

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 983 051**

51 Int. Cl.:

A01N 43/54 (2006.01)

A01N 47/12 (2006.01)

A01P 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.01.2021** **E 21152913 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2024** **EP 4032405**

54 Título: **Mezclas de biocidas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.10.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

JAETSCH, THOMAS y
MOEWS, KATRIN

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 983 051 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

Mezclas de biocidas

5 La invención se refiere a mezclas de biocidas especiales que contienen IPBC y azoxistrobina, a su preparación, a agentes de recubrimiento que contienen éstas así como a su uso no terapéutico para inhibir o controlar el crecimiento de mohos sobre o en recubrimientos de superficie. Por el documento US-A-4276211 se conoce ya el uso de IPBC (N-butilcarbarnato de 3-yodopropinilo) en composiciones de agente de recubrimiento para proteger contra la infestación de mohos. Sin embargo, el uso de IPBC solo tiene aún inconvenientes.

10 Por lo tanto, para mejorar el espectro de acción en caso de mohos de preparaciones de agente de recubrimiento, era aconsejable buscar una solución más eficaz. De ese modo se combina en el documento EP-A-431752, por ejemplo, IPBC con DCOIT (4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona) como compañero de mezcla (véase la Tabla 1 allí) para lograr este objetivo. Sin embargo, DCOIT se evita cada vez en más ámbitos de aplicación, de modo que fue necesario buscar compañeros de mezcla alternativos para una acción mejorada en comparación con el principio activo individual IPBC.

20 Otras mezclas de IPBC son, por ejemplo, aquellas con estrobilurinas especiales, como kresoxim-metilo, que ya se describen para los hongos destructores de la madera en los ejemplos del documento JP-A-2003073211. Sin embargo, una mezcla de este tipo presenta aún inconvenientes para otras aplicaciones, en particular para el uso en agentes de recubrimiento acuosos, como por ejemplo pinturas, para fines de la protección de películas contra mohos, tal como los ascomicetos y deuteromicetos.

25 Por lo tanto, el objetivo de la presente invención era encontrar mezclas de biocidas mejoradas que fueran adecuadas en particular para su uso en agentes de recubrimiento acuosos tal como pinturas, para fines de la protección de películas contra mohos, tal como ascomicetos y deuteromicetos.

Mezcla de biocidas

30 Sorprendentemente se encontró una mezcla de biocidas que contiene los biocidas

- a) azoxistrobina ((E)-2-{2-[6-(2-cianofenoxi)pirimidin-4-iloil]fenil}-3-metoxiacrilato de metilo) o en lo sucesivo también abreviado como AZO y
- b) IPBC,

35 en donde la relación en peso de los componentes a) con respecto a b) asciende a de 6:1 - 1:6, preferentemente a de 1,8:1 - 1:6, en particular a de 1,5:1 - 1:6.

40 En una forma de realización preferida, la mezcla de biocidas de acuerdo con la invención contiene los dos componentes a) y b) en total en más del 90 % en peso, en particular en más del 95 % en peso y de manera especialmente preferente en más del 99 % en peso, con respecto a la suma de todos los biocidas. Como biocidas preferidos que dado el caso han de usarse conjuntamente pueden mencionarse, por ejemplo, conservantes de envases como OIT (2-octil-2H-isotiazol-3-ona) y/o BIT (1,2-benzotiazol-3-ona), cuya proporción en total asciende preferentemente a menos del 5, preferentemente a menos del 1 % en peso de la mezcla de biocidas, con respecto a la suma de los biocidas.

50 La mezcla de biocidas de acuerdo con la invención puede contener dado el caso además distintos coadyuvantes tal como sustancias tensioactivas, antiespumantes, agentes humectantes, emulsionantes, agentes dispersantes, estabilizadores, adhesivos, coloides protectores, agentes espesantes, sustancias aromáticas, sustancias colorantes, sustancias tampón, sistemas tampón, reguladores del valor de pH, agentes espesantes, agentes de eliminación de polvo, agentes de fluidez, agentes separadores, conservantes de envases o mezclas de los mismos. Para los coadyuvantes enumerados a continuación, también existe la posibilidad de que no estén incluidos, en cada caso independientemente unos de otros. Las indicaciones de cantidad están indicadas en cada caso para la mezcla de biocidas. Posibles coadyuvantes son, por ejemplo:

- Sustancias tensioactivas, tal como por ejemplo tensioactivos. Los tensioactivos pueden ser, por ejemplo, tensioactivos no iónicos, catiónicos y anfóteros, preferentemente tensioactivos aniónicos. Los tensioactivos aniónicos son, por ejemplo, alquilsulfatos, alquiletersulfatos, alquilarilsulfonatos, alquilsuccinatos, alquilsulfosuccinatos, N-alquil-sarcosinatos, acilauratos, acilisetionatos, alquilsulfatos, alquileterfosfatos, alquiletercarboxilatos, sulfonatos de alfa-olefina, en particular las sales de metales alcalinos y alcalinotérreos, por ejemplo las sales de sodio, potasio, magnesio, calcio, así como de amonio y trietanolamina. Los alquiletersulfatos, alquileterfosfatos y alquiletercarboxilatos pueden presentar en cada caso, por ejemplo, de 1 a 10 unidades de óxido de etileno o de óxido de propileno, preferentemente de 1 a 3 unidades de óxido de etileno. Son adecuados, por ejemplo, laurilsulfato de sodio, laurilsulfato de amonio, lauriletersulfato de sodio, lauriletersulfato de amonio, laurilsarcosinato de sodio, oleilsuccinato de sodio, laurilsulfosuccinato de amonio, dodecibencenosulfonato de sodio, dodecibencenosulfonato de trietanolamina. Con respecto a las mezclas de biocidas, las sustancias

tensioactivas pueden estar contenidas a este respecto, por ejemplo, del 0,01 al 10 % en peso, preferentemente del 0,2 al 8 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,3 al 5 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 0,5 al 3 % en peso.

- 5 • Antiespumantes. Como antiespumantes se utilizan generalmente sustancias tensioactivas que son poco solubles en la solución de tensioactivo. Los antiespumantes preferidos son aquellos derivados de grasas y aceites naturales, derivados del petróleo o aceites de silicona. Con respecto a las mezclas de biocidas, los antiespumantes pueden estar contenidos a este respecto, por ejemplo, del 0,01 al 5 % en peso, preferentemente del 0,05 al 3 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,1 al 1,5 % en peso.
- 10 • Agentes humectantes, tal como por ejemplo sales alcalinas, alcalinotérreas y de amonio de ácidos sulfónicos aromáticos, por ejemplo ácido lignina-, fenol-, naftalen- y dibutilnaftalensulfónico, así como de ácidos grasos, alquil y alquilarilsulfonatos, alquilsulfatos, lauriletersulfatos y sulfatos de alcoholes grasos, así como sales de hexa-, hepta- y octadecanoles sulfatados o glicoléteres de alcoholes grasos, productos de condensación de naftaleno sulfonado y sus derivados con formaldehído, productos de condensación del ácido naftalenosulfónico o de los ácidos naftalenosulfónicos con fenol y formaldehído, polioxietilenoctilfenoléter, isooctil-, octil- o nonilfenol etoxilado, alquilfenol- o tributilfenilpoliglicoléter, tris-sterilfeniléteretoxilato, alcoholes de alquilarilpoliéter, alcohol isotridecílico, condensados de alcohol graso y óxido de etileno, aceite de ricino etoxilado, polioxietilenalquiléter o polioxipropileno, poliglicoléteracetato de alcohol laurílico, ésteres de sorbitol, licores de sulfito de lignina o metilcelulosa. Con respecto a las mezclas de biocidas, pueden estar contenidos los agentes humectantes a este respecto, por ejemplo, del 0,01 al 8 % en peso, preferentemente del 0,2 al 6 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,3 al 5 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 0,5 al 3 % en peso.
