



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 37 264 A1** 2004.03.04

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **102 37 264.0**
(22) Anmeldetag: **14.08.2002**
(43) Offenlegungstag: **04.03.2004**

(51) Int Cl.⁷: **A01N 43/80**
A01N 43/66

(71) Anmelder:
Schülke & Mayr GmbH, 22851 Norderstedt, DE

(74) Vertreter:
Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(72) Erfinder:
Beilfuß, Wolfgang, 22339 Hamburg, DE; Gradtke, Ralf, 25436 Tornesch, DE; Mangold, Herbert, 20251 Hamburg, DE; Kassens, Elke, 23845 Grabau, DE; Weber, Klaus, 20149 Hamburg, DE

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Wässrige Dispersion mit fungizider und algizider Wirkung**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Konservierungsmittel mit algizider und fungizider Wirkung in Form einer Dispersion, das

- a) mindestens ein algizides Triazin,
- b) mindestens ein fungizides Isothiazolon und
- c) mindestens einen Dispersionsstabilisator umfasst, der ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus
 - c1) Sulfitsalz, Hydrogensulfitsalz, Sulfid-freisetzender Verbindung und Hydrogensulfid-freisetzender Verbindung und
 - c2) Hypophosphitsalz und Hypophosphitsalz-freisetzender Verbindung;

sowie Verwendung des Konservierungsmittels in einer wässrigen Dispersion zum Einsatz in oder auf technischen Produkten für den Innen- und Außenbereich.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein stabiles Konservierungsmittel mit algizider und fungizider Wirkung in Form einer Dispersion sowie die Verwendung des Konservierungsmittels in oder auf technischen Produkten für den Innen- und Außenbereich.

[0002] Filmkonservierungsmittel schützen Zusammensetzungen wie Anstriche, Farben, Putze, Lacke, Spachtel- und Dichtungsmassen vor mikrobiellem Befall und Abbau. Biozid ausgerüstete Oberflächenbeschichtungen finden im Innen- und Außenbereich Anwendung. Die eingesetzten Mikrobizide sollen gegen Pilze (z.B. *Aspergillus niger*, *Penicillium funiculosum*) – einschließlich *Alternaria*-Spezies – und Algen wirksam sein. In der Praxis hat es sich als vorteilhaft erwiesen, Wirkstoffgemische einzusetzen, die ein breites Wirkungsspektrum abdecken. Bei einer Anwendung im Außenbereich müssen die mikrobiziden Wirkstoffe zudem ausreichend auswaschbeständig sein.

[0003] Filmkonservierungsmittel werden bevorzugt als wässrige Dispersionen eingesetzt. Zubereitungen auf Lösungsmittelbasis verlieren wegen des Gehalts an flüchtigen organischen Verbindungen zunehmend an Bedeutung. Andererseits sollen Filmkonservierungsmittel stabil, homogen und in Beschichtungszusammensetzungen gut einarbeitbar sowie hinreichend preiswert sein und möglichst wenig zu Verfärbungen der ausgerüsteten Flächenbeschichtungen führen.

[0004] Die DE-A1-33 07 733 beschreibt Salze von Thioschwefelsäureestern, Verfahren zu ihrer Herstellung und diese Salze enthaltende biozide Mittel. Die Salze von Thioschwefelsäureestern, die auch als Bunte-Salze bezeichnet werden, können durch Umsetzung von Isothiazol-3-onen mit Hydrogensulfit oder Sulfitsalzen unter Ringöffnung hergestellt werden. Die Salze von Thioschwefelsäureestern sind jedoch im alleinigen Einsatz nicht ausreichend mikrobizid.

[0005] Die DE-A1-41 22 962 offenbart Zubereitungen zur Verhinderung der biogenen Zerstörung von Baumaterialien infolge H_2SO_4 -Korrosion. Für diese Zwecke werden Kombinationen von speziellen quartären Ammoniumsalzen mit Thioschwefelsäurederivaten vorgeschlagen. Bei dieser speziellen Anwendung kommt es insbesondere auf die mikrobizide Wirksamkeit gegen *Thiobacillus*-Arten an, die für die biogene H_2SO_4 -Zerstörung von Baumaterialien verantwortlich gemacht werden.

[0006] Die WO 00/11949 offenbart das Tränken eines teilchenförmigen Trägermaterials mit einer bioziden Formulierung. Das teilchenförmige Trägermaterial ist durch besondere Eigenschaften wie BET-Oberfläche und Porenvolumen gekennzeichnet. Als biozide Wirkstoffe, mit denen das Trägermaterial getränkt sein kann, sind eine Vielzahl von Verbindungen genannt, wie Triazine und Carbamate, wie N'-(3,4-Dichlorphenyl)-N,N-dimethylharnstoff oder Methyl-N-benzimidazol-2-methyl-carbamate (Carbendazim). In den Beispielen der WO 00/11949 werden ausschließlich Isothiazolin-3-one als biozide Wirkstoffe verwendet. Das mit der bioziden Formulierung getränkte teilchenförmige Trägermaterial gibt das Biozid in ein Medium auf flüssiger Basis, wie eine Oberflächenbeschichtung oder eine Oberflächenreinigerzusammensetzung, kontrolliert ab, um das Wachstum von Bakterien, Pilzen oder Algen für einen längeren Zeitraum zu bekämpfen. Eine Stabilisierung von bioziden Wirkstoffen wird in der WO 00/11949 nicht offenbart.

[0007] Die noch nicht veröffentlichte deutsche Patentanmeldung der Anmelderin mit dem Aktenzeichen 101 44 187 offenbart Konservierungsmittelfür Beschichtungszusammensetzungen, die mindestens eine quartäre Ammoniumverbindung und mindestens ein Alkalisierungsmittel umfassen. In solchen Konservierungsmitteln ist das biozide quartäre Ammoniumsalz stabilisiert und kann darüber hinaus weitere Biozide wie Isothiazolone oder Triazinderivate enthalten.

[0008] Die DE-A1-42 42 389 offenbart wässrige Dispersionen mit fungizider und algistatischer Wirkung, die eine Mischung der Wirkstoffe a) Carbendazim, b) 2-(Thiocyanomethylthio)benzothiazol und c) 2-Methylthio-4-tert-butylamino-6-cyclopropylamino-s-triazin (Irgarol 1051) umfasst. Als weiterer Wirkstoff können Thiabendazol, Mercaptobenzthiazol oder N-Octylisothiazolon enthalten sein.

[0009] Die DE-A1-197 05 085 offenbart ein algizides und fungizides Konservierungsmittel mit *Alternaria*-Wirksamkeit, das a) mindestens ein bestimmtes Pyriithion und b) mindestens ein bestimmtes Triazin und/oder c) mindestens ein bestimmtes Benzimidazol oder Thiophen umfasst. Darüber hinaus können weitere Wirkstoffe vorhanden sein, wie Thiabendazol, N-Octylisothiazolon oder Isothiazolon-Bunte-Salze, z.B. von N-Octylisothiazolon und Benzisothiazolon.

