



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 343 472**

(51) Int. Cl.:

A01N 43/80 (2006.01)

A01N 33/12 (2006.01)

A01N 47/44 (2006.01)

A01N 59/02 (2006.01)

C09D 5/14 (2006.01)

A01P 3/00 (2006.01)

A01P 13/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **06120692 .6**

(96) Fecha de presentación : **14.09.2006**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1769680**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **04.04.2007**

(54) Título: **Preparación para el acabado fungicida y algicida de las composiciones de revestimiento alcalinas.**

(30) Prioridad: **21.09.2005 DE 10 2005 045 129**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.08.2010

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.08.2010

(73) Titular/es: **Air Liquide Santé (International)**
10 rue Cognacq-Jay
75341 Paris Cédex 07, FR

(72) Inventor/es: **Beilfuss, Wolfgang;**
Kolditz, Petra;
Weber, Klaus y
Gradtke, Ralf

(74) Agente: **Justo Bailey, Mario de**

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

Preparación para el acabado fungicida y algicida de las composiciones de revestimiento alcalinas.

- 5 La invención se relaciona con un conservante que inhibe el crecimiento de hongos, algas y bacterias sobre, o en las composiciones de revestimiento alcalinas. La invención se relaciona además con un proceso para la preparación del conservante, su uso en una composición de revestimiento, y la composición conservada.

10 Los conservantes de película protegen las composiciones de revestimiento como las pinturas, los colores, los enlucidos, los barnices, los plásticos, las fibras, las cargas y los selladores, del ataque microbiano y de la descomposición. Para el acabado de estas composiciones para el sector exterior e interior, se emplean una serie de sustancias activas microbicidas (bactericidas, fungicidas y algicidas) que en general ofrecen una buena protección cuando se emplean en superficies neutras o débilmente alcalinas. Los ejemplos de biocidas conocidos en este campo de aplicación son los fungicidas como el 2-metoxycarbonilaminobencimidazol (carbendazim), 2-mercaptopiridina N-óxido (en particular, la sal de zinc: zinc pirition) y butilcarbamato de yodopropinilo (IPBC) o algicidas tales como 1,1-dimetil-3-(3,4-diclorofenil) urea (diurón), metiltio-4-t-butilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina (Irgarol 1051, Mott) y N²-terc-butil-N⁴-etil-6-metiltio-1,3,5-triazina-2,4-diamina (terbutrina). Estos microbicidas conocidos se describen, entre otros, en el Offenlegungsschriften DE 42 42 389 A1 y DE 197 05 085 A1.

20 Los microbicidas empleados en las composiciones de revestimiento deben ser activos contra los hongos (por ejemplo, *Aspergillus niger*, *Penicillium funiculosum*) - incluidas las especies de *Alternaria* - y las algas. En la práctica, se ha demostrado que es ventajoso usar mezclas de sustancias activas que cubran un amplio espectro de actividad. Para cerrar la brecha de la *Alternaria*, los conservantes de película también emplean isotiazolon-3-onas (isotiazolonas), por ejemplo N-octilisotiazolona, que se puede obtener en forma de una solución de aproximadamente 45% de fortaleza en 1,2-propilenglicol con el nombre Kathon 893.

30 Existen, además, productos conocidos con la combinación de la sustancia activa terbutrina + Kathon 893. Sin embargo, estos productos contienen grandes cantidades de disolvente o emulsionante, que no responden a la demanda del mercado para los productos que son bajos en, o libres de, disolventes (COV). Además, la estabilidad de este producto no es satisfactoria. Así, los estudios realizados por el solicitante han demostrado que las dispersiones acuosas que comprenden Kathon 893 y terbutrina no son lo suficientemente estables al almacenamiento. Por ejemplo, ya que la combinación de terbutrina y Kathon 893 (o la variante Kathon 893 T libre de solvente) inicialmente se puede convertir en una dispersión acuosa, blanquecina, homogénea, tal dispersión acuosa no es lo suficientemente estable. Después de un cierto período de tiempo (es decir, después de aproximadamente 6 meses a temperatura ambiente), la consistencia cambia, y se forma una dispersión granulosa, no homogénea. Una dispersión no homogénea, sin embargo, tiende a formar sedimentos y dar lugar a una distribución desigual de la sustancia activa en el recipiente. Este producto no se puede usar en colores, enlucidos y otros revestimientos ya que la consistencia del producto final es adversamente afectada y se corre el riesgo de una dosificación inadecuada.

40 DE 101 44 187 A1 se relaciona con un conservante, en particular para revestimientos alcalinos, que comprende uno o más compuestos de amonio cuaternario y uno o más agentes alcalinizantes específicos. DE 102 37 264 A1 revela una dispersión acuosa con actividad fungicida y algicida que comprende triazina algicida, isotiazolona fungicida y, como estabilizador de dispersión, por ejemplo, sal de sulfito. Si bien estas composiciones tienen una actividad microbicida de buena a suficientemente buena en las composiciones de revestimiento, su capacidad para ser incorporadas en los materiales de revestimiento y el hecho de que afectan de manera adversa la capacidad de procesamiento, por ejemplo, de los enlucidos, es desventajosa. Por otra parte, estas composiciones a veces conducen a un aumento no deseado de la viscosidad de las composiciones de revestimiento conservadas.

50 En presencia de materiales de construcción ferrosos, el zinc pirition, además, se decolora fácilmente y, como resultado de la hidrólisis, se hace soluble en sustratos altamente alcalinos, y por lo tanto se lixivia fácilmente. Las composiciones que contienen butilcarbamato de yodopropinil se decoloran fácilmente, en particular cuando están expuestas a los rayos UV, no son resistentes a los álcalis y no son suficientemente resistentes a la lixiviación. Mayores concentraciones de cloruro de benzalconio y silicato de sodio benzalconio muestran un pronunciado aumento de la viscosidad en el enlucido conservado. En ciertas combinaciones con otros conservantes, se observa también la tinción gris de las composiciones de revestimiento microbianamente acabadas.