- 20 • Emulsionantes, tal como por ejemplo sales de sodio, potasio y amonio de ácidos carboxílicos alifáticos de cadena lineal de longitud de cadena C₁₀-C₂₀, hidroxioctadecanosulfonato de sodio, sales de sodio, potasio y amonio de hidroxiaácidos grasos de longitud de cadena C₁₀-C₂₀ y sus productos de sulfonación o acetilación, alquilsulfatos, también como sales de trietanolamina, alquil-(C₁₀-C₂₀)-sulfonatos, alquil-(C₁₀-C₂₀)-arilsulfonatos, cloruro de dimetildialquil-(C₈-C₁₈)-amonio, acil-, alquil-, oleil- y alquilariloxetilatos y sus productos de sulfonación, sales de metales alcalinos de ésteres de ácido sulfosuccínico con alcoholes monohidroxilados alifáticos saturados de longitud de cadena C₄-C₁₆, 4-éster de ácido sulfosuccínico con éteres de polietilenglicol de alcoholes alifáticos monohidroxilados de longitud de cadena C₁₀-C₁₂ (sal de disodio), 4-éster del ácido sulfosuccínico con polietilenglicol nonilfenil éter (sal de disodio), éster bisciclohexílico del ácido sulfosuccínico (sal sódica), ácido ligninsulfónico así como sus sales de calcio, magnesio, sodio y amonio, monooleato de polioxietilen-sorbitano con 20 grupos de óxido de etileno, ácidos resínicos, ácidos resínicos hidrogenados y deshidrogenados así como sus sales de metales alcalinos, ácido difeniléterdisulfónico sódico dodecilado así como copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno, preferentemente con un contenido mínimo del 10 % en peso de óxido de etileno. Preferentemente se utilizan como emulsionantes: laurilsulfato de sodio, lauriletersulfato de sodio, etoxilados (3 grupos óxido de etileno); los éteres de polietilenglicol (4-20) de alcohol oleílico así como los éteres de poli(óxido de etileno) (4-14) de nonilfenol. Con respecto a las mezclas de biocidas, pueden estar contenidos los emulsionantes a este respecto, por ejemplo, del 0,01 al 15 % en peso, preferentemente del 0,02 al 8 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,05 al 6 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 0,1 al 5 % en peso.
- 45 • Dispersantes, tal como por ejemplo alquilfenolpoliglicoléteres, poliácridatos y carboxilatos poliméricos. Con respecto a las mezclas de biocidas, pueden estar contenidos los agentes dispersantes a este respecto, por ejemplo, del 0,01 al 15 % en peso, preferentemente del 0,02 al 8 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,05 al 6 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 0,1 al 5 % en peso.
- 50 • Estabilizadores, tal como por ejemplo celulosa y derivados de celulosa, así como antioxidantes, captadores de radicales o absorbedores UV. Con respecto a las mezclas de biocidas, pueden estar contenidos los estabilizadores a este respecto, por ejemplo, del 0,01 al 6 % en peso, preferentemente del 0,01 al 3 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,01 al 2 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 0,01 al 1 % en peso.
- 55 • Adhesivos y/o coloides protectores, tal como por ejemplo carboximetilcelulosa, polivinilpirrolidonas y sus derivados, polímeros en polvo, granulados o en forma de látex naturales y sintéticos, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), así como fosfolípidos naturales, como cefalinas y lecitinas y fosfolípidos sintéticos así como aceites de parafina. Con respecto a las mezclas de biocidas, pueden estar contenidos los adhesivos y/o coloides protectores a este respecto, por ejemplo, del 0,01 al 8 % en peso, preferentemente del 0,05 al 4 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,2 al 3 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 0,2 al 2 % en peso.
- 60 • Agentes esparcidores, tal como por ejemplo miristato de isopropilo, polioxietilen-nonilfeniléter y polioxietilen-laurilfeniléter. Con respecto a las mezclas de biocidas, pueden estar contenidos los agentes esparcidores a este respecto, por ejemplo, del 0,01 al 20 % en peso, preferentemente del 0,1 al 10 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,1 al 5 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 0,1 al 2 % en peso.
- 65

