



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 314 769**

51 Int. Cl.:
A01N 43/40 (2006.01)
A01N 43/80 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06005869 .0**
96 Fecha de presentación : **20.08.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1671542**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.06.2006**

54 Título: **Composición biocida sinérgica con piritiona y octilisotiazolinonas.**

30 Prioridad: **21.08.2000 DE 100 40 814**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2009

73 Titular/es: **THOR GmbH**
Landwehrstrasse 1
67346 Speyer, DE

72 Inventor/es: **Antoni-Zimmermann, Dagmar;**
Baum, Rüdiger;
Wunder, Thomas y
Schmidt, Hans-Jürgen

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 314 769 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

Composición biocida sinérgica con piritiona y otilisotiazolinonas.

5 La invención se refiere a una composición biocida como aditivo para materiales que pueden ser infestados por microorganismos, con un contenido en una piritiona como principio activo biocida. De forma particular la invención se refiere a una composición biocida, que es adecuada como agente algicida y fungicida para la conservación de objetos y materiales industriales.

10 Se usan en muchos ámbitos composiciones biocidas, por ejemplo, para combatir algas, hongos y bacterias dañinas. A los múltiples principios activos biocidas pertenecen, por ejemplo, también piritiona de cinc y sodio, como se desprende de los documentos US 5562995 y US 5883154. El primer documento se refiere entre otros a evitar una coloración no deseada en una mezcla antimicrobiana acuosa, que contiene tanto iones de hierro o cobre como también piritiona como un principio activo antimicrobiano. Evitar una coloración se realiza con adición de iones de cinc. El segundo documento se refiere entre otros a impedir o eliminar una coloración no deseada de una mezcla antimicrobiana con un contenido en una resina, en iones de hierro o cobre y una piritiona con adición de iones de cinc.

15 Además se informó del efecto biocida de 2-n-octilisotiazolin-3-ona, que se usa según el documento EP-0676140-A1, por ejemplo, en mezcla con metilisotiazolin-3-ona.

20 También se puede adquirir en el mercado 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona como fungicida, por ejemplo, con la designación "Rozone® 2000" de Rohm and Haas Company o con la designación "ACTICIDE®" DT de Thor GmbH.

25 De la solicitud de patente japonesa 1992/353836 se conoce una composición microbicida, que contiene 2-piridin-3-ol-1-óxido de cinc, por ejemplo piritiona de cinc, y por ejemplo, butilcarbamato de 3-yodo-2-propinilo.

30 Además se describe en la solicitud de patente japonesa 1993/99195 un material textil, que está dotado con un agente para combatir el crecimiento de hongos sobre las fibras textiles. Este agente contiene el éster 3-yodo-2-propinílico del ácido N-n-butilcarbámico, por ejemplo N-butil-carbamato de 3-yodo-2-propinilo, y por ejemplo bis(2-piridiltio-1-oxidono)-cinc, por ejemplo piritiona de cinc.

35 También se facilitan en el documento US 5464622 composiciones antimicrobianas, que contienen la sal de cinc del N-óxido de 2-mercaptopiridina, por ejemplo, piritiona de cinc, y propargilbutilcarbamato de yodo.

40 Adicionalmente el documento WO 98/21962 se refiere a composiciones algicidas, que contiene una mezcla de piritiona de cinc y un compuesto de halopropinilo, por ejemplo, butilcarbamato de 3-yodo-2-propinilo.

45 Del documento EP 0492811 A1 se conocen composiciones antimicrobianas que contienen 4,5-polimetilen-4-isotiazolin-3-ona y una piritiona. Adicionalmente pueden presentarse también otras isotiazolin-3-onas en forma de 2-metilisotiazolin-3-ona, 5-cloro-2-metilisotiazolin-3-ona, bencisotiazolin-3-ona o 2-metilbencisotiazolin-3-ona.

50 En el estado de la técnica citado previamente no hay indicación alguna de composiciones que presenten además de piritiona de cinc una otilisotiazolin-3-ona.

55 Las composiciones biocidas conocidas, que contienen uno de los principios activos biocidas citados previamente, no son satisfactorias para determinados fines de aplicación. Esto es particularmente válido en su uso como agentes conservantes para el equipamiento biocida de objetos o recubrimientos cuyas superficies se infestan frecuentemente según la experiencia por algas u hongos. Una infestación por algas u hongos no sólo hace que las superficies no tengan buen aspecto visual, sino que puede conducir también al daño del material y al acortamiento de la duración de uso de los objetos y superficies correspondientes. La infestación microbiana de objetos o de recubrimientos aplicados sobre estos aparece sobre todo en lugares con gran humedad, tanto en el ámbito interior, por ejemplo, en edificios de la industria alimentaria, de lecherías o fábricas de cervezas, así como también en el ámbito exterior, sobre todo en edificios que están expuestos a condiciones meteorológicas desfavorables, por ejemplo, en fachadas del edificio con deficiente irradiación solar. De forma particular son muy poco resistentes recubrimientos que contienen un de los principios activos biocidas citados previamente, frente a la colonización, por ejemplo, con especies de *Alternaria* u otros hongos del grupo de los citados "hongos negros". Por una parte el crecimiento microbiano conduce a un perjuicio visual y a una coloración considerable. Por otra parte los distintos principios activos biocidas tienden a teñir con la acción de la radiación UV.