55 La presente invención se basa, por lo tanto, en el objeto de proporcionar un conservante con una buena actividad bactericida, fungicida y algicida para su uso en las composiciones de revestimiento.

60 El conservante debe ser

- microbianamente activo contra hongos y algas, incluyendo las especies de *Alternaria*,
- resistente a la lixiviación, incluso bajo condiciones (altamente) alcalinas, es decir, también es adecuado para los enlucidos alcalinos, y capaz de ser usado en superficies alcalinas, en particular, en superficies altamente alcalinas,
- sin tendencia a desarrollar decoloraciones, en particular cuando están expuestos a los rayos UV,

ES 2 343 472 T3

- capaz de ser formulado como un concentrado líquido (por ejemplo, una dispersión) (es decir, debe ser capaz de ser bombeado, lo cual es necesario como resultado del uso de sistemas de medición automática),
- libre de espuma,
- tener un pH de no más de 10 en el recipiente,
- estable al almacenamiento a bajas y altas temperaturas, incluidas las condiciones tropicales,
- compatible con los otros componentes de la composición de revestimiento (por ejemplo, pintura, enlucido),
- cuando se incorporen a un material de revestimiento, no dar lugar a un cambio apreciable en la viscosidad (porque debe garantizarse la buena aplicación del enlucido) y
- no ser un riesgo ambiental en la composición de revestimiento, es decir, el comportamiento de la composición de revestimiento en las aguas residuales no debe ser más desventajoso que el riego del agua clase 2.

Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que los problemas del arte anterior se pueden resolver con un conservante que comprende

- a) 1 a 30% en peso de al menos una isotiazolona,
- b) 2 a 60% en peso de al menos un compuesto de amonio cuaternario y
- c) 0,5 a 15% en peso de al menos un estabilizador seleccionado del grupo de las sales de sulfito, sales de hidrógeno sulfito, compuestos de liberación de sulfito y compuestos de liberación de hidrógeno sulfito,

se descarta la presencia de triazina algicida en el conservante. La invención se basa entre otras cosas, en el hecho de que se ha encontrado, sorprendentemente, que la actividad algicida del conservante de acuerdo con la invención es buena, incluso en ausencia de una triazina algicida.

a) *Isotiazolona*

Las isotiazolonas, que son empleadas de acuerdo con la invención son las isotiazolin-3-onas y se seleccionan de entre la N-octilisotiazolona, la N-metilisotiazolona, la 4,5-dicloro-N-octilisotiazolona, la benzoisotiazolona y la N-butilbenzoisotiazolona. La Kathon 893 es especialmente preferida.

b) *Compuestos de amonio cuaternario*

El conservante de acuerdo con la invención comprende al menos un compuesto de amonio cuaternario. Un compuesto de amonio cuaternario puede ser, por ejemplo, una betaína o un compuesto zwitteriónico. De preferencia en este contexto son los compuestos de amonio cuaternario que existen en solución acuosa, de tal forma que son parcial o totalmente disociados en aniones(s) y cationes(s) (sales de amonio cuaternario).

Las sales de amonio cuaternario preferidas se describen mediante las fórmulas $[R^1R^2R^3R^4N]^+[X]^-$ y $[N-R^5\text{-piridinio}]^+[X]^-$, donde R^1 a R^5 pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan de entre C_1 - a C_{30} -alquilo, -alquenilo y -arilo y grupos mixtos que pueden contener uno o más átomos seleccionados entre O, S, N y P, siendo también posible que uno o más de R^1 a R^4 sean H, con la condición de que al menos uno de los grupos de R^1 a R^4 es otro distinto de H. X es un anión (de un ácido inorgánico u orgánico). En este contexto, tanto los aniones como los cationes de la sal de amonio cuaternario pueden ser iones polivalentes, lo que resulta en una estequiometría de $[A^{(n+1)}]_m[K^{(m+1)}]_n$.

De preferencia, los cationes de amonio cuaternario que se emplean de acuerdo con la invención son $[R^1N(CH_3)_3]^+[X]^-$, $[R^1NH_3]^+[X]^-$, $[R^1(arylCH_2)NH_2]^+[X]^-$, $[R^1(arylCH_2)N(CH_3)_2]^+[X]^-$, $[R^1R^2N(CH_3)_2]^+[X]^-$ y $[N-R^5\text{-piridinio}]^+[X]^-$, donde R^1 , R^2 y R^5 independientemente uno de otro se seleccionan entre C_1 - a C_{30} -alquilo, C_6 a C_{12} -arilo y $-(CH_2-CHR^6O)_n-R^7$, donde n es un número del 1 al 20 y R^6 y R^7 , que pueden ser idénticos o diferentes, son H y/o C_1 a C_4 -alquilo, y arilo denota un grupo arilo que está opcionalmente sustituido.

Los ejemplos de cationes de las sales de amonio cuaternario que se emplean de acuerdo con la invención corresponden a la fórmula $[R^1N(CH_3)_3]^+$, donde R^1 es un grupo C_6 - a C_{20} -alquilo, -hidroxialquilo o polioxialquilo o un radical aromático opcionalmente sustituido con 6 a 12 átomos de carbono. Otros cationes preferidos de las sales de amonio cuaternario de acuerdo con la invención son C_8 - a C_{18} -alquilbencilamonio, benzalconio, didecil y dioctildimetilamonio, didecilmetil-poli(oxietil)amonio, cetilpiridinio, cetil-trimetilamonio y bencil-graso-alquil-bis(hidroxietil)amonio y mezclas de estos, el conservante especialmente preferido comprende las mezclas de dos, tres y cuatro de estos cationes preferidos, tales como las mezclas de sales de benzalconio con sales de dialquildimetilamonio. En este contexto, el catión puede existir como un polímero, como es el caso, por ejemplo, del polihexametileno biguanida (Vantocil IB).