peso.

- 5 • Sustancias aromáticas y/o sustancias colorantes, tal como por ejemplo pigmentos inorgánicos, por ejemplo óxido de hierro, óxido de titanio, azul de ferrociano y sustancias colorantes orgánicas, como sustancias colorantes de alizarina, azoicos y ftalocianina metálica y oligoelementos como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y cinc. Con respecto a las mezclas de biocidas, pueden estar contenidas las sustancias aromáticas y/o sustancias colorantes a este respecto por ejemplo en cada caso del 0,001 al 4 % en peso, preferentemente del 0,01 al 1 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,01 al 0,8 % en peso.
- 10 • Sustancias tampón, sistemas tampón y/o reguladores del valor de pH. Con respecto a la mezcla de biocidas, pueden estar contenidos éstos a este respecto por ejemplo en cada caso del 0,01 al 10 % en peso, preferentemente del 0,1 al 5 % en peso.
- 15 • Agentes espesantes, tal como por ejemplo polisacáridos, goma xantana, silicatos de sodio o magnesio, heteropolisacáridos, alginatos, carboximetilcelulosa, goma arábica o poli(ácidos acrílicos), preferentemente goma xantana. Con respecto a la mezcla de biocidas, pueden estar contenidos los agentes espesantes a este respecto por ejemplo en cada caso del 0,01 al 10 % en peso, preferentemente del 0,1 al 5 % en peso.
- 20 • Agentes de eliminación de polvo son, por ejemplo, poliglicoles y éteres de poliglicol. Con respecto a las mezclas de biocidas, pueden estar contenidos los agentes de eliminación de polvo a este respecto, por ejemplo, en cada caso del 0,01 al 2 % en peso, preferentemente del 0,05 al 1 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,1 al 0,5 % en peso de agentes de eliminación de polvo.
- 25 • Como agentes de fluidez y/o agentes antiadherentes pueden utilizarse, por ejemplo, harinas de rocas naturales como caolines, arcillas, talco, mármol, creta, cuarzo, bentonita, esmectita, atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas, o sustancias inorgánicas sintéticas, tal como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos, o sales de Mg de ácidos grasos o mezclas de los mismos. Con respecto a las mezclas de biocidas, pueden estar contenidos éstos a este respecto en cada caso del 0,01 al 15 % en peso, preferentemente del 0,05 al 8 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,1 al 5 % en peso de agentes de fluidez y/o agentes antiadherentes.
- 30 • Los conservantes de envases son, por ejemplo, biocidas, bactericidas y fungicidas. Con respecto a las mezclas de biocidas, pueden estar contenidos éstos a este respecto, por ejemplo, en cada caso del 0,01 al 2 % en peso, preferentemente del 0,05 hasta menos del 1 % en peso de conservantes de envases.
- 35 El contenido total de coadyuvantes, en particular de los mencionados anteriormente, con respecto a las mezclas de biocidas asciende preferentemente a del 0,001 al 20 % en peso, preferentemente a del 0,1 al 15 % en peso y de manera especialmente preferente del 0,1 al 10 % en peso.
- 40 La mezcla de biocidas de acuerdo con la invención puede encontrarse en diversas formas, por ejemplo como formulaciones sólidas, tal como por ejemplo mezclas de polvos o como granulados, preferentemente granulados dispersables en agua, que, además de los principios activos de los componentes a) y b), también pueden contener aún coadyuvantes sólidos como los agentes de fluidez y/o agentes antiadherentes mencionados anteriormente, tal como por ejemplo harina de roca natural como caolín, arcilla, talco, mármol, creta, cuarzo, bentonita, esmectita,
- 45 atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas o sustancias inorgánicas sintéticas, tal como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos o mezclas de los mismos.
- Las formulaciones sólidas pueden obtenerse de manera conocida en sí, por ejemplo, mediante mezclado íntimo de los componentes a) y b) en la relación en peso indicada con los coadyuvantes preferentemente sólidos y preferentemente mediante trituración conjunta a continuación. Además, las formulaciones sólidas pueden obtenerse mediante secado, por ejemplo mediante secado por pulverización, de una formulación líquida.
- 50 Las formulaciones sólidas preferidas contienen, por ejemplo, del 10 al 100 % en peso de los componentes a) y b) en la relación en peso indicada, preferentemente del 15 al 98 % en peso.
- 55 La mezcla de biocidas de acuerdo con la invención también puede encontrarse como formulación líquida, por ejemplo como suspensiones, dispersiones, geles o pastas.
- 60 Las formulaciones líquidas preferidas son dispersiones acuosas. Las formulaciones líquidas, en particular acuosas, de la mezcla de biocidas de acuerdo con la invención contienen en general del 2 al 95 % en peso, preferentemente del 5 al 75 % en peso, de manera especialmente preferente del 5 al 50 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 5 al 35 % en peso de los componentes a) y b). Además contienen éstas preferentemente coadyuvantes adicionales, en particular los mencionados anteriormente en una cantidad del 0,001 al 20 % en peso, preferentemente del 0,1 al 15 % en peso y de manera especialmente preferente del 0,1 al 10 % en peso y como resto preferentemente
- 65 agua.

Las mezclas de biocidas de acuerdo con la invención líquidas preferidas están caracterizadas por que contienen

- en total del 2 al 95 % en peso, preferentemente del 5 al 75 % en peso, en particular del 5 al 50 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 5 al 35 % en peso de los componentes a) y b),
- del 0,001 al 20 % en peso, preferentemente del 0,1 al 15 % en peso y de manera especialmente preferente del 0,1 al 10 % en peso al menos de un coadyuvante, preferentemente uno o varios de los coadyuvantes mencionados anteriormente y
- como resto agua.

Las mezclas de biocidas de acuerdo con la invención en forma de su formulación líquida contienen preferentemente al menos el 90 % en volumen de todas las partículas sólidas en un tamaño de partícula inferior a 150 μm , preferentemente inferior a 100 μm , de manera especialmente preferente inferior a 50 μm y de manera muy especialmente preferente inferior a 20 μm .

Procedimiento

La invención también se refiere a un procedimiento para preparar la mezcla de biocidas de acuerdo con la invención, que está caracterizado por que

- i) los biocidas de los componentes a) y b) se mezclan preferentemente en agua
- ii) dado el caso se añaden uno o varios coadyuvantes que van a usarse conjuntamente
- iii) se homogeneizan, dado el caso se trituran, preferentemente mediante fuerzas de cizallamiento, en particular hasta que al menos el 90 % en volumen de las partículas sólidas se encuentren en un tamaño de partícula inferior a 150 μm , preferentemente inferior a 100 μm , de manera especialmente preferente inferior a 50 μm y de manera muy especialmente preferente inferior 20 μm
- iv) y dado el caso se añaden uno o varios coadyuvantes adicionales que van a usarse conjuntamente, en particular espesantes y/o conservantes de envases y
- v) la dispersión obtenida dado el caso se seca.