60 Finalmente es deseable conseguir con los principios activos por una parte un efecto biocida lo más fuerte posible y por otra parte se tienen que usar a tal fin sólo relativamente pequeñas cantidades de principios activos.

65 La invención se basa por tanto en el objetivo de proporcionar una composición biocida mejorada porque sus componentes interactúan sinérgicamente en los materiales y objetos industriales citados previamente, de forma particular en sistemas de recubrimiento como pinturas, barnices y productos de limpieza, y por tanto se puedan usar en concentraciones inferiores que en el caso de componentes individuales para la protección contra infestación y destrucción por microorganismos. Preferiblemente la composición biocida debe ser efectiva frente a bacterias, hongos y algas, de

ES 2 314 769 T3

forma particular frente a hongos mucilaginosos, levaduras, hongos que destruyen la madera y colorean la madera así como algas, además del campo de la anti-incrustación contra organismos marinos relevantes, como *Balus*, *Ascidia*, *Serpula*, *Mytilus*, *Spirorbis*, *Bugula* y *Hydraxoa*. A este respecto la composición biocida debe presentar una actividad frente a especies de *Alternaria* y otros hongos del grupo de los denominados “hongos negros” y también ser lo más estables posible frente a una coloración por acción de luz UV y calor.

Este objetivo lo consigue la invención con una composición biocida del tipo citado al comienzo, que se caracteriza según una primera forma de realización, porque como principios activos biocidas sólo contiene (a) una o varias piritionas y (b) 2-n-octilisotiazolin-3-ona y/o 4,5-dicloro-2-n-octilisotiazolin-3-ona, excepto una composición biocida que contiene el 24,5% en peso de una solución al 45 por ciento en peso de 2-n-octilisotiazolin-3-ona en 1,2-propilenglicol, el 17,5% en peso de una mezcla de 40% en peso de piritiona de sodio y el resto agua así como el 58% en peso de fenoxipropanol. Según una segunda forma de realización la composición biocida se caracteriza porque como principios activos biocidas sólo contiene (a) una o varias piritionas, (b) 2-n-octilisotiazolin-3-ona y/o 4,5-dicloro-2-n-octilisotiazolin-3-ona así como (c) uno o varios herbicidas.

La composición biocida de acuerdo con la invención es particularmente adecuada como agente algicida y fungicida para la conservación de materiales industriales sensibles al ataque microbiano. Tales materiales que se deben proteger con esta composición biocida frente al cambio o la destrucción microbiana son, por ejemplo, sistemas de recubrimiento como pinturas, barnices, productos de limpieza o pinturas anti-incrustación, así como objetos de plástico, agentes refrigerantes, líquidos de transmisión de calor, adhesivos, colas, papel, cartón, cuero, textiles y madera.

Ejemplos de microorganismos que colonizan los materiales y objetos industriales del tipo citado previamente son representantes de los siguientes géneros:

Alternaria, como *Alternaria alternata*,

Aspergillus, como *Aspergillus niger*,

Aureobasidium, como *Aureobasidium pullulans*,

Chaetomium, como *Chaetomium globosum*,

Coniophora, como *Coniophora puetana*,

Cladosporium, como *Cladosporium cladosporoides*,

Candida, como *Candida albicans*,

Lentinus como *Lentinus tigrinus*,

Penicillium como *Penicillium funiculosum*,

Rhodotorula, como *Rhodotorula rubra*,

Sclerophoma, como *Sclerophoma pityophila*,

Trichoderma, como *Trichoderma viride*,

Ulocladium, como *Ulocladium atrum*,

Escherichia como *Escherichia coli*,

Pseudomonas como, *Pseudomonas aeruginosa*,

Staphylococcus como *Staphylococcus aureus*.