ES 2 343 472 T3

Los ejemplos de aniones y clases de aniones de las sales de amonio cuaternario empleadas de acuerdo con la invención son el hidróxido, sulfato, sulfato de hidrógeno, metosulfato, etosulfato, sulfato de laurilo, sulfato de lauril éter, sulfato de celulosa, sulfamato, haluros (fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), nitrito, nitrato, ortosilicato (por ejemplo, ortosilicato de sodio, ortosilicato de potasio, ortosilicato de magnesio y ortosilicato de aluminio), disilicato, metasilicato, silicato en capas como la hectorita, bentonita, montmorillonita, esmectita, carbonato, hidrogenocarbonato, fosfato, fosfato de alquilo, metafosfato, polifosfato, fosfonato, tiocianato (rodanida), zincato, aluminato, alumosilicato (por ejemplo, zeolita), ésteres tiosulfúricos (por ejemplo, las sales Bunte de DE-A-41 22 962 y DE-A-3 307 733), sal del ácido carboxílico como benzoato, lactato, acetato, propionato, citrato, succinato, glutarato, adipato, toluenosulfonato (tosilato), salicilato, compuesto mercapto como el 2-mercaptobenzotiazol, 2-mercaptopiridina N-óxido, ditiocarbamato, aniones de ácidos grasos como estearato, laureato, 2-etilhexanoato, sacarinato, sulfonato como alquilbencenosulfonato, alquilosulfonato y fenolato como fenilfenolato. Por otra parte, los aniones que se pueden usar son también los tensioactivos aniónicos conocidos los que son capaces de formar sales neutras con los cationes de las sales de amonio cuaternario (complejos tensioactivo quat-anión). El anión especialmente preferido es el cloruro. En el contexto de la invención, la definición de isotiazolonas también incluye la combinación de isotiazolina-3-ona y sulfitos en solución que forma las llamadas sales de Bunte, que son derivados del ácido tiosulfúrico. Estas sales de Bunte son aductos de isotiazolina-3-ona en equilibrio con la combinación de partida de isotiazolina-3-ona y los sulfitos. Por ejemplo, en una solución preparada mediante la combinación de isotiazolina-3-ona y sulfito, la isotiazolina-3-ona se encuentra cuantitativamente mediante el uso de técnicas analíticas como la HPLC.

Los ejemplos de las sales de amonio cuaternario especialmente preferidas son las sales de benzalconio, por ejemplo, cloruro de benzalconio, tiocianato de benzalconio, silicato de benzalconio, sales de didecildimetilamonio y sales de polihexametileno biguanida. Se prefiere especialmente el uso de una solución acuosa de cloruro de benzalconio de fortaleza 50%.

25 c) Estabilizador

Los estabilizadores de acuerdo con la invención se seleccionan del grupo formado por las sales de sulfito, sales de hidrógeno sulfito, compuestos de liberación de sulfito y compuestos de liberación de hidrógeno sulfito. Los ejemplos son los bisulfitos de metales alcalinos (por ejemplo, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$), hidrógeno sulfitos de metales alcalinos u otras sales de metal o complejos de sales de metal de estos sulfitos, además, sustancias que liberan sulfito en solución, como bisulfitos de compuestos orgánicos de carbonilo (por ejemplo bisulfitos aldehídos). Se prefiere especialmente el uso de bisulfito de sodio.

Las cantidades y proporciones de mezcla usadas y preferidas de los componentes a) a c) son (en % en peso):

a)	1 - 30	2 - 25	5 - 20	8 - 18	10 - 14
b)	2 - 60	5 - 55	10 - 50	20 - 40	24 - 33
c)	0.5 - 15	1 - 12	2 - 10	3 - 8	4 - 7

En su caso, el conservante de acuerdo con la invención está presente en d) a base de alcohol y/o e) en forma de base acuosa y comprende adicionalmente (en % en peso):

d)	1 - 30	2 - 25	5 - 20	10 - 18	12 - 16
e)	3 - 80	6 - 70	10 - 60	20 - 55	30 - 50

En una realización preferida, el conservante está presente en las dos bases, la acuosa y/o la alcohólica y comprende

- a) 8 a 18% en peso, preferentemente 10 a 14% en peso, de isotiazolona,
 - b) 20 a 40% en peso, preferentemente 24 a 33% en peso del compuesto de amonio cuaternario y
 - c) 3 a 8% en peso, preferentemente 4 a 7% en peso, de estabilizador
- y

ES 2 343 472 T3

d) 10 a 18% en peso, preferentemente 12 a 16% en peso, de alcohol alifático y/o

e) 20 a 55% en peso, preferentemente 30 a 50% en peso, de agua.

5

En una realización preferida, el conservante de acuerdo con la invención está presente en forma de dispersión. Los aditivos adecuados son conocidos por el trabajador calificado. En particular, se comprobó sorprendentemente que las dispersiones acuosas que comprenden a) isotiazolona y b) compuesto de amonio cuaternario se pueden estabilizar en una dispersión por medio de los componentes c) antes mencionados. La mejora en la estabilidad se manifiesta en sí misma, entre otras cosas, por el hecho de que los conservantes siguen siendo homogéneos por más tiempo de lo que sería el caso sin la adición de los estabilizadores antes mencionados.