[0010] Die WO 00/59305 offenbart mikrobizide Zusammensetzungen, die a) 2-Methoxycarbonylaminobenzimidazol oder Thiabendazol, b) Octylisothiazolin-3-on oder 3-Iodpropinoxy-N-butylcarbamate, c) Zinkpyriithion und d) ein Harnstoffderivat oder ein chlorfreies Triazinderivat, wie Terbutryn, erhalten.

[0011] Die DE-A1-44 33 856 offenbart Antifouling-Mischungen aus 2-Mercaptopyridin-N-oxid und/oder dessen Metallkomplexen und algiziden Harnstoffen. Die Mischungen können zusätzliche Antifoulingmittel wie 2-Methylthio-4-tert.-butylamino-6-cyclopropylamino-s-triazin oder 4,5-Dichlor-2-N-octyl-3-(2H)-isothiazolinon enthalten.

[0012] Die DE-A1 42 42 082 offenbart hydrolysierbare polymere Harze, die als Cobiozide 2-Methylthio-tert.-butylamino-6-cyclopropylamino-s-triazin oder 4,5-Dichlor-2-N-octyl-4-isothiazolin-3-on enthalten

können.

[0013] Die GB-A-2 274 779 offenbart eine mikrobizide Formulierung, die im wesentlichen aus 0,01 bis 5 Gew.-% einer Mischung einer schwefelhaltigen aromatischen Verbindung und einer Triazinverbindung, gelöst in einem Lösungsmittel, besteht. Die schwefelhaltige aromatische Verbindung kann ein Isothiazolon sein. Die einzige in der GB-A-2 274 779 offenbarte Triazinverbindung ist sym-Triazintriethanol.

[0014] Die DE-A1-41 38 090 offenbart die Verwendung von Triazin-tris-alkylaminocarbonsäurederivaten als biozide Mittel in wasserhaltigen Systemen sowie diese Mittel enthaltende Kühlschmierstoffe.

[0015] Stand der Technik im Bereich der Filmkonservierungsmittel sind wässrige Dispersionen auf Basis von Kombinationen der Wirkstoffe Diuron (3,4-Dichlorphenylharnstoff, algizid wirksam, vergleichsweise preiswert, auswaschbeständig) und Carbendazim (Methylbenzimidazol-2-ylcarbamate, fungizid wirksam gegen *Aspergillus niger* und *Penicillium funiculosum*, nicht ausreichend wirksam gegen *Alternaria*-Spezies, auswaschbeständig) und gegebenenfalls Kathon 893 (Wirkstoff: N-Octylisothiazolon, wirksam gegen Pilze einschließlich *Alternaria*-Spezies, begrenzt auswaschbeständig).

[0016] Um eine breite Wirksamkeit gegen Algen und Pilze in Filmkonservierungsmitteln zu erzielen, werden bevorzugt Kombinationspräparate eingesetzt. Auch die Anforderungen an Auswaschbeständigkeit und Wirksamkeit gegen spezielle Keime wie z.B. *Alternaria* (eine Pilzart, die zunehmend an Bedeutung gewinnt und insbesondere in südlichen Ländern vorkommt) bedingen den Einsatz von Kombinationspräparaten. Um die *Alternaria*-Lücke zu schließen, werden in Filmkonservierungsmitteln auch Isothiazolone eingesetzt, bevorzugt N-Octylisothiazolon, welches in Form einer 45%igen Lösung in 1,2-Propylenglykol als Kathon 893 erhältlich ist.

[0017] So enthält das Produkt Parmetol DF 19 Forte eine Kombination der Wirkstoffe Diuron und Carbendazim in wässriger Dispersion. Das Produkt Acticide EP Paste enthält eine Kombination der Wirkstoffe Carbendazim, Diuron und Kathon 893. Diuron ist jedoch wegen des aromatisch gebundenen Chlors und wegen der mangelnden Umweltverträglichkeit aus ökotoxikologischen Gründen unerwünscht. Darüber hinaus wird Carbendazim als giftig eingestuft werden und, insbesondere in hohen Einsatzkonzentrationen, an Bedeutung verlieren.

[0018] Es sind auch Produkte mit der Wirkstoffkombination N²-tert-Butyl-N⁴-ethyl-6-methylthio-1,3,5-triazin-2,4-diamin (Terbutryn) + Kathon 893 bekannt, allerdings enthalten sie hohe Lösungsmittel- oder Emulgatoranteile, was einer Forderung des Marktes nach Lösungsmittel (VOC)-armen oder -freien Produkten entgegensteht. So enthalten die Produkte Acticide TL 27/1, Acticide TL 722 und Cinon TC (i) Terbutryn, (ii) Carbendazim und (iii) N-Octylisothiazolon. Die Stabilität dieser Produkte ist jedoch nicht befriedigend. So haben Untersuchungen der Anmelderin gezeigt, dass wässrige Dispersionen, die Kathon 893 und Terbutryn enthalten, nicht ausreichend lagerstabil sind. So lässt sich die Kombination aus Terbutryn und Kathon 893 (bzw. der lösungsmittelfreien Variante Kathon 893 T) zwar zunächst in eine homogene, fast weiße, wässrige Dispersion überführen. Eine hinreichende Stabilität einer solchen wässrigen Dispersion ist jedoch nicht gegeben. Es kommt zeitverzögert (d.h. nach ca. 6 Monaten bei Raumtemperatur) zu Konsistenzänderungen unter Bildung einer inhomogenen, grieseligen Dispersion (siehe Beispiele). Eine inhomogene Dispersion neigt jedoch zur Bildung von Bodenkörpern und zu ungleichmäßiger Wirkstoffverteilung im Gebinde. Der Einsatz eines solchen Produkts in Farben, Putzen und anderen Beschichtungen verbietet sich, da die Konsistenz des Endprodukts beeinträchtigt wird und die Gefahr von Fehldosierungen besteht.

[0019] Demzufolge hat der vorliegenden Erfindung allgemein die Aufgabe zugrundegelegt, Konservierungsmittel zum Einsatz in technischen Produkten für den Innen- und Außenbereich zur Verfügung zu stellen. Diese Konservierungsmittel sollen

- 1) auf wässriger Basis formuliert werden können, d.h. ohne den zwangsweisen Einsatz von größeren Mengen Lösungs- oder Emulgiermittel,
- 2) eine Lagerstabilität bei 25 °C von mindestens 1 Jahr aufweisen,
- 3) mit einer Vielzahl von (weiteren) Bioziden verträglich sein, die derzeit verwendet werden,
- 4) ausreichend algizid und fungizid wirksam sein (ein breites Wirkungsspektrum aufweisen),
- 5) preiswert formuliert werden können,
- 6) halogenfrei sein,
- 7) eine gute Farbstabilität aufweisen (wie sie beispielsweise Iodpropinylbutylcarbamate nicht besitzt),
- 8) in Kontakt mit anderen Substanzen nicht zu Verfärbungen neigen (wie es beispielsweise bei Zinkpyrithion der Fall ist, das in Gegenwart von Eisenionen zur Verfärbung neigt),
- 9) wenig toxisch sein (d.h. nicht zwangsweise Carbendazim enthalten),
- 10) umweltverträglich sein (d.h. nicht zwangsweise Diuron oder andere chlororganische Verbindungen enthalten),
- 11) keinen unangenehmen Geruch aufweisen (wie dies beispielsweise bei Thiocyanomethylthiobenzthiazol der Fall ist),
- 12) gut auswaschbeständig sein und
- 13) eine gute pH-Stabilität und eine gute Temperaturstabilität besitzen.