En un modo de procedimiento preferido se dispone un líquido, preferentemente el medio de dispersión agua y se añaden los componentes a) y b) y un agente dispersante así como dado el caso coadyuvantes adicionales como agentes humectantes, antiespumantes y/o conservantes de envases. A continuación se homogeneiza esta mezcla preferentemente con un agitador de alta velocidad. Como tales, son adecuados por ejemplo dispersores o sistemas de rotor-estator tales como Ultraturrax, Dispermix, Dispermat, dispersores de alta presión, unidades de boquillas de flujo axial o sistemas similares conocidos por los expertos en la técnica.

A continuación, la dispersión obtenida se trata preferentemente con un molino, en particular un molino de bolas o de cestas, de modo que preferentemente al menos el 90 % en volumen de las partículas sólidas se encuentren en un tamaño de partícula inferior a 150 μm , preferentemente inferior a 100 μm , de manera especialmente preferente inferior a 50 μm y de manera muy especialmente preferente inferior 20 μm . Preferentemente se añade un espesante antes, durante o después de la molienda para ajustar la viscosidad deseada.

En el caso de que los sólidos utilizados ya tengan un tamaño de partícula correspondiente, también puede prescindirse de la molienda.

En una forma de realización preferida, las etapas i) a iv) del procedimiento de acuerdo con la invención se realizan a una temperatura en el intervalo de 5 a 40 °C, en particular de 10 a 30 °C, de manera especialmente preferida a una temperatura inferior a 30 °C.

Las formulaciones líquidas, tal como en particular las dispersiones acuosas, pueden producirse de manera en sí conocida, por ejemplo debido a ello triturando de manera conjunta los componentes a) y b) y los coadyuvantes adicionales, que deban estar contenidos en la formulación líquida, o mezclando íntimamente entre sí los componentes a) y b) y las sustancias adicionales que deban estar contenidas en la formulación líquida por medio de un dispersor o agitador.

Agente de recubrimiento

La invención también se refiere a agentes de recubrimiento que contienen

- la mezcla de biocidas de acuerdo con la invención o

- los componentes a) y b) de la mezcla de biocidas de acuerdo con la invención, en donde la relación en peso de los componentes a) con respecto a b) asciende a de 6:1 - 1:6, preferentemente a de 1,8:1 - 1:6, en particular a de 1,5:1 - 1:6
 - al menos un aglutinante,
- 5 • dado el caso pigmentos y/o colores y
- agua.

El agente de recubrimiento de acuerdo con la invención contiene preferentemente

- 10 • del 0,1 al 5 % en peso, en particular del 0,3 al 3 % en peso, preferentemente del 0,3 al 2 % en peso de la mezcla de biocidas de acuerdo con la invención o
- del 0,02 - 5,0 % en peso, preferentemente del 0,1 - 1,5 % en peso, en particular preferentemente del 0,2 - 0,8 % en peso de los componentes a) y b) de la mezcla de biocidas de acuerdo con la invención, en donde la relación en peso de los componentes a) con respecto a b) asciende a de 6:1 - 1:6, preferentemente a de 1,8:1 - 1:6, en particular a de 1,5:1 - 1:6.
- 15

La proporción de aglutinante en el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención asciende preferentemente a del 5 al 80 % en peso, en particular a del 10 al 60 % en peso.

- 20 Como aglutinante preferente se usa un aglutinante preferentemente formador de película, en particular un aglutinante a base de acrilato, alquídico, uretano, estireno, acetato de vinilo así como sistemas híbridos de éstos. La cantidad de aglutinante asciende preferentemente a del 10 al 60 % en peso, con respecto al agente de recubrimiento.

- 25 Igualmente de manera preferente, el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención puede contener disolventes y/o dispersantes, dado el caso materiales de relleno, dado el caso agentes humectantes así como dado el caso otros aditivos tal como por ejemplo antiespumantes.

- 30 Igualmente, el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención puede contener además disolventes como por ejemplo glicoles y glicoléteres, conservantes de envases así como opcionalmente otros aditivos, tal como por ejemplo antiespumantes, espesantes, agentes humectantes, agentes de antisedimentación y dispersantes. Como tales coadyuvantes se tienen en cuenta por ejemplo los mencionados anteriormente.

Procedimiento no terapéutico para inhibir o controlar el crecimiento de mohos

- 35 La invención también se refiere a un procedimiento no terapéutico para inhibir o controlar el crecimiento de mohos que se encuentran sobre o en recubrimientos de superficie, caracterizado por que el recubrimiento se forma aplicando un agente de recubrimiento sobre una superficie y el agente de recubrimiento es el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención o contiene la mezcla de biocidas de acuerdo con la invención.

- 40 Como **mohos**, frente a los que el procedimiento de acuerdo con la invención protege de manera especialmente eficaz, pueden mencionarse preferentemente los ascomicetos y deuteromicetos, en particular *Aspergillus niger*, *Aspergillus versicolor*, *Cladosporium cladosporides*, *Stachybotrys chartarum* y *Trichoderma virens*.

