (John L. Seaton & Co. Ltd., YS 874), dando como resultado una solución transparente, casi incolora (Gardner ASTM D1544-80 = 6) con un valor de pH entre 4 y 6.

Este concentrado se dispersaba bien en agua, formando una emulsión con tamaños de partícula entre 20 y 60 micrómetros en la fase oleosa. Emulsiones con del 1 al 4 % de fase oleosa fueron estables durante al menos 6 días sin que el IPBC se volviera de forma cristalina.

Una comprobación en el soporte de degradación a la intemperie produjo los siguientes resultados: El IPBC se llevó a una dispersión de acrilato pigmentado blanco; el revestimiento se aplicó sobre madera y se expuso a las condiciones de la intemperie.

TABLA 2

Producto	Conc. de IPBC	Amarilleo a los 6 meses	Amarilleo a 1 año	Incrustación de hongos a los 6 meses	Incrustación de hongos a 1 año
Seaton YS 874	0,1 %	ninguno	ninguno	ligera	ligera
Seaton YS 874	0,5 %	ninguno	ninguno	ninguna	ninguna
Butilglicol	0,1 %	ligero	distinto	ligera	fuerte
Butilglicol	0,5 %	fuerte	fuerte	distinta	fuerte
Fungitrol B10	0,1 %	ninguno	ninguno	ninguna	ninguna

EJEMPLO DE REFERENCIA 3

- 5 Un 10 % de carbamato de yodo se disolvió, cada uno, en aceites de secado por oxidación modificados de forma diferente (Resydrol® VAL 5547w y Resydrol® VAL 7149w) así como en resina alquídica de secado por oxidación, que se volvieron solubles en agua después de la neutralización. Cuando se agitaron en agua, las formulaciones formaron emulsiones.
- 10 Los otros ensayos se llevaron a cabo tal como se describe en los ejemplos 1 y 2.

TABLA 3

Producto	Conc. de IPBC	Amarilleo a los 6 meses	Amarilleo a 1 año	Incrustación de hongos a los 6 meses	Incrustación de hongos a 1 año
Resydrol VAL5547w	0,1 %	ninguno	ninguno	ligera	ligera
Resydrol VAL5547w	0,5 %	ninguno	ninguno	ninguna	ninguna
Resydrol VAL5547w	1,0 %	ninguno	ligero	ninguna	ninguna
Resydrol VAL5547w + 10 % de HALS	1,0 %	ninguno	ninguno	ninguna	ninguna
Resydrol VAL7149w	0,1 %	ninguno	ninguno	ligera	ligera
Resydrol VAL7149w	0,5 %	ninguno	ninguno	ninguna	ninguna
Resydrol VAL5527w	0,1 %	ninguno	ninguno	ligera	distinta
Resydrol VAL5527w	0,5 %	ninguno	ninguno	ninguna	ninguna
Butilglicol	0,1 %	ligero	distinto	ligera	fuerte
Butilglicol	0,5 %	fuerte	fuerte	distinta	fuerte
Fungitrol B10	0,1 %	ninguno	ninguno	ninguna	ninguna

A continuación se proporcionan formulaciones preferidas de la invención:

15

Fungitrol® B10

Ingrediente	Cantidad (% en peso)
IPBC	10,0
Kathon® 893F	5,5 (45 % en glicol)
Bomol® 4	69,8
AMP 100	4,7
PEG 400	10,0
	100,0

Fungitrol® B30

Ingrediente	Cantidad (% en peso)
IPBC	10,0
Propiconazol	20,0
Kathon® 893F	5,5
Bomol® 4	51,1
AMP 100	3,4
PEG 400	10,0
	100,0

REIVINDICACIONES

1. Un concentrado adecuado para formar una composición acuosa estable tras la dilución con agua, que comprende:
 - 5 (a) el 5-40 % en peso de un compuesto orgánico activo e insoluble en agua seleccionado entre carbamato de 3-yodo-2-propilbutilo (IPBC) y/o propiconazol;
 - (b) el 40-80 % en peso de un aducto formado a partir del hemiéster de ácido maleico y un aceite seleccionado entre aceite de linaza, linoleato de glicerilo, linoleato de fitilo, aceite de ricino, aceite de colza, aceite de bogol, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de palma, aceite de coco y/o aceite de cártamo; y
 - 10 (c) un neutralizador.
2. Un concentrado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que (b) es hemiéster de ácido maleico modificado con aceite de linaza.
- 15 3. Un concentrado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que (a) es el 10-30 %; y (b) es el 50-70 %.
4. Un concentrado de acuerdo con la reivindicación 1, que incluye un codisolvente.
5. Un concentrado de acuerdo con la reivindicación 4, en el que dicho disolvente es polietilenglicol.
- 20 6. Un concentrado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que (a) es carbamato de 3-yodo-2-propilbutilo (IPBC) y el pH es <7.
7. El uso del concentrado de la reivindicación 1 y agua para dilución en una composición de uso acuoso para proporcionar protección microbiológica para un material de sustrato tras el suministro sobre el mismo.
- 25