La composición biocida de acuerdo con la invención que es adecuada de forma particular como agente conservante para sistemas de recubrimiento, presenta las siguientes propiedades positivas:

a) buen efecto algicida;

b) buen efecto fungicida;

c) buena actividad contra especies de *Alternaria* y otros gérmenes problemáticos comparativamente de difícil inactivación en el campo de la conservación, de forma particular de la conservación de película y de la protección de materiales, por ejemplo, en recubrimientos en forma de pinturas, barnices anti-incrustación, barnices y productos de limpieza, y para la protección de madera, cuero y plásticos;

ES 2 314 769 T3

- d) buena estabilidad también con gran carga de lixiviación así como carga con luz ultravioleta, calor, condiciones de meteorología y clima extremas así como condiciones de cambios meteorológicos;
- e) efecto biocida a largo plazo a pesar de la baja concentración de la composición biocida usada;
- f) baja toxicidad frente a seres humanos y mamíferos;
- g) muy baja presión de vapor de los principios activos biocidas;
- h) relación de precio y rendimiento favorable.

La composición biocida de acuerdo con la invención se caracteriza porque la mezcla conduce por una parte con una o varias piritionas y por otra parte 2-n-octiliso-tiazolin-3-ona y/o 4,5-dicloro-2-n-octilisotiazolin-3-ona a un efecto biocida sinérgico. Esto hace posible, por ejemplo, que si se desea un buen efecto algicida se pueda prescindir de un algicida adicional.

De acuerdo con la invención en la composición biocida se encuentra la piritiona preferiblemente en forma de piritiona de cinc o de sodio, de forma particular en forma de piritiona de cinc. Se pueden usar también piritiona de cobre y de hierro. Estos dos últimos compuestos presentan una coloración propia fuerte y por tanto sólo son adecuados para aplicaciones especiales, por ejemplo, para una aplicación anti-incrustación.

También es favorable que la piritiona esté presente en la composición en una concentración del 0,1 al 99,9% en peso, de forma particular del 0,5 al 99,5% en peso y la 2-n-octilisotiazolin-3-ona y/o la 4,5-dicloro-2-n-octilisotiazolin-3-ona en una concentración del 0,1 al 99,9% en peso, referido respectivamente a la composición biocida total.

La composición biocida de acuerdo con la invención contiene por una parte la piritiona y por otra parte la 2-n-octilisotiazolin-3-ona y/o la 4,5-dicloro-2-n-octilisotiazolin-3-ona preferiblemente en la relación en peso de 1:1000 a 1000:1, de forma particular de 1:99 a 99:1, con especial preferencia de 1:10 a 10:1, con muy especial preferencia de 1:3 a 3:1.

Es conveniente que los principios activos biocidas de la composición de acuerdo con la invención se usen en combinación con un medio líquido polar o no polar en los sistemas sensibles a contaminación microbiana. A este respecto puede estar predeterminado este medio, por ejemplo, en la composición biocida y/o en el sistema que se va a conservar.

Medios líquidos polares preferidos son alcoholes, ésteres, glicoles, glicoléteres, glicoléteres y 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiolmonoisobutirato (que se puede obtener con la denominación comercial "Texanol" de Eastman Chemical Company).

Medios líquidos no polares preferidos son aromatos, como alquilbencenos, por ejemplo xileno y tolueno, parafinas, ésteres no polares, como ftalatos y ésteres de ácidos grasos, ácidos grasos epoxidados y sus derivados así como aceites de silicona.

La composición biocida de acuerdo con la invención presenta preferiblemente un valor del pH en el intervalo de 4 a 10, de forma particular en el intervalo de 6 a 8.

Los principios activos biocidas citados previamente, a saber, la piritiona que se presenta, por ejemplo, en forma de piritiona de cinc, sodio, cobre y/o hierro, así como la 2-n-octiliso-tiazolin-3-ona y/o al 4,5-dicloro-2-n-octilisotiazolin-3-ona son sustancias conocidas y se pueden preparar según procedimientos de acuerdo con el estado de la técnica.

En correspondencia a la segunda forma de realización citada previamente la composición biocida de acuerdo con la invención puede contener adicionalmente uno o varios principios activos biocidas distintos en forma de herbicidas, que se seleccionan en función de sistemas especiales que se deben conservar. Se dan a continuación ejemplos de tales herbicidas:

acetoclor, acifluorofén, aclonifén, acroleína, alaclor, aloxidim, ametrina, amidosulfurón, amitrol, sulfato de amonio, anilofós, asulam, atrazina, aziprotrina, benazolina, benfluralina, benfuresat, bensulfurón, bensulid, bentazón, cloridazón, clorimurón, clormethoxifén, clornitrofen, ácido cloroacético, clorpicrina, clortolurón, clorxurón, clorprefam, clorsulfurón, clortal, clortiamid, cinmetilina, cinofulfurón, cletodim, clomazón, clomeprop, clopiralid, cianamid, cianazin, cicloat, cicloxidim, benzofencap, benzotiazurón, bifenox, bilanafós, borax, bromacilo, brombutid, bromfenoxim, bromxinil, butaclor, butamifós, butanaclor, butralina, butilato, carbetamid, CGA 184927, clorambén, clorbromurón, clorbufam, clorflurenol, difenoxurón, difenzoquat, diflufenicán, dimefurón, dimepiperat, dimetaclor, dimet-hametrina, dimetipina, ácido dimetilarsínico, dinitramian, dinoseb, dinoterb, difenamid, dipropetrina, diquat, ditiopir, diurón, dnoc, PPX-A788, 2,4-D, daimurón, dalapón, dazomet, 2,4-DB, desmedifam, desmetrina, dicamba, diclobenilo, diclorprop, diclorprop-P, diclofop, dietatilo, flumetrol, flazasulfurón, fluzifop, fluzifop-P, fluc-loralina, flumeturón, fluorglicofén, fluornitrofen, flupropanat, flurenol, fluridón, flurocloridón, fluoxipir, fomasafén, fusamina, furiloxifén, glufosinato, glifosat, haloxifop, hexazinona, imazametabenz, imazapir, imazaquina, imazetapir,

ES 2 314 769 T3

ioxinilo, isopropalina, isotroturón, isourón, isoxabén, isoxapirifop, lactofén, lenacilo, linurón, LS830556, MCPA, pebulat, pendimetalina, pentaclorfenol, pentanoclor, fracciones de petróleo, fenmedifam, picloram, piperofós, pretilaclor, primisulfurón, prodiamina, proglinazina, prometón, prometrin, propaclor, propanilo, propaquizafop, propazina, profam, propizamid, prosulfocarb, pirazolinat, pirazosulfurón, pirazoxifén, piributicarb, piridat, quinclozac, quinmerac, 5 quinoclamina, quizalofop, quizalofop-P, S-23121, DPX-E96361, DSMA, eglinazina, endotal, epsorcarb, EPTC, etalfluralina, etidimurón, etofumesat, fenoxaprop, fenoxaprop-P, fenurón, flamprop, irgarol 1051, MCPA-tioetilo, MCPB, mecoprop, mecoprop-P, mefenacet, mefluidid, metam, metamitrón, metazaclor, metabenzotiazurón, metazol, metoprotina, metildimurón, metilisotiocianat, metobromurón, metolaclor, metoxurón, metribzina, metsulfurón, molinat, monoalid, monolinurón, MSMA, naproanilid, napropamid, naptalam, neburón, nicosulfurón, nipiraclorfen, norflurazón, 10 orbencarb, orizalina, oxadiazón, oxifluorfen, paraquat, prometrina, simetrina, SMY 1500, sodioclorat, sulfometurón, aceites de alquitrán, TCA, tebutam, tebutiurón, terbacilo, terbumetón, terbutilazina, terbutrina, tiazafurón, tifensulfurón, tiobencarb, tiocarbazilo, tioclorim, tralcoxidim, trialato, triasulfurón, tribenzurón, triclopir, tridifán, trietazina, trifluralina, UB1-C4874, vernolato.

15 La composición biocida de acuerdo con la invención puede contener componentes habituales adicionales, que son conocidos por el especialista en la técnica en el campo de los biocidas como aditivos. Estos son, por ejemplo, agentes espesantes, antiespumantes, sustancias para el ajuste del valor del pH, sustancias aromáticas, coadyuvantes de dispersión y estabilizadores, como tampones, sales de cinc, óxido de cinc y formadores de complejos.

20 En la aplicación práctica la composición biocida se puede aplicar bien como mezcla preparada o con adición separada del biocida y de los componentes habituales de la composición al sistema sensible a contaminación microbiana que se va a conservar. Por lo general la concentración total de biocidas en el sistema sensible a contaminación microbiana que se va a conservar se encuentra, si se trata a este respecto por ejemplo de pinturas, productos de limpieza, plásticos y cuero, en el 0,01 al 10%. Si se usan los biocidas como principios activos anti-incrustación su concentración 25 total en el sistema que se va a conservar es del 0,1 al 50%. En el caso del uso de biocidas para la protección de la madera se usan normalmente con una concentración total del 0,1 al 20%. Estos datos de concentración se refieren respectivamente a la mezcla total del sistema que se va a conservar y a la composición biocida.

Los ejemplos aclaran la invención.

30

Ejemplo 1

35 Con este ejemplo se demuestra el sinergismo de combinaciones de piritiona de cinc (ZnPy) y 2-n-octilisotiazolin-3-ona (OIT) en la composición biocida de acuerdo con la invención.

Para ello se prepararon mezclas acuosas con distintas concentraciones de ZnPy y OIT, y se ensayó el efecto de estas mezclas sobre *Penicillium funiculosum* DSM 12637.