- 45 Los recubrimientos a proteger con el procedimiento de acuerdo con la invención se obtienen preferentemente aplicando y secando los agentes de recubrimiento sobre una superficie, preferentemente como película sólida cerrada, que se adhiere a la superficie.

Ejemplos:

- 50 **Ejemplo 1: Preparación de dispersiones de azoxistrobina/IPBC:**

Las dispersiones se prepararon de manera conocida por el experto en la técnica.

Preparación de una dispersión de azoxistrobina/IPBC en el ejemplo de una mezcla 1:1:

- 55 Se disponen 327,6 g de agua. Se añaden sucesivamente 5 g de un emulsionante a base de copolímero de bloque de OE/OP (Pluronic® F127 Prill, BASF), 7,5 g de un coloide protector a base de polivinilpirrolidona (Sokalan® VA 64, BASF) y 5 g de un dispersante a base de poliácrlato (Dispex® AA4144, BASF) y se homogeneizan.

- 60 Bajo fuerzas de cizallamiento elevadas (dispersador) se añaden sucesivamente 75 g de azoxistrobina y 75 g de IPBC y se homogeneizan. Durante la homogeneización, se añaden 1,63 g de un antiespumante a base de silicona (Xiameter Antifoam 1530).

- 65 La dispersión obtenida se muele finamente con ayuda de un molino de perlas (DynoMill Multilab) hasta alcanzar un tamaño de partícula (d90) inferior a 20 µm.

A continuación se añade un 0,2 % de un conservante de envases (Preventol BIT 20D, dispersión acuosa al 20 %) y se espesa con un 0,45 % de goma xantana. Se obtuvo una mezcla de biocidas con un contenido de los principios activos azoxistrobina e IPBC de en cada caso el 15 % en peso.

- 5 Todas las otras mezclas con diferentes relaciones de mezcla se prepararon igualmente según estas instrucciones.

Ejemplo 2: Actividad comparativa contra mohos

- 10 Se compararon las mezclas de kresoxim-metilo del documento JP-A-2003073211 directamente con las mezclas AZO/IPBC correspondientes de acuerdo con la invención en cuanto a su actividad contra mohos (véase la Tabla 1).

- 15 Para ello, se extrajeron trozos de micelio de una colonia del moho correspondiente y se incubaron en agar nutritivo que contenía extracto de malta a 26 °C. En este sentido, se comparó el crecimiento de las hifas con y sin principio activo. La concentración mínima inhibidora (CMI) fue la concentración que suprime completamente el crecimiento de las hifas radiales.

Tabla 1:

		CMI (ppm)		
		Cladosporium cladosporios	Stachybotrys chartarum	Trichoderma virens
AZO : IPBC	1: 1	2	1	2
AZO : IPBC	1: 4	2	1	1
Kresoxim-metilo : IPBC	1: 1	5	5	5
Kresoxim-metilo : IPBC	1: 4	5	5	5

- 20 De la comparación de acuerdo con la Tabla 1 es evidente la actividad claramente elevada de la mezcla de biocidas de acuerdo con la invención en comparación con la mezcla de kresoxim-metilo/IPBC del documento JP-A-2003073211.

Ejemplo 3: Pruebas de sinergia

- 25 Se extrajeron trozos de micelio de una colonia del moho correspondiente y se incubaron en agar nutritivo que contenía extracto de malta a 26 °C. En este sentido, se comparó el crecimiento de las hifas con y sin principio activo. La concentración mínima inhibidora (CMI) fue la concentración que suprime completamente el crecimiento de las hifas radiales.
- 30 Según el método descrito por Kull y col. (F.C. Kull, P.C. Eismann, H.D. Sylvestrowicz, R.L. Mayer, Applied Microbiology 1961, 9, 538-541) se determinó la sinergia. A este respecto, se aplican las siguientes relaciones:

$$\frac{Q_A}{Q_a} + \frac{Q_B}{Q_b} = SI$$

- 35 SI = 1 significa aditividad

SI > 1 significa antagonismo

SI < 1 significa sinergia

- 40 Q_a = concentración de sustancia A, que representa la CMI

Q_b = concentración de sustancia B, que representa la CMI

- 45 Q_A = concentración de sustancia A en la concentración de A/B, que previene el crecimiento microbiano

Q_B = concentración de sustancia B en la concentración de A/B, que previene el crecimiento microbiano

3.1 Combinaciones de AZO e IPBC contra los mohos Aspergillus niger y Aspergillus versicolor

50

Tabla 2:

		CMI (ppm)		SI	
		Aspergillus niger	Aspergillus versicolor	Aspergillus niger	Aspergillus versicolor
AZO		5000	100		
AZO : IPBC	6: 1	5	1	0,70	0,15
AZO : IPBC	3: 1	2	1	0,50	0,26
AZO : IPBC	2: 1	2	1	0,66	0,34
AZO : IPBC	1: 1	1	1	0,50	0,51
AZO : IPBC	1: 2	1	1	0,67	0,67
AZO : IPBC	1 : 3	1	1	0,75	0,75
AZO : IPBC	1: 6	1	1	0,86	0,86
IPBC		1	1		

De la serie de ensayos de acuerdo con la Tabla 2 es evidente la sinergia de la mezcla de biocidas de acuerdo con la invención en comparación con los principios activos individuales con distintos mohos.

