

(19)



(11)

EP 0 991 783 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
03.03.2010 Patentblatt 2010/09

(51) Int Cl.:
C14C 9/00 ^(2006.01) **C14C 1/02** ^(2006.01)
A01N 43/40 ^(2006.01) **A01N 31/08** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **98930776.4**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP1998/003260

(22) Anmeldetag: **02.06.1998**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 1998/056959 (17.12.1998 Gazette 1998/50)

(54) Verwendung einer Zusammensetzung enthaltend 2-Mercapto-pyridin-N-Oxid

Use of a composition containing 2-mercaptopyridine-N-oxide

Utilisation d'une composition contenant du N-oxyde de 2-mercaptopyridine

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI NL PT SE

- **ROTHER, Heinz-Joachim**
D-47803 Krefeld (DE)
- **KUGLER, Martin**
D-42799 Leichlingen (DE)
- **REHBEIN, Hartmut**
D-47802 Krefeld (DE)

(30) Priorität: **13.06.1997 DE 19725017**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.04.2000 Patentblatt 2000/15

(73) Patentinhaber: **LANXESS Deutschland GmbH**
51369 Leverkusen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 366 071 DE-A- 4 122 654
GB-A- 1 368 666 GB-A- 2 230 190
US-A- 2 809 971 US-A- 5 451 577
US-A- 5 464 622

(72) Erfinder:
• **EXNER, Otto**
D-40878 Ratingen (DE)

EP 0 991 783 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

- 5 **[0001]** Die vorliegende Anmeldung betrifft die Verwendung einer Zusammensetzung enthaltend 2-Mercapto-pyridin-N-oxid und/oder seine Salze, und/oder seine Metallkomplexe und die Wirkstoffe o-Phenylphenol und p-Chlor-meta-kresol und/oder deren Ammonium-, Alkali- und Erdalkalisalze und/oder Gemische dieser Salze zur Konservierung von tierischen Häuten und Leder.
- [0002]** 2-Mercapto-pyridin-N-oxid sowie seine Verwendung als Konservierungsmittel für Kosmetika ist bekannt (Microbicides for the Protecting of Materials, Paulus; 1993 Chepron & Hall, S. 294-300).
- 10 **[0003]** Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß 2-Mercapto-pyridin-N-oxid, seine Salz und Metallkomplexe in Kombination mit den Wirkstoffen o-Phenylphenol (OPP) und p-Chlor-meta-kresol (CMK) einen ausgezeichneten und dauerhaften Schutz der tierischen Häute und Leder vor mikrobiellen Befall während der Herstellung und deren Lagerung ermöglicht.
- [0004]** Gegenstand der Anmeldung ist daher die Verwendung einer Zusammensetzung enthaltend 2-Mercapto-pyridin-N-oxid und/oder seiner Salze und/oder Metallkomplexe und die Wirkstoffe o-Phenylphenol und p-Chlor-meta-kresol und/oder deren Ammonium-, Alkali- und Erdalkalisalze und/oder Gemische dieser Salze bei der Konservierung von tierischen Häuten und Leder.
- 15 **[0005]** Diese Kombination zeigt hervorragende und sich synergistisch ergänzende Eigenschaften.
- [0006]** Bevorzugte 2-Mercapto-pyridin-N-oxid-Salze und Metallkomplexe, sind die Natrium-, Kaliumsalze sowie Kupfer- und Zinkkomplexe.
- 20 **[0007]** Insbesondere werden Zusammensetzungen enthaltend CMK und 2-Mercapto-pyridin-N-oxid - Na-Salz und OPP und deren erfindungsgemäße Verwendung bevorzugt.
- [0008]** Die Mischungsverhältnisse von 2-Mercapto-pyridin-N-oxid beträgt im allgemeinen 1 Gew.-Teil zu 5 bis 200, vorzugsweise 10 bis 100, insbesondere 12 bis 50, Gew.-Teile der weiteren Wirkstoffmischung.
- [0009]** Das Verhältnis der phenolischen Verbindungen untereinander kann breit variiert werden und ist durch übliche Versuche leicht bestimmbar. Bei einer Mischung von z.B. OPP und CMK liegt das Verhältnis vorzugsweise bei 1:1 bis 1:5.
- 25 **[0010]** Der obengenannte Wirkstoff bzw. die Mischungen der Wirkstoffe werden im allgemeinen in Form von Formulierungen eingesetzt. Dabei beträgt die Anwendungskonzentration vorzugsweise 0,1 bis 1 % Wirkstoffmischung bezogen auf die zu schützenden Häute bzw. Leder.
- [0011]** Die bei der Formulierung entstehenden Mittel enthalten die Wirkstoffmischung vorzugsweise zu 10 bis 50 %. Als weitere Bestandteile enthalten im allgemeinen die Mittel 10 bis 30 % Alkali- und/oder Erdalkalihydroxide; 1 bis 20 % ionische und/oder nicht- ionische Emulgatoren; 5 bis 30 % organische Lösemittel wie insbesondere Glykole, Ketone, Glykolether, Alkohole wie Ethanol, Methanol, 1,2-Propandiol, n-Propanol, 2-Propanol sowie 0-0,5 % Aroma- und Duftstoffe. Der Rest zu 100 % ist Wasser.
- 30 **[0012]** Die Wirkstoffmischungen und die daraus herstellbaren Mittel werden erfindungsgemäß nach allgemein üblichen Anwendungsmethoden bei der Lederherstellung zum Schutz von tierischen Häuten gegen Angriff und Beschädigung durch Mikroorganismen verwendet. Dabei ist von besonderem Interesse, daß Vertreter der Species *Aspergillus niger*, *Aspergillus repens*, *Hormoconis resinae*, *Penicillium glaucum* und *Trichoderma viride*, *Penicillium*-Arten wie *P. citrinum* oder *P. glaucum*, *Paecilomyces variotii*, *Cladosporium*-Arten wie *Mucor*-Arten wie *Mucor mucedo*, *Rhizopus*-Arten wie *Rhizopus oryzae*, *Rhizopus rouxii* vollständig und dauerhaft unterdrückt werden.
- 35 **[0013]** Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung und sind nicht auf diese beschränkt.
- 40