[0020] Speziell hat der Erfindung die Aufgabe zugrundegelegt, stabile, wässrige Dispersionen auf Basis von

Triazin und Isothiazolon zur Ausrüstung von Beschichtungen für den Innen- und den Außenbereich bereitzustellen. Ziel der Erfindung war es insbesondere, die Verträglichkeit von Isothiazolonen mit Triazinen zu verbessern und gleichzeitig die Auswaschbeständigkeit von Isothiazolonen zu erhöhen.

[0021] Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass diese und weitere Aufgaben durch ein Konservierungsmittel mit algizider und fungizider Wirkung in Form einer Dispersion gelöst werden, das

- a) mindestens ein algizides Triazin,
- b) mindestens ein fungizides Isothiazolon und
- c) mindestens einen Dispersionsstabilisator umfasst, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus
 - c1) Sulfitsalz, Hydrogensulfitsalz, Sulfid-freisetzender Verbindung und Hydrogensulfid-freisetzender Verbindung und
 - c2) Hypophosphitsalz und Hypophosphitsalz-freisetzender Verbindung.

[0022] Insbesondere wurde überraschenderweise gefunden, dass wässrige Dispersionen, die ein Triazin und ein Isothiazolon enthalten, durch die genannten Komponenten c) in einer Dispersion stabilisiert werden können. Die Verbesserung der Stabilität äußert sich unter anderem darin, dass die Konservierungsmittel länger homogen bleiben als es ohne den Zusatz der genannten Dispersionsstabilisatoren der Fall wäre.

[0023] In einer Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Konservierungsmittel darüber hinaus d) mindestens ein Imidazolderivat, insbesondere Methylbenzimidazol-2-ylcarbamate (Carbendazim).

[0024] Beispielhafte Triazinverbindungen sind N²,N⁴-Diisopropyl-6-methylthio-1,3,5-triazin-2,4-diamin (Prometryn), N²-tert-Butyl-N⁴-ethyl-6-methylthio-1,3,5-triazin-2,4-diamin (Terbutryn) und N²-tert-Butyl-N⁴-cyclopropyl-6-methylthio-1,3,5-triazin-2,4-diamin (Irgarol 1051, Mctt).

[0025] Bevorzugte Isothiazolone sind Isothiazolin-3-one und ausgewählt aus N-Octylisothiazolon, N-Methylisothiazolon, 5-Chlor-N-methylisothiazolon, 4,5-Di-chlor-N-octylisothiazolon, Benzisothiazolon, und N-Butyl-benzisothiazolon.

[0026] Beispiele für Dispersionsstabilisatoren der Gruppe c1) sind Schwefeldioxid, wässrige Schwefeldioxidlösung (schweflige Säure), Alkalimetallsulfite wie Natriumdisulfit, Kaliumdisulfit, Natriumhydrogensulfidlösung, Ammoniumsalze wie Ammoniumsulfid, Bis(bis(2-hydroxyethyl)ammonium)sulfid, Bis(triethylammonium)sulfid, Bis((2-hydroxyethyl)ammonium)sulfid, Erdalkalimetallsulfite wie Calciumhydrogensulfid, Sulfidabspalter wie Glyoxal-bis-Natrium-hydrogensulfid-Addukt, Glutardialdehyd-bis-Natrium-hydrogensulfid, Ligninsulfonsäuren und Sulfidablaugen.

[0027] Beispiele für Dispersionsstabilisatoren der Gruppe c2) sind Alkalimetallhypophosphite wie Kaliumhypophosphit, Natriumhypophosphit, Ammoniumhypophosphit, Erdalkalimetallhypophosphite wie Magnesiumhypophosphit, Calciumhypophosphit, Zinkhypophosphit und Hypophosphitabspalter wie Thiabendazolhypophosphit.

[0028] In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt das molare Verhältnis von b) Isothiazolon zu c) Dispersionsstabilisator in dem erfindungsgemäßen Konservierungsmittel 1 : 10 bis 10 : 1, bevorzugt 1 : 2 bis 1 : 1, insbesondere 1 : 1,5 bis 1,5 : 1, wie 1 : 1,1 bis 1,1 : 1 oder etwa 1:1.

[0029] In einer Ausführungsform beträgt der Gesamtanteil a), b), c) und gegebenenfalls d) 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 60 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Konservierungsmittels.

[0030] Die Menge von a) Triazin kann 1 bis 12 Gew.-% betragen, vorzugsweise 3 bis 9 Gew.-%, bevorzugter 4 bis 7 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Konservierungsmittels. Die Menge von b) Isothiazolon kann 1 bis 8 Gew.-% betragen, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-%, bevorzugter 3 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Konservierungsmittels. Die Menge von c) Dispersionsstabilisator kann 0,5 bis 5 Gew.-% betragen, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-%, bevorzugter 1,5 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Konservierungsmittels. Die Menge von d) Benzimidazolderivat kann, wenn es vorhanden ist, 2 bis 13 Gew.-% betragen, vorzugsweise 4 bis 11 Gew.-%, bevorzugter 6 bis 9 Gew.-%.

[0031] Den erfindungsgemäßen Konservierungsmitteln kann/können neben den zwingend vorgeschriebenen Komponenten a), b), c) und gegebenenfalls d) ein oder mehrere funktionelle Zusatzstoffe zugegeben werden. Geeignete Zusatzstoffe sind beispielsweise:

- Cyanid-Ionen freisetzende anorganische oder organische Stoffe wie Kaliumcyanid, Thiocyanomethylthio-benzthiazol (TCMTB) und Methylenbisthiocyanat,
- anorganische oder organische Stoffe mit hohem Adsorptionsvermögen oder Bindevermögen für die flüchtigen bzw. niedrigschmelzenden Wirkstoffe oder mit der Fähigkeit, mit diesen Wirkstoffen Einschlussverbindungen zu bilden, z.B. hochdisperse Kieselsäure, Polysaccharide wie Stärke oder Cyclodextrin, modifizierte Cyclodextrine, Metalloxide wie Zinkoxid, Glycoluril,
- die Wirksamkeit und/oder Auswaschbeständigkeit verbessernde Substanzen, wie Alkali- oder Erdalkalisalze oder kationenaktive Verbindungen, z.B. quartäre Ammoniumverbindungen wie Benzalkoniumsalze, Bardac 22-Salze, polymere Quats, Biguanide, Amine oder deren Salze oder andere kationische Verbindungen,