5

3.2 Combinaciones de AZO e IPBC contra el moho Trichoderma virens

Tabla 3:

	CMI contra Trichoderma virens (ppm)	SI
AZO	1000	
AZO: IPBC 2 : 1	5	0,83
AZO: IPBC 1 : 1	2	0,50
AZO: IPBC 1 : 2	1,5	0,50
AZO: IPBC 1 : 3	1	0,38
AZO : IPBC 1:6	1	0,43
IPBC	2	

10 De la serie de ensayos de acuerdo con la Tabla 3 es evidente la sinergia de la mezcla de biocidas de acuerdo con la invención en comparación con los principios activos individuales con distintos mohos.

3.3 Combinaciones de AZO e IPBC contra el moho Cladosporium cladosporides

15

Tabla 4:

	CMI contra Cladosporium cladosporides (ppm)	SI
AZO	5	
AZO: IPBC 1 : 1	2	0,70
AZO: IPBC 1 : 2	2	0,80
AZO: IPBC 1 : 3	2	0,85
AZO: IPBC 1:6	2	0,92
IPBC	2	

De la serie de ensayos de acuerdo con la Tabla 4 es evidente la sinergia de la mezcla de biocidas de acuerdo con la invención en comparación con los principios activos individuales con distintos mohos.

5 3.4 Combinaciones de AZO e IPBC contra el moho *Stachybotrys chartarum*

Tabla 5:

	CMI contra <i>Stachybotrys chartarum</i> (ppm)	SI
AZO	100	
AZO: IPBC 6 : 1	10	0,37
AZO: IPBC 3 : 1	5	0,29
AZO: IPBC 2 : 1	10	0,73
AZO: IPBC 1 : 1	1	0,11
AZO: IPBC 1 : 2	1	0,14
AZO: IPBC 1 : 3	1	0,15
AZO: IPBC 1: 6	1	0,17
IPBC	5	

De la serie de ensayos de acuerdo con la Tabla 5 es evidente la sinergia de la mezcla de biocidas de acuerdo con la invención en comparación con los principios activos individuales con distintos mohos.

Ejemplo 4: Protección contra mohos de una pintura de acrilato

Una pintura de acrilato blanca al agua de la siguiente composición (véase la Tabla 6):

Tabla 6:

Constituyente	%
H ₂ O dest.	16,00
Propilenglicol (disolvente)	1,00
Foamex 845 (antiespumante)	0,60
AMP 90 (agente humectante)	0,30
Preventol BM 5 (conservante de envases)	0,30
Edaplan 480 (agente humectante y dispersante)	0,70
Byk D 420 (agente de antisedimentación)	0,50
Tronox R-KB-6 (dióxido de titanio; pigmento)	20,00
Alberdingk AC 2736 VP (aglutinante de acrilato)	57,00
Texanol (disolvente)	1,00
Byk 346 (agente humectante del subsuelo)	0,50
Acrysol RM 2020 E (espesante)	1,60
Acrysol RM 825 (espesante)	0,50
100,00	

se equipó con la combinación del 0,67 % de la mezcla de biocidas de acuerdo con la invención con respecto a la pintura del ejemplo 1 (corresponde al 0,1 % de AZO y al 0,1 % de IPBC con respecto a la pintura) y se sometió a prueba en comparación con la correspondiente pintura no equipada según el método de prueba según la Norma Británica BS 3900-Parte G 6 (Test for Paints - Assessment of resistance to fungal growth).