Beispiel 1

- 45 **[0014]** Agarplatten werden mit Konidien der Species *Aspergillus niger*, *Aspergillus repens*, *Penicillium glaucum*, *Trichoderma viride* und *Hormoconis resinae* kontaminiert. Anschließend werden mit Mischung I, II und Mischung III behandelte feuchte Chromleder (wet blue) aufgelegt und 28 Tage bei 95 % relativer Luftfeuchtigkeit und 20 bis 30°C inkubiert.

Mischung I	Mischung II (Erfindungsgemäß)
30 Gew.-Teile p-Chlor-m-kresol	30 Gew.-Teile p-Chlor-m-kresol
13 Gew.-Teile o-Phenylphenol	13 Gew.-Teile o-Phenylphenol
	1,2 Gew.-Teile 2-Mercapto-pyridin-N-oxid - Na-Salz

50

55

(fortgesetzt)

Mischung III

37 Gew.-Teile p-Chlor-m-kresol
1,2 Gew.-Teile 2-Mercapto-pyridin-N-oxid -
Na-Salz

[0015] Die mit der Mischung I konservierten wet blues zeigen schon nach 10 Tagen Inkubationszeit Schimmelwachstum auf den Prüfkörpern. Im Fall von Mischung II und III wird nach 28 Tagen Inkubationszeit kein Befall festgestellt.

Beispiel 2

Formulierung I (Erfindungsgemäß)

[0016]

27 Gew.-Teile p-Chlor-m-kresol
12 Gew.-Teile o-Phenylphenol
1,2 Gew.-Teile 2-Mercapto-pyridin-N-oxid - Na-Salz
12 Gew.-Teile NaOH
14,2 Gew.-Teile 1,2-Propandiol
Rest zu 100 Gew.-Teile Wasser

Formulierung II

[0017]

37 Gew.-Teile p-Chlor-m-kresol
1,2 Gew.-Teile 2-Mercapto-pyridin-N-oxid - Na-Salz
10,5 Gew.-Teile NaOH
14 Gew.-Teile 1,2-Propandiol
Rest zu 100 Gew.-Teile Wasser

Formulierung III

[0018]

30 Gew.-Teile p-Chlor-m-kresol
1,2 Gew.-Teile 2-Mercapto-pyridin-N-oxid - Na-Salz
8,5 Gew.-Teile NaOH
14 Gew.-Teile 1,2-Propandiol
Rest zu 100 Gew.-Teile Wasser.

Patentansprüche

1. Verwendung einer Zusammensetzung enthaltend 2-Mercapto-pyridin-N-oxid und/oder seine Salze und/oder seine Metallkomplexe und die Wirkstoffe o-Phenylphenol und p-Chlor-meta-kresol und/oder deren Ammonium-, Alkali- und Erdalkalisalze und/oder Gemische dieser Salze, bei der Konservierung von tierischen Häuten und Leder.
2. Verfahren zum Schutz von tierischen Häuten und Leder vor mikrobiellem Befall, **dadurch gekennzeichnet, dass** man tierische Häute oder Leder mit einer Zusammensetzung, enthaltend 2-Mercapto-pyridin-N-oxid und/oder seine Salze und/oder seine Metallkomplexe und die Wirkstoffe o-Phenylphenol und p-Chlor-meta-kresol und/oder deren Ammonium-, Alkali- und Erdalkalisalze und/oder Gemische dieser Salze, versetzt oder diese auf tierische Häute oder Leder einwirken läßt.
3. Mittel enthaltend 2-Mercapto-pyridin-N-oxid und/oder seine Salze und/oder seine Metallkomplexe und die Wirkstoffe

o-Phenylphenol und p-Chlor-meta-kresol und/oder deren Ammonium-, Alkali- und Erdalkalisalze und/oder Gemische dieser Salze.