- konventionelle Wirkstoffe von Gebindekonservierungsmitteln wie Formaldehyd oder Formaldehyd-Depotverbindungen, Aktivsauerstoffverbindungen wie Butylhydroperoxid, Alkohole wie Phenoxyethanol, Phenoxypropanol, Benzylalkohol, Phenole wie o-Phenylphenol oder Triclosan,
- Organohalogenverbindungen wie Iodpropinylbutylcarbammat (IPBC), 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan (DBD-CB) und Bronopol,
- Triazolderivate, Harnstoffderivate wie Diuron, Isoproturon, Dithiocarbamate wie Ziram, Thiram, Hydroxylaminderivate wie N-Cyclohexyl-N-nitrosohydroxylamin-Kalium- oder -Aluminiumsalz, Benzothiophen-2-cyclohexylcarboxamid-S,S-dioxid, Tetrachlorisophthalodinitril, Benzalkoniumsilikat, Benzalkoniumthiocyanat, Vantocil IB, O-Formale wie Ethylenglykol-bis-hemiformal, Propylenglykol-bis-hemiformal, Benzylalkohol-hemiformal, Butylglykol-hemiformal, Butyldiglykol-hemiformal, N-Formale,
- Dispergiermittel, Emulgatoren, Entschäumer wie Silikone, Kieselgel, Fettsäureester, Farbstoffe, Herbizide, Insektizide, Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren wie Benzotriazol, Lösungsvermittler, Netzmittel wie Fettalkoholethoxylate, Alkylpolyglykoside, Pigmente, Puffer, pH-Regulatoren wie Alkanolamine, z.B. 2-Amino-2-methyl-1-propanol (AMP), Phosphate, Polyphosphate, Tenside wie anionische Tenside, nichtionische Tenside, amphotere Tenside oder kationische Tenside, Viskositätsregulierungsmittel, Verdicker wie Hydroxyethylcellulose, anorganische oder organische Bindemittel, Füllstoffe, Haftvermittler, Oberflächenmodifizierungsmittel wie Slipadditive oder Mattierungsmittel, Verlaufmittel, Filmbildehilfsmittel, Trockenstoffe, Hautverhinderungsmittel, Lichtschutzmittel oder Flammhemmmittel,
- Heterocyklen wie Pyrithionsalze (z.B. Natrium-pyrion) oder Pyrithionkomplexe (z.B. Zinkpyrithion), Thiabendazol, Thiabendazolsalze und Guanidiniumverbindungen wie Dodecylguanidiniumacetat.

[0032] Vorteilhafte Zusatzstoffe sind nichtionische Tenside, Entschäumer, Zinkoxid, Gebindekonservierungsmittel, Verdicker, Stärke, Zinkpyrithion, Benzalkoniumsalze wie Benzalkoniumsilikat und Benzalkoniumthiocyanat, Bardac-22-Salze, Vantocil IB-Salze, Thiabendazol, Dodecylguanidiniumacetat, Iodpropinylbutylcarbammat, Diuron, Benzothiophen-2-cyclohexylcarboxamid sowie Emulgatoren. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das Konservierungsmittel als Zusatzstoffe 0 bis 2 Gew.-% nichtionisches Tensid, 0 bis 0,2 Gew.-% Entschäumer, 0 bis 20 Gew.-% Zinkoxid (z.B. als Farbstabilisator für ebenfalls vorhandenes Zinkpyrithion), 0 bis 0,2 Gew.-% Gebindekonservierungsmittel und/oder 0 bis 1 Gew.-% Verdicker.

[0033] Bevorzugt sind erfindungsgemäße Konservierungsmittel als wässrige Zusammensetzungen formuliert. Besonders bevorzugt sind die Zubereitungen lösungsmittelarm oder sogar lösungsmittelfrei. In einer Ausführungsform enthält das Konservierungsmittel weniger als 10 Gew.-% Lösungsmittel, vorzugsweise weniger als 7 Gew.-% und insbesondere weniger als 5 Gew.-%.

[0034] Ein besonders bevorzugtes erfindungsgemäßes Konservierungsmittel besteht im wesentlichen aus

- a) etwa 5,6 Gew.-% Triazin, z.B. Terbutryn,
- b) etwa 4 Gew.-% Isothiazolon, z.B. N-Octylisothiazolon,
- c) etwa 2 Gew.-% Dispersionsstabilisator, z.B. Kaliumdisulfit und
- d) etwa 7,8 Gew.-% Imidazolderivat, z.B. Carbendazim,

und als Rest Wasser.

[0035] Eine weitere besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Konservierungsmittels entspricht dem Konservierungsmittel IV aus dem Beispielparteil, liegt frei von Carbendazim vor und besteht im Wesentlichen aus

- a) etwa 6 Gew.-% Triazin, z.B. Terbutryn,
- b) etwa 2 Gew.-% Isothiazolon, z.B. N-Octylisothiazolon,
- c) etwa 1 Gew.-% Dispersionsstabilisator, z.B. Kaliumdisulfit,
- d) etwa 10 Gew.-% Zinkoxid,
- e) etwa 19 Gew.-% Zink-pyrithion (etwa 40 Gew.-% einer 48%igen Dispersion) und
- f) etwa 1 Gew.-% nichtionisches Tensid

und als Rest Wasser.

[0036] Die Erfindung betrifft darüber hinaus die Verwendung eines der genannten Konservierungsmittel in einer wässrigen Dispersion zum Einsatz in oder auf technischen Produkten für den Innen- oder Außenbereich, insbesondere die Verwendung zur mikrobiziden Ausrüstung von Anstrichen, Farben, Putzen, Lacken, Spachtel- und Dichtungsmassen, Kunststoffen, Verbundmaterialien, Holz, Beton, Stein, Papier, Pappe, Leder, Textilien, Leimen und Klebstoffen.

[0037] Besonders vorteilhafte Wirkungen besitzt das Konservierungsmittel in technischen Produkten, die bei einem pH-Wert von 1 bis 13 vorliegen, vorzugsweise 3 bis 12, oder

bei einem pH-Wert von 11 oder höher vorliegen, vorzugsweise höher als 12, insbesondere höher als 13.

[0038] Dabei können 0,1 bis 5 Gew.-% des Konservierungsmittels eingesetzt werden, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-%, insbesondere 1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das konservierte technische Produkt. Beim Einsatz ei-

nes erfindungsgemäßen (Film)-Konservierungsmittels kann ein synergistischer Effekt beobachtet werden, wenn ferner ein Gebindekonservierungsmittel eingesetzt wird.