10

Además de los componentes a), b) y c) y, si fuera necesario, d) y/o e) uno o más aditivos funcionales se pueden añadir a los conservantes de acuerdo con la invención. Los ejemplos de aditivos adecuados son:

15

- cargas, por ejemplo, caolín, gel de sílice (por ejemplo Aerosil 200), carbonato de calcio, dióxido de titanio,
- disolventes, por ejemplo, alcoholes, glicoles, éteres de glicol, tales como trietilenglicol, propilenglicol, diglicol de butilo,
- humectantes,
- espesantes/modificadores de viscosidad, por ejemplo, hidroxietilcelulosa,
- agentes humectantes, por ejemplo, surfactantes no iónicos
- dispersantes, distribuidores de dispersión de pigmentos y
- agentes alcalinizantes, por ejemplo, silicato de sodio de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinos.

30

En este contexto, se prefieren los conservantes que están libres de zinc pirition y/o carbendazima.

35

Por otra parte, la invención se relaciona con un procedimiento para la preparación del conservante de acuerdo con la invención en el que

- se introduce inicialmente agua,
- se incorpora el estabilizador (por ejemplo, mediante agitación),
- se incorpora la isotiazolona (por ejemplo, mediante agitación),
- se incorpora el gel de sílice,
- se añade a la mezcla el compuesto de amonio cuaternario (por ejemplo en forma de una solución acuosa de cloruro de benzalconio con una fortaleza de 50%) y
- los componentes se agitan para dar una pasta blanca.

50

Por otra parte, el conservante de acuerdo con la invención también puede comprender otras sustancias activas, por ejemplo, yodopropinil butilcarbamato (IPBC), cobre pirition, tebuconazol, ipconazol, betoxazin, tiocianatos de metales alcalinos, sales de cobre, sales de zinc y/u óxidos de zinc.

55

La invención se relaciona además con el uso del conservante de acuerdo con la invención en o sobre los materiales industriales para el sector interior o exterior, en particular con el uso para el acabado microbicida de las pinturas, los colores, los enlucidos, los barnices, las masillas, los selladores, los plásticos, los materiales compuestos, la madera, el hormigón, la piedra, el papel, el cartón, el cuero, los textiles, las colas y los adhesivos.

60

Las dispersiones adecuadas como materiales de base para las composiciones de revestimiento se describen por ejemplo en DE-A-37 11 680 y EP-A-0 328 335 y en Karsten, Lackrohstoff-Tabellen [Tablas de materiales de base para barnices], Kurt Vinzenz Verlag 2000, en particular, en las páginas 364 dispersiones de homopolímero y copolímero de (poli(met)acrilato) y 451 (dispersiones a base de silicona) en la última publicación mencionada. Las pinturas y enlucidos preferidos que comprenden dispersiones de polímeros o dispersiones de resinas sintéticas son:

65

- enlucidos y pinturas de acrilato o completamente a base de acrilato con un contenido de polímero de no más de 50% en peso, preferentemente no más de 30% en peso y, especialmente preferido no más de 15% en peso,

- enlucidos y pinturas a base de copolímero acrílico/estireno con un contenido de polímero de no más de 50% en peso, preferentemente no más de 30% en peso y, especialmente preferido no más de 15% en peso,
- enlucidos y pinturas a base de silicona con un contenido de polímero de no más de 50% en peso, preferentemente no más de 30% en peso y especialmente preferido no más de 15% en peso,
- pinturas a base de silicato (por ejemplo, cemento) y enlucidos a base de silicato de sodio potasio, en su caso, junto con pequeñas cantidades (de preferencia no más de 10% en peso, especialmente preferido 5% en peso) de todas las dispersiones de acrilato o dispersiones de copolímero acrílico/estireno.

Aunque el conservante de acuerdo con la invención se emplea preferentemente en la preparación de una composición de revestimiento que comprende dispersiones de polímero o resina sintética, la presencia de tal dispersión no es imperativa, por lo que, en una modalidad alternativa, la composición de revestimiento que comprende el conservante de acuerdo con la invención está libre de dispersión de polímero o de resina sintética.

En una realización preferida, la composición a la que se le ha impartido una terminación microbicida (en particular, un fungicida) mediante el conservante, tiene un pH de al menos 9, más preferentemente de 10.0 a 13.5, en particular, 10.5 a 13, por ejemplo, 11 a 12.5 y 11.2 a 11.8.

Preferentemente, la composición se formula de tal manera que ésta comprende de 0.05 a 10% en peso, más preferentemente de 0.1 a 5% en peso y, en particular, de 0.2 a 2% en peso, por ejemplo de 0.3 a 1.0% en peso, del conservante, siendo preferida una concentración de uso de no más del 0.4% en peso.

En una realización preferida de la invención, una composición con un acabado de acuerdo con la invención con el conservante presente, está en forma de laca o una pintura para el sector interior o exterior. En tal caso, dicha composición comprende, además de la dispersión de resina sintética (como aglutinante orgánico) y el conservante de acuerdo con la invención, uno o más aglutinantes orgánicos diferentes, pigmentos, cargas y aditivos, el término “aditivos” abarca los espesantes, agentes humectantes, dispersantes, antiespumantes, activadores de adhesión, modificadores de superficie, tales como aditivos deslizantes o agentes matificantes, asistentes de flujo y adyuvantes formadores de película, desecantes, agentes contra el despellejado, estabilizadores de la luz, inhibidores de corrosión, retardadores de llama y conservantes de paquete. Los ejemplos de composiciones con un acabado de acuerdo con la invención con conservante y que están presentes en forma de una laca son (agrupados por tipo de aglutinante): todas las lacas de dispersión de acrilato, las lacas de dispersión de acrilato estireno, las lacas de dispersión de resinas alquídicas y las lacas de dispersión de poliuretano. Los ejemplos adecuados de composiciones con un acabado de acuerdo con la invención con el conservante y que están presentes en forma de una pintura son (agrupación por tipo de aglutinante): todas las pinturas de dispersión de acrilato, pinturas de dispersión de acrilato estireno, pinturas de dispersión de resina de silicona, pinturas de dispersión completamente de acrilato modificadas con resina de silicona, pinturas de silicato y pinturas de silicato modificadas con resina sintética.