40 Las mezclas acuosas contenían además del componente biocida y agua también un medio nutriente, a saber, un Sabouraud-Maltosa-Bouillon (producto comercial Merk nº 10393). La densidad celular fue de 10^6 gérmenes/ml. El tiempo de incubación fue de 96 horas a 25°C. Cada muestra se agitó a 120 revoluciones/minuto en un agitador de incubación.

45 En la tabla I siguiente se dan las concentraciones usadas de ZnPy y OIT. Además se desprende de la misma si tuvo lugar un crecimiento del microorganismo (símbolo "+") o no (símbolo "-").

50 La tabla I muestra por tanto también las concentraciones mínimas de inhibición (CMI). Según esto resultó con uso de ZnPy sólo un valor de CMI de 2 ppm y con uso de OIT sólo un valor de CMI de 0,5 ppm. Por el contrario los valores de CMI de las mezclas de ZnPy y OIT son claramente inferiores, lo que significa que estas mezclas actúan en su combinación sinérgicamente.

55

60

65

ES 2 314 769 T3

TABLA I

Valores de CMI de ZnPy + OIT relativos a *Penicillium funiculosum* DSM 12637 en un tiempo de incubación de 96 horas/25°C

5

10

15

20

25

30

Concentración de ZnPy (ppm)	3	2	1	0,75	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
0,75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
0,3	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
0,2	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
0,1	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
0	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+

35

El sinergismo que se da se representa estadísticamente con los valores del índice de sinergia calculados en la tabla II. El cálculo del índice de sinergia es según el procedimiento de F. C. Kull y col., Applied Microbiology, tomo 9 (1961), página 538. Aquí se calcula el índice de sinergia con la siguiente fórmula:

$$\text{Índice de sinergia IS} = Q_a/Q_A + Q_b/Q_B$$

40

Con la aplicación de esta fórmula en el sistema biocida aquí ensayado los términos en la fórmula tienen el siguiente significado:

45

Q_a = concentración de ZnPy en la mezcla biocida de ZnPy y OIT

Q_A = concentración de ZnPy como biocida individual

Q_b = concentración de OIT en la mezcla biocida de ZnPy y OIT

50

Q_B = concentración de OIT como biocida individual

55

Si el índice de sinergia presenta un valor superior a 1, esto significa que presenta un antagonismo. Si el índice de sinergia adquiere el valor 1, esto significa que se da una adición de efecto de ambos biocidas. Si el índice de sinergia adquiere un valor inferior a 1, esto significa que se da un sinergismo de ambos biocidas.

60

Con uso simultáneo de ZnPy y OIT se dio un sinergismo. El cálculo del índice de sinergia resulta de la tabla II. Según ésta, con *Penicillium funiculosum* DSM 12637 se encontraba el índice de sinergia más bajo (0,58) con una mezcla del 88,2% en peso de ZnPy y del 11,8% de OIT.

65

ES 2 314 769 T3

TABLA II

Cálculo del índice de sinergia de ZnPy + OIT referido a Penicillium funiculosum DSM 12637 con un tiempo de incubación de 96 horas/25°C

5

	CMI en		Concentración total ZnPy + OIT Q _a + Q _b (ppm)	Concentración		Q _a /Q _A	Q _b /Q _B	Índice de sinergia Q _a /Q _A + Q _b /Q _B
	Concentración de ZnPy Q _a (ppm)	Concentración de OIT Q _b (ppm)		ZnPy (% en peso)	OIT (% en peso)			
	0	0,5	0,5	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
	0,2	0,4	0,6	33,3	66,7	0,10	0,80	0,90
20	0,3	0,3	0,6	50,0	50,0	0,15	0,60	0,75
	0,4	0,2	0,6	66,7	33,3	0,20	0,40	0,60
	0,5	0,2	0,7	71,4	28,6	0,25	0,40	0,65
25	0,75	0,1	0,85	88,2	11,8	0,38	0,20	0,58
	1	0,1	1,1	90,9	9,1	0,50	0,20	0,70
30	2	0	2	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

Ejemplo 2

35 De forma similar al ejemplo 1 se demostró el sinergismo de ZnPy y OIT frente al microorganismo *Penicillium funiculosum* IMI 211742.

Las preparaciones de ensayo contenían un Sabouraud-Maltosa-Bouillon como medio nutriente. La densidad de células fue de 10⁶ gérmes/ml. El tiempo de incubación fue de 72 horas a 25°C. Cada muestra se incubó a 120 revoluciones/minuto en un agitador de incubación.