A este respecto se esparcieron las pinturas sobre madera de pino y luego las maderas de prueba pintadas se acondicionaron durante 7 días a 23 °C. Después de una posterior exposición a la intemperie artificial (aparato de exposición a la intemperie QUV de la empresa Q-Panel Lab Products), las maderas de prueba se incubaron con una mezcla de mohos y se incubaron en una cámara húmeda durante 12 semanas. Se usaron los siguientes mohos:

- 5 *Aspergillus versicolor*
- Aureobasidium pullulans*
- 10 *Cladosporium cladosporides*
- Penicillium purpurogenum*
- Chaetomium globosum*
- 15 *Alternaria alternata*
- Phoma herbarum*
- 20 *Ulocladium atrum*
- Stachybotrys chartarum*

Resultado de la prueba tras 12 semanas:

- 25 Todas las probetas de pintura que no se equiparon de manera fungicida mostraron un nivel muy alto de infestación de mohos (más del 70 % de la superficie total de la pintura estaba infestada).
- 30 Las probetas que se pintaron con pintura acrílica equipada con la mezcla de biocidas de acuerdo con la invención (AZO/IPBC 1:1), estaban completamente libres de moho o sólo mostraban muy pequeñas trazas de moho (menos del 0,5 % de la superficie pintada total estaba infestada).

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de biocidas que contiene los biocidas

- 5 a) azoxistrobina ((E)-2-{2-[6-(2-cianofenoxi)pirimidin-4-iloxi]fenil}-3-metoxiacrilato de metilo) y
b) IPBC (N-butilcarbamato de 3-yodopropinilo),

en donde la relación en peso de los componentes a) con respecto a b) asciende a de 6:1 - 1:6, preferentemente a de 1,8:1 - 1:6, en particular a de 1,5:1 - 1:6.

10 2. Mezcla de biocidas de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene los dos componentes a) y b) en total en más del 90 % en peso, en particular en más del 95 % en peso y de manera especialmente preferente en más del 99 % en peso, con respecto a la suma de todos los biocidas.

15 3. Mezcla de biocidas de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizada por que** se encuentra como formulación líquida, en particular acuosa, que contiene en total del 2 al 95 % en peso, preferentemente del 5 al 75 % en peso, de manera especialmente preferente del 5 al 50 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 5 al 35 % en peso de los componentes a) y b).

20 4. Mezcla de biocidas de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada por que** contiene coadyuvantes, en particular sustancias tensioactivas, antiespumantes, agentes humectantes, emulsionantes, agentes dispersantes, estabilizadores, adhesivos, coloides protectores, agentes esparcidores, sustancias aromáticas, sustancias colorantes, sustancias tampón, sistemas tampón, reguladores del valor de pH, agentes espesantes, agentes de eliminación de polvo, agentes de fluidez, agentes antiadherentes, conservantes de envases o mezclas de los mismos.

25 5. Mezclas de biocidas de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas por que** contienen

- 30 - en total del 2 al 95 % en peso, preferentemente del 5 al 75 % en peso, en particular de los componentes a) y b),
- del 0,001 al 20 % en peso, preferentemente del 0,1 al 15 % en peso y de manera especialmente preferente del 0,1 al 10 % en peso, al menos de un coadyuvante y
- como resto agua.

35 6. Mezclas de biocidas de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizadas por que** contienen

- en total del 5 al 50 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 5 al 35 % en peso de los componentes a) y b),
- del 0,001 al 20 % en peso, preferentemente del 0,1 al 15 % en peso y de manera especialmente preferente del 0,1 al 10 % en peso, al menos de un coadyuvante y
40 - como resto agua.

7. Procedimiento para preparar la mezcla de biocidas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que**

- 45 i) los biocidas de los componentes a) y b) se mezclan preferentemente en agua.

8. Agente de recubrimiento que contiene:

- 50 - mezcla de biocidas de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 6 o
- los componentes a) y b) de la mezcla de biocidas de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la relación en peso de los componentes a) con respecto a b) asciende a de 6:1 - 1:6, preferentemente a de 1,8:1 - 1:6, en particular a de 1,5:1 - 1:6 y
- al menos un aglutinante,
- dado el caso pigmentos y/o colores y
55 - agua.

9. Agente de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 8, que contiene

- 60 - del 0,1 al 5 % en peso, en particular del 0,3 al 3 % en peso, preferentemente del 0,3 al 2 % en peso de una mezcla de biocidas de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 6 o,
- del 0,02 - 5,0 % en peso, preferentemente del 0,1 - 1,5 % en peso, en particular preferentemente del 0,2 - 0,8 % en peso, de los componentes a) y b)

- 65 a) azoxistrobina ((E)-2-{2-[6-(2-cianofenoxi)pirimidin-4-iloxi]fenil}-3-metoxiacrilato de metilo) y
b) IPBC (N-butilcarbamato de 3-yodopropargilo),

en donde la relación en peso de los componentes a) con respecto a b) asciende a de 6:1 - 1:6, preferentemente a

de 1,8:1 - 1:6, en particular a de 1,5:1 - 1:6.

- 5 10. Procedimiento no terapéutico para inhibir o controlar el crecimiento de mohos sobre o en recubrimientos de superficie, **caracterizado por que** el recubrimiento se forma aplicando un agente de recubrimiento sobre una superficie y el agente de recubrimiento es un agente de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 8 o 9 o contiene una mezcla de biocidas de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 6.