En una realización adicional, un conservante de acuerdo con la invención se incorpora a un material que ya ha sido llevado a un pH alcalino, por ejemplo un enlucido acabado, en particular, un enlucido de silicato. Sin embargo, una composición que ha sido acabada de acuerdo con la invención también puede estar presente en forma de un compuesto que se usa en la preparación de un enlucido (base de enlucido).

En el contexto actual, el término “enlucido” comprende tanto los enlucidos húmedos, es decir, materiales de revestimiento en estado de procesamiento líquido, como los enlucidos de resina sintética, pero también los enlucidos secos, es decir, las preparaciones de enlucido secas pulverulentas que, mezcladas con agua, son llevadas a un estado líquido procesable, como baños de cal, enlucido de yeso o enlucido de cemento. Algunos ejemplos de componentes de composiciones que son acabadas de acuerdo con la invención con conservante y que están presentes en forma de un enlucido son cal, cemento, yeso, anhidrita, polímeros o copolímeros orgánicos como aglutinantes, aditivos, tales como arenas y aditivos que modifican las propiedades de los enlucidos, como arrastradores de aire, licuefactores, aditivos aceleradores, agentes retardadores, adyuvantes de sellado, agentes anticongelantes y aditivos de polímeros plastificantes (véase también Brasholz, Handbuch der Anstrich-Beschichtungstechnik [Manual de Técnicas de Revestimiento de Pintura], Bauverlag GmbH, 2da edición 1989; Römpf-Lexikon Lacke und Druckfarben [Diccionario de Römpf de Pinturas y Tintas], Georg Thieme Verlag 1998, la palabra clave “Putze” [enlucidos]). Los ejemplos de composiciones que tienen un acabado de acuerdo con la invención con conservante y que están presentes en forma de un enlucido son (agrupados por tipo de aglutinante) enlucidos inorgánicamente enlazados, como enlucido de silicato, lechada de cal, enlucido de yeso, enlucido de cemento y tipos modificados con resinas sintéticas de estas clases, y enlucidos inorgánicamente enlazados o enlucidos de resinas sintéticas, como el enlucido de dispersión completamente de acrilato, enlucido de dispersión de estireno acrilato, enlucido de dispersión de copolímero de acrilato, enlucido de dispersión de resina silicona, enlucido de dispersión completamente de acrilato modificado con resina silicona, enlucido de dispersión de acetato de polivinilo, enlucido de dispersión de copolímero de acetato de polivinilo y enlucido de dispersión de copolímero de polivinil propionato/acrilato.

Los conservantes y las composiciones de acuerdo con la invención cumplen con los requisitos antes mencionados. De esta manera, los conservantes son baratos y, en algunos casos, se encuentran comercialmente disponibles o se

pueden preparar fácilmente a partir de las sustancias comercialmente disponibles por métodos simples y pueden ser introducidos en el mercado sin problemas, debido a que se usan sustancias que ya han sido estudiadas y evaluadas con respecto a la toxicología humana y ecotoxicología.

- 5 Sorprendentemente, también se encontró una compatibilidad de buena a suficiente (estabilidad a largo plazo) de los compuestos de amonio cuaternario con los demás componentes de la composición y/o en contacto con el sustrato alcalino.

En comparación con los conservantes de DE 101 44 187 A1, los conservantes de acuerdo con la invención son más resistentes a la lixiviación, más resistente a los álcalis y muestran menor decoloración en la composición de revestimiento, son más eficaces y se pueden incorporar más fácilmente en los materiales de revestimiento (por ejemplo enlucidos) (cuando se incorporan a los materiales de revestimiento, exhiben, por ejemplo, un cambio menor en la viscosidad, lo que hace que los procedimientos en los sitios de construcción sean menos complicados), son más compatibles con otras sustancias activas y aditivos funcionales, y tienen buena estabilidad de almacenamiento, incluso en forma de un concentrado. No es imprescindible que el conservante cuente con agentes alcalinizantes (lo que ofrece ventajas para la manipulación), es homogéneo, se puede propagar con facilidad, incluso como una mezcla con gel de sílice, y tampoco tiene efectos adversos sobre la extensibilidad de un enlucido microbianamente acabado.

Por otra parte, el conservante de acuerdo con la invención tiene ventajas pronunciadas respecto a la actividad, estabilidad y propiedades de uso (sin aumento de la viscosidad cuando se incorporan a un material de revestimiento) en comparación con los agentes antes mencionados de DE 101 44 187 A1 y DE 102 37 264 A1.

Las ventajas de la invención pueden ser vistas en particular a partir de los ejemplos que siguen. Todas las partes son en peso.

Ejemplos

Ejemplo 1

Conservante A de acuerdo con la invención, y métodos

Componentes del conservante A	% en peso
Agua purificada	10.8
Bisulfito de sodio	5.6
Kathon 893 (46.0% de fortaleza en 1,2-propilenglicol)	26.5
Aerosil 200	1.0
Cloruro de benzalconio (50% de fortaleza en agua)	56.1

El agua purificada se introdujo primero en el recipiente de reacción, y se añadió bisulfito de sodio. La mezcla se agitó durante aproximadamente 10 minutos hasta que casi todo el sólido se disolvió. A continuación, se añadió Kathon 893, y la mezcla se agitó durante 10 minutos. La temperatura de la solución sube ligeramente durante este proceso. A partir de entonces, se añadió Aerosil 200 y la mezcla se agitó hasta que todo se distribuyó homogéneamente. Por último, se añadió el cloruro de benzalconio y se continuó agitando durante aproximadamente 30 minutos. Esto dio una pasta blanca (conservante A).