[0039] Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung von

- i) Sulfitsalz, Hydrogensulfitsalz, Sulfid-freisetzender Verbindung oder Hydrogensulfid-freisetzender Verbindung oder
- ii) Hypophosphitsalz oder Hypophosphit-freisetzender Verbindung zur Stabilisierung einer Zusammensetzung, die
 - a) mindestens ein algizides Triazin und
 - b) mindestens ein fungizides Isothiazolon umfasst.

[0040] Die Vorteile der Erfindung ergeben sich insbesondere aus den folgenden Beispielen. Dabei beziehen sich die Angaben über Teile auf das Gewicht.

Beispiele

1. Prüfverfahren

1a) Bestimmung der Beständigkeit gegen Algenbefall

Abwendungsgebiet

[0041] Labormethode zur Bestimmung der Beständigkeit von Fassadenbeschichtungen gegen Algenbefall. Die Methode verwendet Fassadenbeschichtungen auf standardisiertem Papier als Testsubstanz und *Chlorella fusca* als Testalge. Die Versuche werden in Petrischalen auf Agarnährböden durchgeführt.

Vorbereitung der Probe

[0042] 50 g des auszurüstenden Gutes werden in getrennten Ansätzen mit unterschiedlichen Konzentrationen des zu untersuchenden Algizids versetzt und mit einem Korbrührer 3–5 min homogenisiert.

Herstellung der Testobjekte

[0043] 90 × 270 mm große Trägermaterialien aus Papier (Schleicher & Schüll Nr. 2589 B/X 24078) werden mit dem Testmaterial beschichtet. Die Farb- bzw. Putzproben werden im Rakelauftrag mit einer Nassschichtdicke von 250 µm beschichtet. Die Rakel muss eine Öffnung von mindestens 6,5 cm Breite haben. Bei Putzen richtet sich die Schichtdicke wie in der Praxis nach der Korngröße. Die beschichteten Trägermaterialien, im Folgenden als Prüfkörper bezeichnet, werden anschließend 5 Tage waagrecht getrocknet.

Vorbehandlung der Prüfkörper

[0044] Mit der Vorbehandlung der Prüfkörper soll die im praktischen Gebrauch mögliche Entfernung von Mikrobioziden durch Witterungseinflüsse simuliert werden.

[0045] Die Prüfkörper werden 72 Stunden in fließendem Leitungswasser von 15 ± 5 °C mit einer Durchflusgeschwindigkeit von 1 l/min gewässert und anschließend 2 Tage getrocknet. Der Querschnitt des Gefäßes für die Wässerung beträgt in der Fließrichtung 1.000 ± 500 cm². Aus den vorbehandelten Prüfkörpern werden drei Probekörper mit einem Durchmesser von 5 cm ausgestanzt und in einer Co⁶⁰-Quelle mit mindestens 10 kGy sterilisiert.

Versuchsdurchführung

Beimpfung und Bebrütung

[0046] Die Proben werden aseptisch auf die Algennährböden aufgelegt und mit 5 ml jeder Algensuspension mittig beimpft. Die Mischung der Algensuspensionen wird mit einem Drigalski-Spatel oder einem abgewinkelten sterilen Glasstab auf der Oberfläche verteilt. Während der Wachstumsphase bei 22 ± 2 °C werden die beschichteten Proben in den Petrischalen mit Licht der Stärke von ca. 1.000 Lux (üblich verwendete Leuchtstoffröhren, Typ D 67 Tageslicht) belichtet. Dabei wird ein Zyklus aus jeweils 12 Stunden Belichtung auf 12 Stunden Dunkellagerung angewendet.

Bewertung

[0047] Der Algenbewuchs der Proben wird nach 2 Wochen untersucht und bewertet. Die Auswertung erfolgt visuell. Für die Bewertung der Proben wird folgende Bewertungsskala zugrundegelegt:

Gruppe 1

[0048] – = Kein Algenwachstum auf den Prüfkörpern. Ausbildung eines Hemmhofes oder Algenwachstum auf dem Nährboden bis zum Rand der Prüfkörper. Farben dieser Gruppe können mit der Bezeichnung "wirksam gegen Algenbewuchs ausgerüstet" gekennzeichnet werden.

Gruppe 2

[0049] Sichtbarer Algenbewuchs auf dem Prüfkörper

+ = geringes Wachstum

++ = mäßiges Wachstum

+++ = starkes Wachstum

1b) Bestimmung der Beständigkeit gegen Pilzbefall

Anwendungsgebiet

[0050] Labormethode zur Bestimmung der Beständigkeit von Fassadenbeschichtungen gegen Pilzbefall. Die Methode verwendet Fassadenbeschichtungen auf standardisiertem Papier als Testsubstanz und *Aspergillus niger* (AN, ATCC 6275), *Alternaria alternata* (AL) sowie *Penicillium funiculosum* (PF, ATCC 36839) als Testpilz. Die Versuche werden in Petrischalen auf Dextrosenährböden durchgeführt.

Vorbereitung der Probe

[0051] 50 g des auszurüstenden Gutes werden in getrennten Ansätzen mit unterschiedlichen Konzentrationen des zu untersuchenden Fungizids versetzt und mit einem Korbrührer 3–5 min homogenisiert.

Herstellung der Testobjekte

[0052] 90 × 270 mm große Trägermaterialien aus Papier (Schleicher & Schüll Nr. 2589 B/X 24078) werden mit dem Testmaterial beschichtet. Die Farb- bzw. Putzproben werden im Rakelauftrag mit einer Nassschichtdicke von 250 µm beschichtet. Die Rakel muss eine Öffnung von mindestens 6,5 cm Breite haben. Bei Putzen richtet sich die Schichtdicke wie in der Praxis nach der Korngröße. Die beschichteten Trägermaterialien, im Folgenden als Prüfkörper bezeichnet, werden anschließend 5 Tage waagrecht getrocknet.

Vorbehandlung der Prüfkörper

[0053] Mit der Vorbehandlung der Prüfkörper soll die im praktischen Gebrauch mögliche Entfernung von Mikrobioziden durch Witterungseinflüsse simuliert werden.

[0054] Die Prüfkörper werden 72 Stunden in fließendem Leitungswasser von 15 ± 5 °C mit einer Durchflusgeschwindigkeit von 1 l/min gewässert und anschließend 2 Tage getrocknet. Der Querschnitt des Gefäßes für die Wässerung beträgt in der Fließrichtung 1.000 ± 500 cm². Aus den vorbehandelten Prüfkörpern werden Probekörper mit einem Durchmesser von 5 cm ausgestanzt und in einer Co⁶⁰-Quelle mit mindestens 10 kGy sterilisiert.