- 5 4. Mittel gemäß Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** Alkali- und/oder Erdalkalihydroxide, ionische und/oder nicht-ionische Emulgatoren, Lösungsmittel und gegebenenfalls Aroma- und Duftstoffe enthalten sind.
5. Verwendung von Mitteln nach wenigstens einem der Ansprüche 3 und 4 bei der und zur Verarbeitung von tierischen Häuten.
- 10 6. Tierische Häute, Leder und Produkte die bei der Lederherstellung anfallen oder eingesetzt werden, enthaltend 2-Mercapto-pyridin-N-oxid und/oder seine Salze und/oder seine Metallkomplexe und die Wirkstoffe o-Phenylphenol und p-Chlor-meta-kresol und/oder deren Ammonium-, Alkali- und Erdalkalisalze und/oder Gemische dieser Salze.

15 **Claims**

- 20 1. Use of a composition containing 2-mercapto-pyridine N-oxide and/or its salts and/or its metal complexes and the active ingredients o-phenylphenol and p-chloro-meta-cresol and/or ammonium, alkali metal and alkaline earth metal salts thereof and/or mixtures of said salts for the preservation of animal skins and leather.
- 25 2. Process for the protection of animal skins and leather from microbial attack, **characterized in that** a composition containing 2-mercapto-pyridine N-oxide and/or its salts and/or its metal complexes and the active ingredients o-phenylphenol and p-chloro-meta-cresol and/or ammonium, alkali metal and alkaline earth metal salts thereof and/or mixtures of said salts is added to animal skins or leather or allowed to act on animal skins or leather.
- 30 3. Composition containing 2-mercapto-pyridine N-oxide and/or its salts and/or its metal complexes and the active ingredients o-phenylphenol and p-chloro-meta-cresol and/or ammonium, alkali metal and alkaline earth metal salts thereof and/or mixtures of said salts.
- 35 4. Composition according to Claim 3, **characterized in that** alkali metal hydroxides and/or alkaline earth metal hydroxides, ionic and/or nonionic emulsifiers, solvents and optionally aromas and fragrances are present.
5. Use of compositions according to at least one of Claims 3 and 4 in the and for the processing of animal skins.
- 40 6. Animal skins, leather and products which are obtained or used in leather production, containing 2-mercapto-pyridine N-oxide and/or its salts and/or its metal complexes and the active ingredients o-phenylphenol and p-chloro-meta-cresol and/or ammonium, alkali metal and alkaline earth metal salts thereof and/or mixtures of said salts.

40 **Revendications**

- 45 1. Utilisation d'une composition contenant du 2-mercapto-pyridine-N-oxyde et/ou ses sels et/ou ses complexes métalliques et les substances actives o-phénylphénol et p-chloro-méta-crésol et/ou leurs sels d'ammonium, alcalins et alcalino-terreux et/ou des mélanges de ces sels, dans la conservation de cuirs et peaux animales.
- 50 2. Procédé pour la protection de cuirs et peaux animales contre l'attaque microbienne, **caractérisé en ce qu'**on ajoute aux cuirs ou peaux animales ou on laisse agir sur des cuirs ou peaux animales une composition contenant du 2-mercapto-pyridine-N-oxyde et/ou ses sels et/ou ses complexes métalliques et les substances actives o-phénylphénol et p-chloro-méta-crésol et/ou leurs sels d'ammonium, alcalins et alcalino-terreux et/ou des mélanges de ces sels.
- 55 3. Agent contenant du 2-mercapto-pyridine-N-oxyde et/ou ses sels et/ou ses complexes métalliques et les substances actives o-phénylphénol et p-chloro-méta-crésol et/ou leurs sels d'ammonium, alcalins et alcalino-terreux et/ou des mélanges de ces sels.
4. Agent selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** des hydroxydes de métaux alcalins et/ou de métaux alcalino-terreux, des émulsifiants ioniques et/ou non ioniques, des solvants et éventuellement des arômes et parfums sont contenus.

EP 0 991 783 B1

5. Utilisation d'agents selon au moins l'une des revendications 3 et 4, dans le et pour le traitement de peaux animales.
6. Peaux animales, cuirs et produits qui apparaissent ou sont utilisés dans la fabrication du cuir, contenant du 2-mercapto-pyridine-N-oxyde et/ou ses sels et/ou ses complexes métalliques et les substances actives o-phénylphénol et p-chloro-méta-crésol et/ou leurs sels d'ammonium, alcalins et alcalino-terreux et/ou des mélanges de ces sels.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Microbicides for the Protecting of Materials. Chepron & Hall, 1993, 294-300 [0002]