El material no acabado (enlucido comercialmente disponible, pH 11.5) se trató, en lotes separados, con diferentes concentraciones del conservante A de acuerdo con la invención.

Los ensayos para el acabado fungicida y algistático se llevaron a cabo por los métodos de ensayo normalizados descritos aquí a continuación. La *Alternaria alternata* (DSM 62010) fue probada de forma concomitante como el 3er microorganismo de ensayo.

El ensayo se llevó a cabo una vez que las muestras se habían preparado y después de su almacenamiento en enlucido húmedo durante 3 meses o 5 meses.

ES 2 343 472 T3

Método de ensayo 1

Determinación de la resistencia al ataque de hongos

5 *Campo de aplicación*

Método de laboratorio para determinar la resistencia de los revestimientos de fachada al ataque de hongos. Para este método, los revestimientos de fachada en papel normalizado se usaron como sustrato de ensayo, y *Aspergillus niger* (AN, ATCC 6275), *Penicillium funiculosum* (FP, ATCC 36839) y *Alternaria alternata* (AL) se usaron como hongos de ensayo.

Los experimentos se llevaron a cabo en placas de Petri en medio dextrosa.

15 *Preparación de la muestra*

1000 g del material a ser acabado se mezclaron, en lotes separados, con diferentes concentraciones del fungicida de ensayo y se homogenizaron con un agitador adecuado.

20 *Preparación de los objetos de ensayo*

Soportes de papel (Schleicher & Schüll No. 2589 B/X 24078) de tamaño 90 x 270 mm se revistieron con el material de ensayo. Las muestras de pintura o del enlucido se aplicaron como un revestimiento a la capa de espesor de 250 μm , con un cuchillo. El cuchillo debe tener una abertura de al menos 6.5 cm de ancho. En el caso de los enlucidos, el espesor de la capa depende del tamaño de partícula, como es el caso en condiciones de práctica. Los soportes revestidos, referidos aquí a continuación como muestras de ensayo, se secaron posteriormente durante 5 días en una posición horizontal.

30 *Tratamiento previo de las muestras de ensayo*

Se pretendió que el tratamiento previo de las muestras de ensayo simulara la eliminación de los microbicidas como resultado del impacto de las condiciones meteorológicas, lo cual es posible en condiciones de práctica. Con este fin, las muestras de ensayo se lixiviaron por 72 horas (336 horas en el caso de los enlucidos) con agua del grifo a $15 \pm 5^\circ\text{C}$ con una tasa de flujo de 1 l/min y luego se secaron durante 2 días. La sección transversal del recipiente para el tratamiento de lixiviados en la dirección del flujo debe ser de $1000 \pm 500 \text{ cm}^2$. Luego, las muestras de 5 cm de diámetro se perforaron a partir de las muestras de ensayo tratadas previamente y se esterilizaron en una fuente de Co^{60} con al menos 10 kGy.

Protocolo de ensayo

45 *Inoculación e incubación*

El agar dextrosa de Sabouraud que se había solidificado en la placa de Petri se inoculó con 0.2 ml de suspensión de esporas (10^7 esporas/ml) y se colocó en la placa usando una espátula estéril Drigalski o una varilla de vidrio estéril que forma un ángulo.

50 A partir de entonces, las muestras tratadas previamente se colocaron de manera uniforme sobre la superficie del medio inoculado, usando unas pinzas. Se debe tener cuidado de que las muestras estén plenamente en contacto con la superficie del medio. Posteriormente, los medios se incubaron durante tres semanas a $30 \pm 2^\circ\text{C}$.

55 *Evaluación*

Después de una, dos y tres semanas, las muestras se examinaron para el crecimiento de hongos. Se evaluaron visualmente o, si era necesario para descartar contaminaciones, usando una lupa. Si la contaminación se observaba en un grado tal que interfiriera sustancialmente con la evaluación, el experimento no se podía evaluar y debía repetirse. La evaluación de las muestras se basa en la escala de evaluación siguiente:

65

ES 2 343 472 T3

0	=	Toda la placa libre de colonización a colonización sólo en el borde de la muestra (no más del 1%)	Criterio de ensayo encontrado
1	=	Colonización de la muestra desde el borde (menos del 25%)	Protección limitada
2	=	Superficie de la muestra colonizada por colonias individuales (25-75%)	
3	=	Superficie de la muestra ampliamente colonizada (75% y más, pero no toda la superficie)	
4	=	Toda la superficie de la muestra colonizada (100%)	Sin protección

Método de ensayo 2

Determinación de la resistencia a la colonización por algas

Campo de aplicación

Método de laboratorio para determinar la resistencia de los revestimientos de fachada a la colonización por algas. En este método, los revestimientos de fachada en papel normalizado se usaron como el sustrato de ensayo, y *Scenedesmus cavuolatus* (CS, *Chlorella fusca*) como el alga de ensayo.

Los experimentos se llevaron a cabo en placas de Petri en medio para algas.

Preparación de la muestra

1000 g del material a ser acabado se mezclaron, en lotes separados, con diversas concentraciones del microbicida de ensayo y se homogenizó con un agitador adecuado.