Versuchsdurchführung

Beimpfung und Bebrütung

[0055] Der in der Petrischale verfestigte Sabouraud-Dextrose-Agar wird mit 0,2 ml Sporensuspension (10^7 Sporen/ml) beimpft und mit dem sterilen Drigalski-Spatel oder einem abgewinkelten sterilen Glasstab ausplatziert. Danach werden die vorbehandelten Probekörper mit einer Pinzette gleichmäßig auf die beimpfte Nährbodenoberfläche aufgelegt. Dabei ist auf vollflächigen Kontakt des Probekörpers mit der Nährbodenoberfläche zu achten. Anschließend wird bei 30 °C + 2 °C drei Wochen bebrütet. Für andere Testkeime muss die Bebrütungstemperatur angepasst werden, um optimales Wachstums zu erreichen.

Bewertung

[0056] Nach einer, zwei oder drei Wochen werden die Probenkörper hinsichtlich des Pilzwachstums untersucht. Die Auswertung erfolgt visuell oder – falls dies zum Ausschluss von Fremdinfektionen erforderlich ist – mit der Lupe. Wird Fremdbewuchs in für die Auswertung erheblich störendem Umfang beobachtet, kann der Versuch nicht bewertet werden und ist zu wiederholen. Für die Bewertung der Proben wird folgende Bewertungsskala zugrundegelegt:

00 = ganze Platte frei von Bewuchs*

0 = Hofbildung (bewuchsfreie Zone im Umkreis der Probe)*

(0) = Pilz ist bis an die Probe herangewachsen*

1 = Probe nur am Rand bewachsen*

2 = Probe vom Rand her bewachsen (weniger als 25 %)

3 = Probenoberfläche mit einzelnen Kolonien bewachsen (25-75%)

4 = Probenoberfläche verbreitet bewachsen (75% und mehr, jedoch nicht die ganze Fläche)

5 = Probenoberfläche vollständig bewachsen (100%)

* Proben mit den Bewertungen 00, 0, (0) und 1 können als "wirksam ausgerüstet gegen Pilzwachstum" bezeichnet werden.

2. Herstellung von Konservierungsmitteln

Methode A

[0057] Aus den in der folgenden Tabelle angegebenen Bestandteilen wurden jeweils aus zwei Teilmengen Konservierungsmittel formuliert (Tabelle 1).

Tabelle 1

Teilmenge	Bestandteil	I (Vergleich) Teile	II Teile
1	Gereinigtes Wasser	25,92	25,92
	Nichtionisches Tensid	0,50	0,50
	Carbendazim	8,00	8,00
	1,2-Benzisothiazolin-3-on	0,03	0,03
	Entschäumer	0,05	0,05
	Terbutryn	5,50	5,50
2	Gereinigtes Wasser	48,89	46,78
	Kaliumdisulfit		2,11
	Gebindekonservierungsmittel	0,06	0,06
	Verdicker	0,55	9,55
	Emulgator	1,50	1,50
	Kathon 893	9,00	9,00

[0058] Zur Herstellung der Teilmenge 1 wurde jeweils Wasser vorgelegt und dazu nichtionisches Tensid, Carbendazim, 1,2-Benzisothiazolin-3-on, Entschäumer und Terbutryn zugegeben und ca. 30 Minuten auf dem Magnetrührer verrührt. Anschließend wurde in einer Perlmühle vermahlen, bis die Feinheit maximal 10 µm betrug. Zur Herstellung der Teilmenge 2 wurde wiederum Wasser vorgelegt und dazu Gebindekonservierungsmittel, Emulgator und N-Octylisothiazolon (Kathon 893 ist eine 45sige Lösung von N-Octylisothiazolon in 1,2-Propylen glykol) sowie, bei dem erfindungsgemäßen Konservierungsmittel II, Kaliumdisulfit zugegeben, dann unter

Rühren Verdicker zugegeben und homogen verrührt und ca. 1 h rühren gelassen. Die Teilmengen wurden dann gemischt. Konservierungsmittel I ist nicht erfindungsgemäß, in dem erfindungsgemäßen Konservierungsmittel II beträgt das Molverhältnis von Isothiazolon zu Kaliumdisulfit etwa 1 : 1.

Methode B

[0059] Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Konservierungsmittels III wurden die folgenden Bestandteile verwendet (Tabelle 2):

Tabelle 2

Teilmenge	Bestandteil	III Teile
1	Gereinigtes Wasser	34,81
	Nichtionisches Tensid	0,50
	Carbendazim	8,00
	1,2-Benzisothiazolin-3-on	0,03
	Entschäumer	0,05
	Terbutryn	5,50
	Kaliumdisulfit	2,11
	Kathon 893	9,00
2	Gereinigtes Wasser	37,89
	Gebindekonservierungsmittel	0,06
	Verdicker	0,55
	Emulgator	1,50

[0060] Die Teilmenge 1 wurde hergestellt, indem Wasser vorgelegt und die übrigen Bestandteile unter Rühren zugegeben wurden. Anschließend wurde noch etwa 30 min lang gerührt und dann in einer Perlmühle vermahlen, bis die Feinheit max. 10 µm betrug. Zur Herstellung der Teilmenge 2 wurde Wasser vorgelegt, dazu Kaliumdisulfit, Gebindekonservierungsmittel und Emulgator gegeben. Anschließend wurde der Verdicker eingerührt und ca. 1 Stunde rühren gelassen. Die Teilmengen wurden dann homogen gemischt. In dem erfindungsgemäßen Konservierungsmittel III beträgt das Molverhältnis von Kaliumdisulfit zu Isothiazolon wiederum etwa 1 : 1.

Methode C

[0061] Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Konservierungsmittels IV in einem Ein-Topf-Verfahren wurden die folgenden Bestandteile verwendet (Tabelle 3):

Tabelle 3

Bestandteil	IV Teile
Gereinigtes Wasser	30,0
Nichtionisches Tensid	1
Entschäumer	0,05
Zinkoxid	10
Terbutryn	6
1,2-Benzisothiazolin-3-on	0,03
Gereinigtes Wasser	6,42
Emulgator	0,5
Kathon 893	4,5
Kaliumdisulfit	1,05
Verdicker	0,45
Zinkpyrithion-Dispersion (48%ig)	40,0

[0062] Dazu wurden 30 Teile Wasser vorgelegt und unter Rühren wurden das nichtionische Tensid, der Entschäumer, Zinkoxid, Terbutryn und 1,2-Benzisothiazolin-3-on zugegeben. Nach 30minütigem Vordispersieren mit einer Dissolverscheibe wurde in einer Perlmühle vermahlen, bis die Feinheit maximal 15 µm betrug. Dazu wurden dann 6,42 Teile Wasser, der Emulgator, Kathon 893 und Kaliumdisulfit gegeben und 30 Minuten lang weitergerührt, dann wurden der Verdicker und die Zinkpyrithion-Dispersion zugegeben und homogen verrührt. Man erhält eine homogene, weiß-hellbeige Dispersion. Dieses Konservierungsmittel IV stellt ein fungizides und algizides, Carbendazim-freies Konservierungsmittel mit Wirksamkeit gegen Alternaria-Spezies dar.

