

(12)



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 816 024

51 Int. Cl.:

A01N 43/80 (2006.01) A01N 39/00 (2006.01) A01P 1/00 (2006.01) A01N 31/04 (2006.01)

A01N 31/04

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

Т3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 29.08.2016 PCT/EP2016/001457

(87) Fecha y número de publicación internacional: 16.03.2017 WO17041878

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 29.08.2016 E 16760652 (4) (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 24.06.2020 EP 3346838

(54) Título: Composición biocida estable en almacenamiento

(30) Prioridad:

09.09.2015 EP 15002635

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 31.03.2021

(73) Titular/es:

THOR GMBH (100.0%) Landwehrstrasse 1 67346 Speyer, DE

(72) Inventor/es:

BAUM, RÜDIGER

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

DESCRIPCIÓN

Composición biocida estable en almacenamiento

15

20

25

30

35

40

50

La presente invención se refiere a una composición biocida estable en almacenamiento, que contiene los componentes: (a) del 2% en peso al 20% en peso de una o varias isotiazolinonas, seleccionadas del grupo que consiste en metilisotiazolin-3-ona (MIT) y 1,2-benzoisotiazolin-3-ona (BIT), (b) del 65% en peso al 97% en peso de al menos un biocida, seleccionado del grupo fenoxietanol, alcohol fenetílico y fenilpropanol, y (c) del 5% en peso al 10% en peso de agua. La invención se refiere además al uso de la composición para la protección de materiales técnicos frente a la infestación y/o destrucción mediante microorganismos.

Mezclas de 1,2-benzoisotiazolin-3-ona, denominada a continuación también BIT, y metilisotiazolin-3-ona, denominada a continuación también MIT, se conocen, por ejemplo, por la solicitud de patente internacional WO 99/08530 A1. Estas se usan debido a sus propiedades bactericidas y fungicidas en la técnica con frecuencia como biocida para la protección de medios acuosos y de productos técnicos que contienen agua frente a la infestación microbiana.

Dado que las composiciones biocidas que contienen MIT y BIT se añaden en la mayoría de los casos en forma de un concentrado a los medios o productos técnicos que deben protegerse, es deseable que las composiciones estén disponibles en forma de composiciones concentradas, líquidas así como estables en almacenamiento.

En relación con la estabilidad de concentrados de isotiazolinona, en la publicación para información de solicitud de patente europea EP 0 450 916 A1 se proponen composiciones de isotiazolinona estabilizadas, que como isotiazolinonas contienen preferiblemente 5-cloro-2-metil-3-isotiazolona, 2-metil-3-isotiazolona, 2-octil-3-isotiazolona, 4,5-dicloro-2-ciclohexil-3-isotiazolona y 4,5-dicloro-2-octil-3-isotiazolona, que están estabilizadas con ayuda de un fenoxialcanol, preferiblemente fenoxietanol. Las composiciones según el documento EP 0 450 916 A1 contienen preferiblemente menos del 5% en peso de agua, de manera muy especialmente preferible las composiciones no contienen nada de agua. Sin embargo, en cuanto a la estabilidad en almacenamiento, las composiciones presentan la desventaja de que en condiciones meteorológicas frías, en particular a bajas temperaturas tal como, por ejemplo, a valores de menos de 5°C y/o en condiciones de temperatura, que comprenden congelación y descongelación, tienden a la formación de deposiciones y precipitaciones, lo que representa un problema de manipulación que debe tomarse en serio.

A este respecto, partiendo del estado de la técnica, la invención se basaba en el objetivo de poner a disposición composiciones biocidas estables en almacenamiento, que presenten fluidez, con un contenido de metilisotiazolin-3-ona (MIT) y 1,2-benzoisotiazolin-3-ona (BIT).