Preparación de los objetos de ensayo

Soportes de papel (Schleicher & Schüll No. 2589 B/X 24078) de tamaño 90 x 270 mm se revistieron con el material de ensayo. Las muestras de pintura o del enlucido se aplicaron como un revestimiento a la capa de espesor de 250 μm , con un cuchillo. El cuchillo debe tener una abertura de al menos 6.5 cm de ancho. En el caso de los enlucidos, el espesor de la capa depende del tamaño de partícula, como es el caso en condiciones de práctica. Los soportes revestidos, referidos aquí a continuación como muestras de ensayo, se secaron posteriormente durante 5 días en una posición horizontal.

ES 2 343 472 T3

Tratamiento previo de muestras de ensayo

Se pretendió que el tratamiento previo de las muestras de ensayo simulara la eliminación de los microbicidas como resultado del impacto de las condiciones meteorológicas, lo cual es posible en condiciones de práctica. Con este fin, las muestras de ensayo se lixiviaron por 72 horas (336 horas en el caso de los enlucidos) con agua del grifo a $15 \pm 5^\circ\text{C}$ con una tasa de flujo de 1 l/min y luego se secaron durante 2 días. La sección transversal del recipiente para el tratamiento de lixiviados en la dirección del flujo debe ser de $1000 \pm 500 \text{ cm}^2$. Luego, las muestras de 5 cm de diámetro se perforaron a partir de las muestra de ensayo tratadas previamente y se esterilizaron en una fuente de Co^{60} con al menos 10 kGy.

Protocolo de ensayo

Inoculación e incubación

Las muestras se colocaron en condiciones estériles en el medio para algas y se inocularon en el medio con 0.5 ml de cada suspensión de algas.

La mezcla de la suspensión de algas se distribuyó en la superficie usando una espátula Drigalski o una varilla de vidrio estéril con un ángulo.

Durante la fase de crecimiento a $22 \pm 2^\circ\text{C}$, las muestras revestidas se expusieron en los platos de Petri a la luz con una intensidad de alrededor de 1000 Lux (tubos fluorescentes convencionales, tipo D 67 luz del día). En cada caso se usó un ciclo de 12 horas de exposición y 12 horas de almacenamiento en la oscuridad.

Evaluación

La colonización de las muestras con algas se examinó y se evaluó al cabo de 2 semanas. La evaluación se llevó a cabo visualmente. La evaluación se basó en la escala de evaluación siguiente:

Grupo 1 (IZ)

Sin colonización por algas en las muestra de ensayo.

La formación de una zona de inhibición (IZ = diámetro de la zona de inhibición en mm) o de colonización por algas en el medio a la derecha de la muestra de ensayo.

Las pinturas de estos grupos se pueden caracterizar por el término “efectivamente acabadas contra la colonización por algas”.

Grupo 2 (C)

Colonización visible por algas sobre la muestra de ensayo.

- = sin colonización

+ = alguna colonización

+ + = colonización moderada

+ + + = colonización pronunciada

ES 2 343 472 T3

Ejemplo 2

Resultados

5 2A: Acabado fungicida

10

15

20

25

30

	Microorganismo de ensayo (funiculosum Penicillium)					
Sin almacenamiento	Sin lixiviación			Lixiviación por 72 h		
	1 semana	2 semanas	3 semanas	1 semana	2 semanas	3 semanas
Enlucido sin conservantes	0	0	0	2	3	3
+ 0.20% A	0	0	0	0	0	0
+ 0.30% A	0	0	0	0	0	0
+ 0.40% A	0	0	0	0	0	0

35

40

45

50

55

60

	Microorganismo de ensayo (Aspergillus niger)					
Sin almacenamiento	Sin lixiviación			Lixiviación por 72 h		
	1 semana	2 semanas	3 semanas	1 semana	2 semanas	3 semanas
Enlucido sin conservantes	2	2	2	3	4	4
+ 0.20% A	0	0	0	0	0	0
+ 0.30% A	0	0	0	0	0	0
+ 0.40% A	0	0	0	0	0	0

65

ES 2 343 472 T3

	Microorganismo de ensayo (Alternaria alternata)					
Sin almacenamiento	Sin lixiviación			Lixiviación por 72 h		
	1 semana	2 semanas	3 semanas	1 semana	2 semanas	3 semanas
Enlucido sin conservantes	3	4	4	2	3	3
+ 0.20% A	0	0	0	3	3	3
+ 0.30% A	0	0	0	0	0	0
+ 0.40% A	0	0	0	0	0	0

	Microorganismo de ensayo (funiculosum Penicillium)					
3 meses de almacenamiento	Sin lixiviación			Lixiviación por 72 h		
	1 semana	2 semanas	3 semanas	1 semana	2 semanas	3 semanas
Enlucido sin conservantes	2	2	2	2	3	3
+ 0.20% A	0	0	0	0	0	0
+ 0.30% A	0	0	0	0	0	0
+ 0.40% A	0	0	0	0	0	0

ES 2 343 472 T3

	Microorganismo de ensayo (Aspergillus niger)					
3 meses de almacenamiento	Sin lixiviación			Lixiviación por 72 h		
	1 semana	2 semanas	3 semanas	1 semana	2 semanas	3 semanas
Enlucido sin conservantes	3	3	3	3	3	3
+ 0.20% A	0	0	0	0	0	0
+ 0.30% A	0	0	0	0	0	0
+ 0.40% A	0	0	0	0	0	0

	Microorganismo de ensayo (Alternaria alternata)					
3 meses de almacenamiento	Sin lixiviación			Lixiviación por 72 h		
	1 semana	2 semanas	3 semanas	1 semana	2 semanas	3 semanas
Enlucido sin conservantes	4	4	4	3	4	4
+ 0.20% A	0	0	0	0	0	0
+ 0.30% A	0	0	0	0	0	0
+ 0.40% A	0	0	0	0	0	0