Methode D

Herstellung des Konservierungsmittels V (Vergleich)

[0063] Es wurde ein mit dem erfindungsgemäßen Konservierungsmittel IV vergleichbares Konservierungsmittel V hergestellt, das kein Kaliumdisulfit enthielt:

Zur Herstellung der Teilmenge 1 wurden 10 Teile gereinigtes Wasser vorgelegt und dann unter Rühren 20 Teile Zinkpyrithion-Dispersion (48%ig), 10 Teile Zinkoxid, 5 Teile Terbutryn und 0,03 Teile 1,2-Benzisothiazolin-3-on zugegeben und anschließend 60 Minuten mit einem Propellerrührer gerührt. Danach wurde die Teilmenge 1 in einer Perlmühle vermahlen, bis die Feinheit maximal 15 µm betrug.

[0064] Zur Herstellung der Teilmenge 2 wurden 39,31 Teile gereinigtes Wasser vorgelegt, unter Rühren 0,06 Teile Gebindekonservierungsmittel und 0,5 Teile Verdicker zugegeben und 1 Stunde lang quellen gelassen. Dann wurden 0,6 Teile Emulgator, 4,5 Teile Kathon 893 und 10 Teile Zinkpyrithion (48%ig) zugegeben und homogen gerührt. Die Teilmengen I und II wurden dann homogen verrührt. Man erhält eine weiß-hellbeige Dispersion.

3. Lagerstabilität von Konservierungsmitteln

[0065] Die Konservierungsmittel 2, II und III wurden bei 4 °C, 25 °C und 40 °C jeweils insgesamt 1 Jahr lang in Flaschen aus Polyethylen gelagert. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt (Tabelle 4).

Tabelle 4

		I	II	III
Aussehen der Dispersion				
4 °C	3 Monate	homogen	homogen	homogen
	6 Monate	inhomogen	homogen	homogen
	9 Monate	inhomogen	homogen	homogen
	12 Monate	inhomogen	homogen	homogen
25 °C	3 Monate	homogen	homogen	homogen
	6 Monate	homogen	homogen	homogen
	9 Monate	homogen	homogen	homogen
	12 Monate	inhomogen	homogen	homogen
40 °C	3 Monate	homogen	homogen	homogen
	6 Monate	homogen	homogen	homogen
	12 Monate	inhomogen	homogen	homogen

Ergebnis:

[0066] Die nicht-erfindungsgemäße Konservierungsmitteldispersion I wird bei Lagerung bei 4 °C bereits nach 6 Monaten inhomogen (Nadeln in einer breiigen, inhomogenen Dispersion). Bei Lagerung bei 25 °C bzw. 40 °C traten diese Inhomogenitäten erst nach ca. 1 Jahr auf. Demgegenüber sind die erfindungsgemäßen Konservierungsmitteldispersionen II und III bei Lagerung bei 4 °C, 25 °C oder 40 °C unverändert homogen (Teilchengröße < 10 µm). Dies belegt die erfindungsgemäße Lagerstabilisierung von Dispersionen, die Triazin und Isothiazolon enthalten.

[0067] Während das erfindungsgemäße Konservierungsmittel IV bei Lagerung bei 3 °C, 25 °C und 40 °C jeweils eine homogene, weiß-hellbeige Dispersion und stabil bleibt, lässt die nicht-erfindungsgemäße Konservierungsmitteldispersion V bereits nach 4 Monaten Lagerung bei 3 °C, 25 °C und 40 °C jeweils eine Kristallbildung erkennen.

4. Fungizide und algistatische Ausrüstung einer Reinacrylat-Fassadenfarbe

[0068] Es wurde eine unkonservierte Reinacrylat-Fassadenfarbe verwendet, wobei die angegebenen Mengen der Konservierungsmittel I und II eingearbeitet wurden (Angaben in Gew.-%).

a) Algistatische Ausrüstung ohne Auswaschbelastung

Tabelle 5

	Einsatzkonzentration	Hemmhof in mm	Bewuchs auf der Oberfläche	Delta E / Bemerkung	
Blindwert		0	++	o.B.	Referenz
I	2,0 %	> 18	-	0,16	o.B.
	1,0 %	> 18	-	0,17	o.B.
	0,5 %	> 18	-	0,17	o.B.
II	2,0 %	> 18	-	0,13	o.B.
	1,0 %	> 18	-	0,16	o.B.
	0,5 %	> 18	-	0,16	o.B.

b) Algistatische Ausrüstung bei 72 Stunden Auswaschbelastung

Tabelle 6

	Einsatzkonzentration	Hemmhof in mm	Bewuchs auf der Oberfläche	Delta E / Bemerkung	
Blindwert		0	++	o.B.	Referenz
I	2,0 %	> 18	-	0,40	etwas grau
	1,0 %	> 18	-	0,38	o.B.
	0,5 %	> 18	-	0,34	o.B.
II	2,0 %	> 18	-	0,39	o.B.
	1,0 %	> 18	-	0,37	o.B.
	0,5 %	> 18	-	0,37	o.B.

c) Fungizide Ausrüstung ohne Auswaschbelastung

Tabelle 7

	Einsatzkonzentration	Testkeime					
		AN		PF		AL	
		1.	2.	1.	2.	1.	2.
		Woche		Woche		Woche	
Blindwert		5	5	5	5	5	5
I	2,0 %	0	0	00	0	0	1
	1,0 %	0	0	0	0	(0)	2
	0,5 %	0	0	0	0	1	2
II	2,0 %	0	0	0	0	(0)	1
	1,0 %	0	0	0	0	1	2
	0,5 %	0	0	0	0	2	3

d) Fungizide Ausrüstung bei 72 Stunden Auswaschbelastung

Tabelle 8

	Einsatzkonzentration	Testkeime					
		AN		PF		AL	
		1.	2.	1.	2.	1.	2.
		Woche		Woche		Woche	
Blindwert		5	5	5	5	5	5
I	2,0 %	(0)	(0)	0	0	5	5
	1,0 %	1	1	0	0	5	5
	0,5 %	1	1	(0)	(0)	5	5
II	2,0 %	(0)	(0)	0	0	5	5
	1,0 %	(0)	(0)	0	0	5	5
	0,5 %	1	1	(0)	(0)	5	5

Ergebnis:

[0069] Aus den Untersuchungen zur fungiziden bzw. algistatischen Ausrüstung ergibt sich, dass durch Zugabe des Stabilisators eine Hemmung der mikrobiziden Wirkung nicht hervorgerufen wird. Bei hohen Einsatzkonzentrationen tritt darüber hinaus mit dem erfindungsgemäßen Konservierungsmittel II nicht die mit dem nicht-erfindungsgemäßen Konservierungsmittel I beobachtete, leichte Graufärbung der Fassadenfarbe auf.