El objetivo se alcanza mediante una composición biocida estable en almacenamiento, que contiene los componentes:

- (a) del 2% en peso al 20% en peso de una o varias isotiazolinonas, seleccionadas del grupo que consiste en metilisotiazolin-3-ona (MIT) y 1,2-benzoisotiazolin-3-ona (BIT),
 - (b) del 65% en peso al 97% en peso de al menos un biocida seleccionado del grupo fenoxietanol, alcohol fenetílico y fenilpropanol y
- 45 (c) del 5% en peso al 10% en peso de agua,

o está compuesta por los componentes (a), (b) y (c). La composición de la presente invención se caracteriza por un amplio espectro de acción y presenta estabilidad en almacenamiento a temperaturas de menos de 5ºC, que supera los resultados alcanzados anteriormente de otras composiciones biocidas. En una forma de realización preferida de la presente invención, la composición antimicrobiana descrita en el presente documento es estable en almacenamiento a temperaturas de menos de 5ºC.

Según una forma de realización adicional de la invención, la composición biocida comprende como componente adicional, componente (d), del 0,1% en peso al 10% en peso de uno o varios glicoles, seleccionados del grupo que consiste en monoetilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, tripropilenglicol, dipropilenglicol y mono-, di-, tri-, tetrapolietilenglicol así como sus metil y butil éteres. A este respecto, la presencia del/de los componente(s) (d) conduce a una estabilidad mejorada todavía adicionalmente de las composiciones según la invención.

La composición biocida contiene preferiblemente los siguientes componentes, o está compuesta por los siguientes componentes:

- (a) del 2% en peso al 20% en peso de una o varias isotiazolinonas, seleccionadas del grupo que consiste en metilisotiazolin-3-ona (MIT) y 1,2-benzoisotiazolin-3-ona (BIT),
- (b) del 65% en peso al 97% en peso de al menos un biocida seleccionado del grupo fenoxietanol, alcohol fenetílico y fenilpropanol,

ES 2 816 024 T3

(c) del 5% en peso al 10% en peso de agua y

5

10

30

35

40

50

65

(d) del 0,1% en peso al 10% en peso de uno o varios glicoles seleccionados del grupo que consiste en monoetilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, tripropilenglicol, dipropilenglicol y mono-, di-, tri-, tetrapolietilenglicol así como sus metil y butil éteres.

Según una forma de realización preferida de la invención, la composición biocida contiene como componente (d) dietilenglicol y/o trietilenglicol. Según una forma de realización especialmente preferida de la invención, la composición biocida contiene como componente (d) dietilenglicol en una cantidad de desde el 1% en peso hasta el 5% en peso, más preferiblemente en una cantidad de desde el 1,5% en peso hasta el 3% en peso, con respecto a la composición biocida.

Como componente (a), la composición biocida según la invención contiene en general del 2% en peso al 20% en peso, preferiblemente del 2% en peso al 10% en peso, de manera especialmente preferible del 4% en peso al 8% en peso de una o varias isotiazolinonas, seleccionadas del grupo que consiste en metilisotiazolin-3-ona (MIT) y 1,2-benzoisotiazolin-3-ona (BIT).

Según una forma de realización preferida de la invención, la composición biocida contiene como componente (a) del 2% en peso al 20% en peso, preferiblemente del 2% en peso al 10% en peso, de manera especialmente preferible del 4% en peso al 8% en peso de metilisotiazolin-3-ona y 1,2-benzoisotiazolin-3-ona. Según una forma de realización más preferida, la composición biocida contiene como isotiazolinonas solo metilisotiazolin-3-ona y 1,2-benzoisotiazolin-3-ona. La relación en peso de metilisotiazolin-3-ona con respecto a 1,2-benzoisotiazolin-3-ona puede variar en un intervalo amplio, la relación en peso de metilisotiazolin-3-ona con respecto a 1,2-benzoisotiazolin-3-ona asciende preferiblemente a de 1:10 a 10:1, preferiblemente de 1:5 a 5:1, de manera especialmente preferible de 1:3 a 3:1.