De la tabla III siguiente se desprenden los valores CMI de la composición biocida ensayada. El valor CMI con uso de ZnPy fue sólo de 1 ppm y con uso de OIT sólo de 0,75 ppm.

45

(Tabla pasa a página siguiente)

50

55

60

65

ES 2 314 769 T3

TABLA III

Valores CMI de ZnPy + OIT relativos a *Penicillium funiculosum* IMI 211742 con un tiempo de incubación de 72 h/25°C

5

10

15

20

25

30

Concentración de ZnPy (ppm)	Concentración de OIT (ppm)									
	3	2	1	0,75	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
0,4	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
0,3	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
0,2	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
0,1	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
0	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+

35

Con uso simultáneo de ZnPy y OIT se dio un sinergismo. El cálculo del índice de sinergia resulta de la tabla IV. Según ésta, con *Penicillium funiculosum* IMI 211742 se encontraba el índice de sinergia más bajo (0,63) con una mezcla del 83,3% en peso de ZnPy y del 16,7% de OIT.

TABLA IV

40

Cálculo del índice de sinergia de ZnPy + OIT referido a *Penicillium funiculosum* IMI 211742 con un tiempo de incubación de 72 horas/25°C

45

50

55

60

65

CMI en		Concentración total ZnPy + OIT Q _a + Q _b (ppm)	Concentración		Q _a /Q _A	Q _b /Q _B	Índice de sinergia Q _a /Q _A + Q _b /Q _B
Concentración de ZnPy Q _a (ppm)	Concentración de OIT Q _b (ppm)		ZnPy (% en peso)	OIT (% en peso)			
0	0,75	0,75	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
0,3	0,5	0,8	37,5	62,5	0,30	0,67	0,97
0,3	0,4	0,7	42,9	57,1	0,30	0,53	0,83
0,4	0,3	0,7	57,1	42,9	0,40	0,40	0,80
0,5	0,2	0,7	71,4	28,6	0,50	0,27	0,77
0,5	0,1	0,6	83,3	16,7	0,50	0,13	0,63
0,75	0,1	0,85	88,2	11,8	0,75	0,13	0,88
1	0	1	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

ES 2 314 769 T3

Ejemplo 3

De forma similar al ejemplo 1 se demostró el sinergismo de ZnPy y DCOIT frente al microorganismo *Penicillium funiculosum* DSM 12637.

Las preparaciones de ensayo contenían un Sabouraud-Maltosa-Bouillon como medio nutriente. La densidad de células fue de 10^6 gérmenes/ml. El tiempo de incubación fue de 96 horas a 25°C. Cada muestra se incubó a 120 revoluciones/minuto en un agitador de incubación.

De la tabla V siguiente se desprenden los valores CMI de la composición biocida ensayada. El valor CMI con uso de ZnPy fue sólo de 2 ppm y con uso de DCOIT sólo de 2 ppm.

TABLA V

Valores CMI de ZnPy + DCOIT relativos a *Penicillium funiculosum* DSM 12637 con un tiempo de incubación de 96 h/25°C

Concentración de ZnPy (ppm)	Concentración de DCOIT (ppm)									
	3	2	1	0,75	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
0,75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
0,4	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
0,3	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
0,2	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
0,1	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
0	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+

Con uso simultáneo de ZnPy y DCOIT se dio un sinergismo. El cálculo del índice de sinergia resulta de la tabla VI. Según ésta, con *Penicillium funiculosum* DSM 12637 se encontraba el índice de sinergia más bajo (0,35) con una mezcla del 57,1 al 71,4% en peso de ZnPy y del 42,9 al 28,6% en peso de DCOIT.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 314 769 T3

TABLA VI

Cálculo del índice de sinergia de ZnPy + DCOIT referido a Penicillium funiculosum DSM 12637 con un tiempo de incubación de 96 horas/25°C

	CMI en		Concentración total ZnPy + DCOIT Q _a + Q _b (ppm)	Concentración		Q _a /Q _A	Q _b /Q _B	Índice de sinergia Q _a /Q _A + Q _b /Q _B
	Concentración de ZnPy Q _a (ppm)	Concentración de DCOIT Q _b (ppm)		ZnPy (% en peso)	DCOIT (% en peso)			
5								
10								
15								
20	0	2	2	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
	0,2	1	1,2	16,7	83,3	0,10	0,50	0,60
	0,3	0,75	1,05	28,6	71,4	0,15	0,38	0,53
25	0,3	0,5	0,8	37,5	62,5	0,15	0,25	0,40
	0,4	0,4	0,8	50,0	50,0	0,20	0,20	0,40
	0,4	0,3	0,7	57,1	42,9	0,20	0,15	0,35
30	0,5	0,2	0,7	71,4	28,6	0,25	0,10	0,35
	0,75	0,1	0,85	88,2	11,8	0,38	0,05	0,43
	1	0,1	1,1	90,9	9,1	0,50	0,05	0,55
35	2	0	2	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

40 Ejemplo 4

De forma similar al ejemplo 1 se demostró el sinergismo de ZnPy y DCOIT frente al microorganismo *Penicillium funiculosum* IMI 211742.

45 Las preparaciones de ensayo contenían un Sabouraud-Maltosa-Bouillon como medio nutriente. La densidad de células fue de 10⁶ gérmenes/ml. El tiempo de incubación fue de 72 horas a 25°C. Cada muestra se incubó a 120 revoluciones/minuto en un agitador de incubación.

50 De la tabla VII siguiente se desprenden los valores CMI de la composición biocida ensayada. El valor CMI con uso de ZnPy fue sólo de 0,75 ppm y con uso de DCOIT sólo de 1 ppm.

55 (Tabla pasa a página siguiente)

60

65

ES 2 314 769 T3

TABLA VII

Valores CMI de ZnPy + DCOIT relativos a *Penicillium funiculosum* IMI 211742 con un tiempo de incubación de 72 h/25°C

Concentración de ZnPy (ppm)	Concentración de DCOIT (ppm)									
	3	2	1	0,75	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
0,3	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
0,2	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
0,1	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
0	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+

Con uso simultáneo de ZnPy y DCOIT se dio un sinergismo. El cálculo del índice de sinergia resulta de la tabla VIII. Según ésta, con *Penicillium funiculosum* IMI 211742 se encontraba el índice de sinergia más bajo (0,73) con una mezcla del 66,7% en peso de ZnPy y del 33,3% en peso de DCOIT.

TABLA VIII

Cálculo del índice de sinergia de ZnPy + DCOIT referido a *Penicillium funiculosum* IMI 211742 con un tiempo de incubación de 72 horas/25°C

Concentración de ZnPy (ppm) Q _a (ppm)	Concentración de DCOIT (ppm) Q _b (ppm)	CMI en Concentración total ZnPy + DCOIT Q _a + Q _b (ppm)	Concentración		Q _a /Q _A	Q _b /Q _B	Índice de sinergia Q _a /Q _A + Q _b /Q _B
			ZnPy (% en peso)	DCOIT (% en peso)			
0	1	1	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
0,1	0,75	0,85	11,8	88,2	0,13	0,75	0,88
0,2	0,5	0,7	28,6	71,4	0,27	0,50	0,77
0,3	0,4	0,7	42,9	57,1	0,40	0,40	0,80
0,4	0,3	0,7	57,1	42,9	0,53	0,30	0,83
0,4	0,2	0,6	66,7	33,3	0,53	0,20	0,73
0,5	0,2	0,7	71,4	28,6	0,67	0,20	0,87
0,75	0	0,75	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

ES 2 314 769 T3

Ejemplo 5

De forma similar al ejemplo 1 se demostró el sinergismo de ZnPy y DCOIT frente al microorganismo *Aspergillus niger* DSM 1957.

Las preparaciones de ensayo contenían un Sabouraud-Maltosa-Bouillon como medio nutriente. La densidad de células fue de 10^6 gérmenes/ml. El tiempo de incubación fue de 72 horas a 25°C. Cada muestra se incubó a 120 revoluciones/minuto en un agitador de incubación.

De la tabla IX siguiente se desprenden los valores CMI de la composición biocida ensayada. El valor CMI con uso de ZnPy fue sólo de 17,5 ppm y con uso de DCOIT sólo de 0,75 ppm.

TABLA IX

Valores CMI de ZnPy + DCOIT relativos a *Aspergillus niger* DSM 1957 con un tiempo de incubación de 72 h/25°C

Concentración de ZnPy (ppm)	Concentración de DCOIT (ppm)												
	5	4	3	2	1	0,75	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0	
20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
12,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
7,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
4	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
3	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
2	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
1	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
0	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+

Con uso simultáneo de ZnPy y DCOIT se dio un sinergismo. El cálculo del índice de sinergia resulta de la tabla X. Según ésta, con *Aspergillus niger* DSM 1957 se encontraba el índice de sinergia más bajo (0,69) con una mezcla del 94,3% en peso de ZnPy y del 5,7% en peso de DCOIT.

ES 2 314 769 T3

TABLA X

Cálculo del índice de sinergia de ZnPy + DCOIT referido a Aspergillus niger DSM 1957 con un tiempo de incubación de 72 horas/25°C

Concentración de ZnPy Q _a (ppm)	CMI en		Concentración total ZnPy + DCOIT Q _a + Q _b (ppm)	Concentración		Q _a /Q _A	Q _b /Q _B	Índice de sinergia Q _a /Q _A + Q _b /Q _B
	Concentración de DCOIT Q _b (ppm)			ZnPy (% en peso)	DCOIT (% en peso)			
0	0,75		0,75	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
1	0,5		1,5	66,7	33,3	0,06	0,67	0,72
2	0,5		2,5	80,0	20,0	0,11	0,67	0,78
3	0,5		3,5	85,7	14,3	0,17	0,67	0,84
4	0,5		4,5	88,9	11,1	0,23	0,67	0,90
5	0,4		5,4	92,6	7,4	0,29	0,53	0,82
5	0,3		5,3	94,3	5,7	0,29	0,40	0,69
7,5	0,3		7,8	96,2	3,8	0,43	0,40	0,83
10	0,3		10,3	97,1	2,9	0,57	0,40	0,97
17,5	0		17,5	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición biocida como aditivo para materiales que pueden ser infestados por microorganismos dañinos, **caracterizada** porque contiene como principios activos biocidas sólo (a) una o varias piritonas y (b) 2-n-octilisotiazolin-3-ona y/o 4,5-dicloro-2-n-octilisotiazolin-3-ona, excepto una composición biocida que contiene el 24,5% en peso de una solución al 45 por ciento en peso de 2-n-octilisotiazolin-3-ona en 1,2-propilenglicol, el 17,5% en peso de una mezcla del 40% en peso de piritona de sodio y el resto agua así como el 58% en peso de fenoxipropanol.
- 10 2. Composición biocida según la reivindicación 1, **caracterizada** porque como componente (a) contiene piritona de cinc, sodio, cobre y/o hierro.
- 15 3. Composición biocida según la reivindicación 2, **caracterizada** porque como componente (a) contiene sólo piritona de cinc.
- 15 4. Composición biocida según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque como componente (b) contiene sólo 2-n-octilisotiazolin-3-ona.
- 20 5. Composición biocida según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque como componente (b) contiene sólo 4,5-dicloro-2-n-octilisotiazolin-3-ona.
- 25 6. Composición biocida según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque como componente (b) contiene una mezcla de 2-n-octilisotiazolin-3-ona y 4,5-dicloro-2-n-octilisotiazolin-3-ona.
- 25 7. Composición biocida como aditivo para materiales que pueden ser infestados por microorganismos dañinos, **caracterizada** porque contiene como principios activos biocidas sólo (a) una o varias piritonas, (b) 2-n-octilisotiazolin-3-ona y/o 4,5-dicloro-2-n-octilisotiazolin-3-ona así como (c) uno o varios herbicidas.
- 30 8. Composición biocida según la reivindicación 7, **caracterizada** porque como componente (a) contiene piritona de cinc, sodio, cobre y/o hierro.
- 35 9. Composición biocida según la reivindicación 7, **caracterizada** porque como componente (a) contiene sólo piritona de cinc.
- 35 10. Composición biocida según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada** porque contiene la piritona en una concentración del 0,5 al 99,5% en peso, referido a la composición biocida total.
- 40 11. Composición biocida según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada** porque contiene la 2-n-octilisotiazolin-3-ona y/o la 4,5-dicloro-2-n-octilisotiazolin-3-ona en una concentración del 0,1 al 99,9% en peso, referido a la composición biocida total.
- 45 12. Composición biocida según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizada** porque contiene la piritona por una parte y la 2-n-octilisotiazolin-3-ona y/o la 4,5-dicloro-2-n-octilisotiazolin-3-ona por otra parte en una relación en peso de 1:1000 a 1000:1.
- 45 13. Composición biocida según la reivindicación 12, **caracterizada** porque la relación en peso es de 1:10 a 10:1.
- 50 14. Composición biocida según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizada** porque contiene la piritona y la 2-n-octilisotiazolin-3-ona y/o la 4,5-dicloro-2-n-octilisotiazolin-3-ona en una concentración total del 0,2 al 100% en peso, referido a la composición biocida total.
- 55 15. Composición biocida según una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizada** porque contiene aditivos habituales en forma de agentes espesantes, antiespumantes, sustancias para el ajuste del valor del pH, sustancias aromáticas, coadyuvantes de dispersión y/o estabilizadores.
- 55 16. Uso de una composición biocida según una de las reivindicaciones 1 a 15 para combatir microorganismos dañinos en objetos y materiales industriales.
- 60 17. Uso según la reivindicación 16, **caracterizado** porque la composición biocida se usa para la conservación de recubrimientos, cuero, plásticos o madera.
- 65 18. Mezcla de sustancias o material conservado contra microorganismos dañinos, **caracterizado** por un contenido en una composición biocida según una de las reivindicaciones 1 a 15.