ES 2 343 472 T3

2B: Acabado algistático

	Zona de inhibición [mm]		Colonización en las muestras de ensayo	
Sin almacenamiento				
Enlucido sin conservantes	4	0	-	-
+ 0.20% A	> 18	> 18	-	-
+ 0.30% A	> 18	> 18	-	-
+ 0.40% A	> 18	> 18		

Material/producto de ensayo	Zona de inhibición [mm]		Colonización en las muestras de ensayo	
3 meses de almacenamiento	Sin lixiviación	Lixiviación por 72 h	Sin lixiviación	Lixiviación por 72 h
Enlucido sin conservantes	7	0	-	+
+ 0.20% A	> 18	> 18	-	-
+ 0.30% A	> 18	> 18	-	-
+ 0.40% A	> 18	> 18	-	-

ES 2 343 472 T3

2C: 5 meses de almacenamiento

Producto	A. niger		P. funiculosum		A. alternata		Lixiviación
	1 sem.	2 sems.	1 sem.	2 sems	1 sem.	2 sems.	
Enlucido sin conservantes	3	3	1	2	3	3	Sin lixiviación
+ 0.25% cloruro benzalconio, 50% fortaleza	1	1	0	0	1	2	Sin lixiviación
+ 0.4% A	0	0	0	0	0	0	Sin lixiviación
Enlucido sin conservantes	3	4	1	2	3	4	72 h
+ 0.25% cloruro benzalconio, 50% fortaleza	1	1	0	0	1	2	72 h
+ 0.4% A	0	0	0	0	0	0	72 h

ES 2 343 472 T3

5 meses de almacenamiento		
Producto	Zona de inhibición en mm	Colonización en la superficie
Enlucido sin conservantes	> 18	—
+ 0.25% cloruro benzalconio, 50% fortaleza	> 18	—
+ 0.4% A	> 18	—
Enlucido sin conservantes	0	
+ 0.25% cloruro benzalconio, 50% fortaleza	> 18	—
+ 0.4% A	> 18	—

Los resultados confirman que el conservante A de acuerdo con la invención sigue siendo plenamente efectivo en el enlucido después del almacenamiento durante tres o cinco meses, incluso después de la exposición a la lixiviación durante 72 h.

REIVINDICACIONES

1. Conservante para composiciones de revestimiento, que comprende

a) 1 a 30% en peso de al menos una isotiazolona,

b) 2 a 60% en peso de al menos un compuesto de amonio cuaternario y

c) 0,5 a 15% en peso de al menos un estabilizador seleccionado del grupo de las sales de sulfito, sales de hidrógeno sulfito, compuestos de liberación de sulfito y compuestos de liberación de hidrógeno sulfito,

la presencia de la triazina algicida es descartada.

2. Conservante de acuerdo con la Reivindicación 1, **caracterizado** porque la izotiazolona se selecciona de entre la N-octilisotiazolona, 4,5-diclorooctilisotiazolona, benzoisotiazolona, N-butilbenzoisotiazolona y N-metilisotiazolona.

3. Conservante de acuerdo con la Reivindicación 1 o la Reivindicación 2, **caracterizado** porque el estabilizador se selecciona entre el dióxido de azufre, solución acuosa de dióxido de azufre, sulfitos de metales alcalinos, hidrógeno sulfitos de metales alcalinos y bisulfitos de metales alcalinos.

4. Conservante de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el compuesto de amonio cuaternario se selecciona entre el cloruro de benzalconio, tiocianato de benzalconio, silicato de benzalconio, sales de didecildimetilamonio, sales de polihexametileno biguanida, el cloruro de benzalconio es especialmente preferido.

5. Conservante de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque está presente en una base acuosa y/o alcohólica y porque comprende

a) 8 a 18% en peso, preferentemente 10 a 14% en peso, de isotiazolona,

b) 20 a 40% en peso, preferentemente 24 a 33% en peso de compuestos de amonio cuaternario y

c) 3 a 8% en peso, preferentemente 4 a 7% en peso, de estabilizador y

d) 10 a 18% en peso, preferentemente 12 a 16% en peso, de alcohol alifático y/o

e) 20 a 55% en peso, preferentemente 30 a 50% en peso, de agua.

6. Conservante de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque comprende

a) 10 a 14% en peso de N-octilisotiazolona,

b) 24 a 33% en peso de cloruro de benzalconio,

c) 4 a 7% en peso de bisulfito de sodio,

d) 12 a 16% en peso de 1,2-propilenglicol y

e) 30 a 50% en peso de agua.

7. Conservante de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque comprende además uno o más aditivos funcionales seleccionados de entre las cargas, humectantes, espesantes/modificadores de viscosidad, agentes humectantes, dispersantes, dispersantes de pigmento y agentes alcalinizantes.

8. Proceso para la preparación de un conservante de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que

a) se introduce inicialmente agua,

b) se incorpora el estabilizador,

c) se incorpora la isotiazolona,

d) se incorpora el gel de sílice,

e) se añade a la mezcla el compuesto de amonio cuaternario y

f) los componentes se agitan.

ES 2 343 472 T3

9. Uso del conservante de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8 para el acabado microbiano de una composición de revestimiento para el interior y en especial del sector exterior.

5 10. Uso de acuerdo con la Reivindicación 9, **caracterizado** porque la concentración de uso del conservante son de 0.1 a 10% en peso, preferentemente de 0.3 a 5% en peso, más preferentemente de 0.5 a 2% en peso, en particular, de 0.8 a 1.5% en peso.

10 11. Composición de revestimiento para el interior y en particular el sector exterior que contiene, además de los componentes habituales, de 0.1 a 10% en peso del conservante de acuerdo con una de las Reivindicaciones 1 a 8.

12. Composición de revestimiento de acuerdo con la Reivindicación 11, **caracterizada** porque es un enlucido a base de resina sintética o silicato.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65