Como componente (b), la composición biocida según la invención contiene en general del 65% en peso al 97% en peso, preferiblemente del 75% en peso al 97% en peso, de manera especialmente preferible del 80% en peso al 90% en peso de al menos un biocida, seleccionado del grupo fenoxietanol, alcohol fenetílico y fenilpropanol. "De al menos un biocida seleccionado del grupo" significa en el marco de la presente invención, que la composición biocida según la invención contiene un biocida o dos biocidas o tres biocidas seleccionados del grupo fenoxietanol, alcohol fenetílico y fenilpropanol. Según una forma de realización preferida de la invención, la composición biocida según la invención contiene en general del 65% en peso al 97% en peso, preferiblemente del 75% en peso al 97% en peso, de manera especialmente preferible del 80% en peso al 90% en peso de fenoxietanol.

Como componente (c), la composición biocida según la invención contiene del 5% en peso al 10% en peso, más preferiblemente del 5,5% en peso al 10% en peso, de manera especialmente preferible del 7,5% en peso al 10% en peso de agua. En contra de la enseñanza del documento EP 0 450 916 A1, según la cual los concentrados de isotiazolinona, que están estabilizados con fenoxietanol, deben contener menos del 5% en peso de agua, o preferiblemente nada de agua, en el marco de la invención se descubrió que precisamente el porcentaje definido anteriormente de agua contribuye de manera decisiva a la estabilidad en almacenamiento de las composiciones según la invención.

Según una forma de realización especialmente preferida de la invención, la composición biocida contiene los siguientes componentes, o está compuesta por los siguientes componentes:

- (aa) el 2% en peso de metilisotiazolin-3-ona,
- (ab) el 2% en peso de 1,2-benzoisotiazolin-3-ona,
- (b) el 87% en peso de fenoxietanol y
- (c) el 9% en peso de agua.

% en peso al 90% en peso de al menos un biocida, seleccionado del grupo fenoxietanol, alcohol fenetílico y fenilpropanol. "De al menos un biocida seleccionado del grupo" significa en el marco de la presente invención que la composición biocida según la invención contiene un biocida o dos biocidas o tres biocidas seleccionados del grupo fenoxietanol, alcohol fenetílico, alcohol fenetílico y fenilpropanol. Según una forma de realización preferida de la invención, la composición biocida según la invención contiene en general del 65% en peso al 97% en peso, preferiblemente del 75% en peso al 97% en peso, de manera especialmente preferible del 80% en peso al 90% en peso de fenoxietanol.

Como componente (c), la composición biocida según la invención contiene del 5% en peso al 10% en peso, más preferiblemente del 5,5% en peso al 10% en peso, de manera especialmente preferible del 7,5% en peso al 10% en peso de agua. En contra de la enseñanza del documento EP 0 450 916 A1, según la cual los concentrados de isotiazolinona, que están estabilizados con fenoxietanol, deben contener menos del 5% en peso de agua, o

ES 2 816 024 T3

preferiblemente nada de agua, en el marco de la invención se descubrió que precisamente el porcentaje definido anteriormente de agua contribuye de manera decisiva a la estabilidad en almacenamiento de las composiciones según la invención.

- 5 Según una forma de realización especialmente preferida de la invención, la composición biocida contiene los siguientes componentes, o está compuesta por los siguientes componentes:
 - (aa) el 2% en peso de metilisotiazolin-3-ona,
- 10 (ab) el 2% en peso de 1,2-benzoisotiazolin-3-ona,
 - (b) el 87% en peso de fenoxietanol y
 - (c) el 9% en peso de agua.

15

25

40

En una forma de realización especialmente preferida de la invención, la composición biocida según la invención no contiene, además de las isotiazolinonas y el fenoxietanol, ningún biocida adicional.

La composición biocida según la invención es adecuada en particular para la conservación de materiales técnicos, que son vulnerables a la infestación mediante microorganismos.

Por tanto, la invención se refiere además al uso de la composición biocida según la invención para la protección de materiales técnicos frente a la infestación mediante y la lucha contra microorganismos así como a un procedimiento para la protección de materiales técnicos frente a la infestación y/o destrucción mediante microorganismos, que está caracterizado porque se deja actuar la composición biocida según la invención sobre el microorganismo o su hábitat. A este respecto, la actuación puede tener lugar en forma diluida o no diluida. Microorganismos en el sentido de la invención son, por ejemplo, bacterias, hongos filamentosos y levaduras.

La invención se refiere además a materiales técnicos, que pueden obtenerse mediante el tratamiento de materiales técnicos con la composición biocida según la invención. Materiales técnicos preferidos son productos técnicos que contienen agua, tales como detergentes y productos de limpieza, sulfonatos de lignina y preparaciones de almidón, así como sustancias de recubrimiento, tales como pinturas, esmaltes, barnices y revoques, emulsiones, látex, dispersiones poliméricas, suspensiones de creta, suspensiones minerales, masas cerámicas, pegamentos, sustancias olorosas, productos que contienen caseína, productos que contienen almidón, emulsiones bituminosas, disoluciones de tensioactivos, combustibles, productos de limpieza, pastas pigmentarias y dispersiones pigmentarias, tintas, líquidos litográficos, espesantes, productos cosméticos, artículos de baño, circuitos de agua, líquidos en el procesamiento de papel, líquidos en el procesamiento de madera, líquidos en la obtención de petróleo, líquidos en la producción textil, aceites de perforación y de corte, líquidos hidráulicos y lubricantes de refrigeración.

Se prefiere especialmente la composición biocida según la invención para la conservación de materiales técnicos, tales como detergentes y productos de limpieza y lubricantes de refrigeración.

La concentración de empleo de la composición biocida según la invención depende del tipo y de la existencia de los microorganismos contra los que debe lucharse, de la carga microbiana de partida así como de la composición del material técnico que debe protegerse. La cantidad de utilización óptima para un determinado empleo puede determinarse fácilmente antes de la utilización en la práctica de manera conocida en sí y suficientemente para el experto en la técnica mediante series de prueba en laboratorio.

En general, las concentraciones de empleo de la composición biocida según la invención se encuentran en el intervalo de desde el 0,01% en peso hasta el 5% en peso, preferiblemente en el intervalo de desde el 0,05% en peso hasta el 1,0% en peso, de manera especialmente preferible en el intervalo de desde el 0,1% en peso hasta el 0,5% en peso de la composición biocida según la invención, con respecto al material técnico que debe protegerse.

55 Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar adicionalmente la presente invención:

Estudio de la estabilidad en almacenamiento de composiciones biocidas con diferentes contenidos de agua

Para estudiar la estabilidad en almacenamiento de composiciones biocidas con un contenido de isotiazolinona de desde el 5 hasta el 6% en peso y un contenido de fenoxietanol se produjeron las composiciones biocidas caracterizadas en las tablas siguientes con diferentes contenidos de agua y se almacenaron a lo largo de un periodo de tiempo de 24 horas a 0°C o 5°C.

Como puede deducirse de las tablas 1 a 2 expuestas a continuación, a temperaturas más bajas pueden obtenerse composiciones estables en almacenamientos solo con un contenido de agua de entre el 3% en peso y el 7,5% en peso.

Tabla 1

Prueba: 24 horas a 5ºC	Cont	Contenido de agua [% en peso]					
Concentraciones [% en peso]	0	1	2	3	5	7,5	10
5 MIT en PE	-	-	0	+	+	+	+
5 BIT en PE	-	-	-	+	+	+	+
2,5 MIT + 2,5 BIT en PE	-	-	0	+	+	+	+
4 MIT + 2 BIT en PE	-	0	0	+	+	+	+
2 MIT + 4 BIT en PE	-	-	-	-	0	+	+

MIT: metilisotiazolin-3-ona; BIT: 1,2-benzoisotiazolin-3-ona, PE: fenoxietanol

Tabla 2

5

Prueba: 24 horas a 0°C	Contenido de agua [% en peso]						
Concentraciones [% en peso]	0	1	2	3	5	7,5	10
5 MIT en PE	-	-	-	-	-	+	+
5 BIT en PE	-	-	-	-	-	+	+
2,5 MIT + 2,5 BIT en PE	-	-	-	-	-	+	+
4 MIT + 2 BIT en PE	-	•	-	-	0	+	+
2 MIT + 4 BIT en PE	-	-	-	-	0	+	+

MIT: metilisotiazolin-3-ona; BIT: 1,2-benzoisotiazolin-3-ona, PE: fenoxietanol

10 <u>Estudio de la estabilidad en almacenamiento de composiciones biocidas que contienen además el componente (d), al menos un glicol:</u>

Para estudiar la estabilidad en almacenamiento de composiciones biocidas que, junto con los componentes (a), (b) y (c), contienen además al menos un glicol, componente (d), se produjeron las composiciones biocidas caracterizadas en la tabla 4 siguiente y se almacenaron a lo largo de un periodo de tiempo de 24 horas a -5°C.

Como puede deducirse de la tabla 3 expuesta a continuación, las composiciones biocidas son estables en almacenamiento a -5°C.

20 Tabla 3

15

Prueba: 24 horas a -5°C	Valoración				
Concentraciones [% en peso]					
10 agua + 2 MIT + 2 BIT + 86 PE + 2 PEG 200	+				
10 agua + 2 MIT + 2 BIT + 96 PE + 2 monoetilenglicol	+				
10 agua + 2 MIT + 2 BIT + 96 PE + 2 dietilenglicol	+				
10 agua + 2 MIT + 2 BIT + 96 PE + 2 trietilenglicol	+				

MIT: metilisotiazolin-3-ona; BIT: 1,2-benzoisotiazolin-3-ona, PE: fenoxietanol

[&]quot;0 = casi disuelto; "-" = congelado; "+" = transparente, disuelto

[&]quot;0 = casi disuelto; "-" = congelado; "+" = transparente, disuelto

[&]quot;0 = casi disuelto; "-" = congelado; "+" = transparente, disuelto

ES 2 816 024 T3

REIVINDICACIONES

- 1.- Composición biocida, que contiene los componentes:
- 5 (a) del 2% en peso al 20% en peso de una o varias isotiazolinonas, seleccionadas del grupo que consiste en metilisotiazolin-3-ona (MIT) y 1,2-benzoisotiazolin-3-ona (BIT),
 - (b) del 65% en peso al 97% en peso de al menos un biocida, seleccionado del grupo fenoxietanol, alcohol fenetílico y fenilpropanol y

(c) del 5% en peso al 10% en peso de agua.

10

20

25

40

45

- 2.- Composición biocida según la reivindicación 1, caracterizada porque contiene como componente (b) fenoxietanol.
- 15 3.- Composición biocida según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque contiene además como componente
 - (d) del 0,1% en peso al 10% en peso de uno o varios glicoles, seleccionados del grupo que consiste en monoetilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, tripropilenglicol, dipropilenglicol y mono-, di-, tri-, tetrapolietilenglicol así como sus metil y butil éteres.
 - 4.- Composición biocida según la reivindicación 3, caracterizada porque contiene como componente (d) dietilenglicol.
 - 5.- Composición biocida según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque contiene como isotiazolinonas solo metilisotiazolin-3-ona (MIT) y 1,2-benzoisotiazolin-3-ona (BIT).
 - 6.- Composición biocida según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque contiene como componente (c) del 7,5% en peso al 10% en peso de agua.
- 7.- Composición biocida según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque contiene la metilisotiazolin-3-30 ona (MIT) y la 1,2-benzoisotiazolin-3-ona (BIT) en una relación de desde 1:3 hasta 3:1.
 - 8.- Composición biocida según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque está compuesta por los siguientes componentes:
- 35 (aa) el 2% en peso de metilisotiazolin-3-ona,
 - (ab) el 2% en peso de 1,2-benzoisotiazolin-3-ona,
 - (b) el 87% en peso de fenoxietanol y
 - (c) el 9% en peso de agua.
 - 9.- Uso de una composición biocida según una de las reivindicaciones 1 a 8 para la protección de materiales técnicos frente a la infestación mediante y la lucha no terapéutica contra microorganismos.
 - 10.- Procedimiento para la protección de materiales técnicos frente a la infestación y/o destrucción mediante microorganismos, caracterizado porque se deja actuar una composición biocida según una de las reivindicaciones 1 a 9 sobre el microorganismo o su hábitat.