Patentansprüche

- Konservierungsmittel mit algizider und fungizider Wirkung in Form einer Dispersion, das
 - mindestens ein algizides Triazin,
 - mindestens ein fungizides Isothiazolon und
 - mindestens einen Dispersionsstabilisator umfasst, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus
 - Sulfitsalz, Hydrogensulfitsalz, Sulfid-freisetzender und Hydrogensulfid-freisetzender Verbindung und
 - Hypophosphitsalz und Hypophosphitsalz-freisetzender Verbindung.
- Konservierungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es ferner d) mindestens ein Imidazolderivat umfasst, insbesondere Methylbenzimidazol-2-ylcarbamat.
- Konservierungsmittel nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Triazinverbindung ausgewählt ist aus N²,N⁴-Diisopropyl-6-methylthio-1,3,5-triazin-2,4-diamin, N²-tert-Butyl-N⁴-ethyl-6-methylthio-1,3,5-triazin-2,4-diamin und N²-tert.-Butyl-N⁴-cyclopropyl-6-methylthio-1,3,5-triazin-2,4-diamin.
- Konservierungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Isothiazolon ein Isothiazolin-3-on ist und ausgewählt ist aus N-Octylisothiazolon, N-Methylisothiazolon, 5-Chlor-N-methylisothiazolon, 4,5-Di-chlor-N-octylisothiazolon, Benzisothiazolon, und N-Butyl-benzisothiazolon.
- Konservierungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Dispersionsstabilisator ausgewählt ist aus Schwefeldioxid, wässriger Schwefeldioxidlösung, Alkalimetallsulfiten, Ammoniumsulfid, Bis(bis(2-hydroxyethyl)ammonium)sulfid, Bis(triethylammonium)sulfid, Bis((2-hydroxyethyl)ammonium)sulfid, Erdalkalimetallsulfiten, Glyoxal-bis-Natriumhydrogensulfid-Addukt, Glutardialdehyd-bis-Natrium-hydrogensulfid, Ligninsulfonsäuren und Sulfidablaugen.
- Konservierungsmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Dispersionsstabilisator ein Alkalimetallsulfitsalz ist, insbesondere Kaliumdisulfid.
- Konservierungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Dispersi-

onsstabilisator ausgewählt ist aus Alkalimetallhypophosphiten, Ammoniumhypophosphit, Erdalkalimetallhypophosphiten, Zinkhypophosphit und Thiabendazolhypophosphit.

8. Konservierungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von b) Isothiazolon zu c) Stabilisator 1 : 10 bis 10 : 1 beträgt, bevorzugt 1 : 2 bis 2 : 1, insbesondere 1 : 1,5 bis 1,5 : 1, wie 1 : 1, 1 bis 1, 1 : 1.

9. Konservierungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtanteil a), b), c) und gegebenenfalls d) 1 bis 99 Gew.-% beträgt, vorzugsweise 5 bis 60 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%.

10. Konservierungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es a) 1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 9 Gew.-%, bevorzugter 4 bis 7 Gew.-%, Triazin umfasst.

11. Konservierungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es b) 1 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-%, bevorzugter 3 bis 5 Gew.-%, Isothiazolon umfasst.

12. Konservierungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es c) 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-%, bevorzugter 1,5 bis 2,5 Gew.-%, Dispersionsstabilisator umfasst.

13. Konservierungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es d) 2 bis 13 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 11 Gew.-%, insbesondere 6 bis 9 Gew.-% Imidazolderivat umfasst.

14. Konservierungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es weniger als 10 Gew.-% Lösungsmittel enthält, vorzugsweise weniger als 7 Gew.-% und insbesondere weniger als 5 Gew.-%.

15. Konservierungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es ferner einen oder mehrere funktionelle Zusatzstoffe enthält.

16. Konservierungsmittel nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Zusatzstoff ausgewählt ist aus nichtionischen Tensiden, Entschäumern, Zinkoxid, Gebindekonservierungsmitteln, Verdickern, Stärke, Zinkpyrithion, Benzalkoniumsalzen, Bardac-22-Salzen, Vantocil IB-Salzen, Thiabendazol, Dodecylguanidiniumacetat, Iodpropinylbutylcarbamate, Diuron, Benzothiophen-2-cyclohexylcarboxamid und Emulgatoren.

17. Konservierungsmittel nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass es als Zusatzstoff 0 bis 2 Gew.-% nichtionisches Tensid, 0 bis 0,2 Gew.-% Entschäumer, 0 bis 20 Gew.-% Zinkoxid, 0 bis 0,2 Gew.-% Gebindekonservierungsmittel und/oder 0 bis 1 Gew.-% Verdicker enthält.

18. Konservierungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es im Wesentlichen aus

- a) 5,6 Gew.-% N²-tert-Butyl-N⁴-ethyl-6-methylthio-1,3,5-triazin-2,4-diamin,
 - b) 4 Gew.-% N-Octylisothiazolon,
 - c) 2 Gew.-% Kaliumdisulfit und
 - d) 7,8 Gew.-% Carbendazim
- und als Rest Wasser besteht.

19. Konservierungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es kein Carbendazim enthält und im Wesentlichen aus

- a) 6 Gew.-% N²-tert-Butyl-N⁴-ethyl-6-methylthio-1,3,5-triazin-2,4-diamin,
 - b) 2 Gew.-% N-Octylisothiazolon,
 - c) 1 Gew.-% Kaliumdisulfit und
 - d) 10 Gew.-% Zinkoxid,
 - e) 19 Gew.-% Zinkpyrithion,
 - f) 1 Gew.-% nichtionisches Tensid
- und als Rest Wasser besteht.

20. Verwendung eines Konservierungsmittels gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche in einer wässrigen Dispersion zum Einsatz in oder auf technischen Produkten für den Innen- oder Außenbereich.

21. Verwendung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass das technische Produkt ausgewählt ist aus Anstrichen, Farben, Putzen, Lacken, Spachtel- und Dichtungsmassen, Kunststoffen, Verbundmaterialien, Holz, Beton, Stein, Papier, Pappe, Leder, Textilien, Leimen und Klebstoffen.

22. Verwendung nach Anspruch 20 oder Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass das technische Produkt
bei einem pH-Wert von 1 bis 13 vorliegt, vorzugsweise 3 bis 12, oder
bei einem pH-Wert von 11 oder höher vorliegt, vorzugsweise höher als 12, insbesondere höher als 13.

23. Verwendung nach einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass 0,1 bis 5 Gew.-% des Konservierungsmittels eingesetzt werden, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-%, insbesondere 1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das technische Produkt.

24. Verwendung von
i) Sulfitsalz, Hydrogensulfitsalz, Sulfit-freisetzender Verbindung oder Hydrogensulfit-freisetzender Verbindung oder
ii) Hypophosphitsalz oder Hypophosphit-freisetzender Verbindung
zur Stabilisierung einer Zusammensetzung, die
a) mindestens ein algizides Triazin und
b) mindestens ein fungizides Isothiazolon umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen