

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. Januar 2011 (13.01.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/003906 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

A01N 43/80 (2006.01) A01P 1/00 (2006.01)
A01N 59/20 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/059637

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Juli 2010 (06.07.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
09164779.2 7. Juli 2009 (07.07.2009) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): LANXESS Deutschland GmbH [DE/DE];
51369 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): UHR, Hermann [DE/
DE]; Christian Hess-Str. 81, 51373 Leverkusen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: LANXESS Deutschland
GmbH; 51369 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz
2 Buchstabe g)

(54) Title: BIOCIDES AGENTS

(54) Bezeichnung : BIOZIDE MITTEL

(57) Abstract: The present invention relates to storage-stable biocide agents containing at least one halogen-free isothiazolinone, such as in particular 2-methyl-2H-isothiazol-3-one (MIT) and/or 1,2-benzisothiazoline-3-one (BIT) and/or the salts thereof, as well as stabilizing quantities of copper(II) ions, to a method for preserving technical materials using said biocide agents, and to the technical materials treated therewith.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft lagerstabile biozide Mittel enthaltend zumindest ein halogenfreies Isothiazolinon wie insbesondere 2-Methyl-2H-isothiazol-3-on (MIT) und/oder 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT) und/oder dessen Salze sowie stabilisierende Mengen an Kupfer(II)-Ionen, ein Verfahren zur Konservierung von technischen Materialien mittels vorgenannter biozider Mittel, sowie die damit behandelten technischen Materialien.



WO 2011/003906 A2

Biozide Mittel

Die vorliegende Erfindung betrifft lagerstabile biozide Mittel enthaltend zumindest ein halogenfreies Isothiazolinon wie insbesondere 2-Methyl-2*H*-isothiazol-3-on (MIT) und/oder 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT) und/oder dessen Salze sowie stabilisierende Mengen an Kupfer(II)-Ionen, ein Verfahren
5 zur Konservierung von technischen Materialien mittels vorgenannter biozider Mittel, sowie die damit behandelten technischen Materialien.

In der Literatur sind vielfältige Methoden beschrieben, Isothiazolinone vor einer chemischen Zersetzung zu schützen. Hierbei handelt es sich im Wesentlichen um die Stabilisierung von 3:1 Mischungen aus 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on (CMIT) und MIT, wie sie bei der technischen
10 Herstellung typischerweise anfallen.

Das zur Zersetzung neigende CMIT muss stabilisiert werden, während MIT unter anwendungs- oder lagertypischen Bedingungen stabil ist.

EP 0 721 736 A beschreibt stabilisierte Isothiazolinonlösungen von CMIT und MIT in denen die Stabilisierung durch nicht chelatisierte Kupfer (II)-Ionen erreicht wird, wobei das Gewichtsverhältnis
15 von Kupfer (II)-Ionen und Isothiazolinonen zwischen 0,0008 : 1,5 und 0,02 : 1,5 liegt.

Des weiteren beschreibt die EP 0 749 689 A die Verhinderung von Ausfällungen in Isothiazolinonformulierungen durch den Einsatz von Kupfer (II)-Ionen und Metallnitraten. Dabei werden zur Stabilisierung 0,1 bis 25 % Metallnitratre wie beispielsweise Magnesiumnitrat und ca. 0,1 bis 100 ppm Kupfer (II)-Ionen eingesetzt.

20 Aus EP 1 369 461 A ist bereits bekannt, dass man den Abbau von Isothiazolinonen in wässrigen Farbsystemen dadurch verlangsamen kann, dass man 1 bis 200 ppm Kupfer (II)-Ionen zur Stabilisierung einsetzt. Im Verhältnis zum eingesetzten Isothiazolinon sind hier die Kupfermengen vergleichsweise hoch.

In der EP 0 408 215 werden nicht in das Holz penetrierende, Isothiazolinon-haltige Farben
25 beschrieben, die durch nicht wasserlösliche Kupferverbindungen, wie beispielsweise Kupfersalze von Fettsäuren stabilisiert sind.

Weiterhin ist aus EP 1 044 609 A, EP 0 910 952 und EP 0 913 090 A bekannt, Kupfersalze als Co-Stabilisatoren neben hohen Mengen starker Oxidationsmittel wie beispielsweise Iodaten, Periodaten, Chloraten, Perchloraten und organische Oxidationsmittel einzusetzen.

Aufgrund der vorstehend beschriebenen Stabilität von MIT und auch BIT ist eine Stabilisierung von bioziden Mitteln enthaltend MIT oder BIT einzeln oder in Kombination typischerweise nicht erforderlich (siehe auch EP 1 005 271 A).

5 Allerdings haben jüngere Untersuchungen gezeigt, dass es bei bioziden Mitteln enthaltend halogenfreie Isothiazolinone wie beispielsweise bioziden Mitteln enthaltend BIT und MIT bei einer Lagerung bei höheren Temperaturen, wie sie beispielsweise in subtropischen oder tropischen Klimaten häufig anzutreffen sind, zu deutlichen Verfärbungen, Abbau der Wirkstoffe und Ausfällungen kommen kann.

Es bestand daher die Aufgabe diese Nachteile zu vermeiden.

10 Es wurden nun biozide Mittel gefunden, die enthalten

- ein oder mehrere Isothiazolinone, wobei die bioziden Mittel, bezogen auf ihren gesamten Gewichtsanteil an Isothiazolinonen, zu mindestens 98,0 % vorzugsweise zu mindestens 99,0 %, besonders bevorzugt zu mindestens 99,5 % und ganz besonders bevorzugt ausschließlich solche Isothiazolinone enthält, die halogenfrei sind und
- 15 • 1 bis 500, bevorzugt 5 bis 500, besonders bevorzugt 10 bis 300 Gewichts-ppm Kupfer(II)-Ionen bezogen auf den gesamten Gewichtsanteil des oder der Isothiazolinone im bioziden Mittel.

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass der Rahmen der Erfindung alle beliebigen und möglichen Kombinationen der oben stehenden und im Folgenden aufgeführten, allgemeinen oder in Vorzugs-
20 bereichen genannten Komponenten, Wertebereiche bzw. Verfahrensparameter umfasst.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die bioziden Mittel zwei oder mehr Isothiazolinone, besonders bevorzugt zwei Isothiazolinone.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die bioziden Mittel ein oder mehrere Isothiazolinone, bevorzugt zwei oder mehr Isothiazolinone, besonders bevorzugt zwei
25 Isothiazolinone, wobei die bioziden Mittel, bezogen auf ihren gesamten Gewichtsanteil an Isothiazolinonen, zu mindestens 98,0 % vorzugsweise zu mindestens 99,0 %, besonders bevorzugt zu mindestens 99,5 % und ganz besonders bevorzugt ausschließlich solche Isothiazolinone enthält, die ausgewählt sind aus der Gruppe: 2-Methyl-2H-isothiazol-3-on; 1,2-Benzisothiazolin-3-on oder dessen Salze; 2-n-Octyl-4-isothiazolin-3-on, N-Butyl-1,2-benzisothiazolin-3-on und 2-Methyl-4,5-trimethylen-4-isothiazolin-3-on.
30

Bevorzugt sind Isothiazolinone, die ausgewählt sind aus der Gruppe 2-Methyl-2H-isothiazol-3-on; 1,2-Benzisothiazolin-3-on oder dessen Salze und 2-n-Octyl-4-isothiazolin-3-on.

Ganz besonders bevorzugt enthalten die bioziden Mittel als Isothiazolinone nur 2-Methyl-2H-isothiazol-3-on und 1,2-Benzisothiazolin-3-on und/oder dessen Salze.

Die erfindungsgemäßen bioziden Mittel sind vorzugsweise flüssig. Der Begriff „flüssiges biozides Mittel“ bedeutet im Rahmen der Erfindung, dass das Mittel bei Raumtemperatur im flüssigen Aggregatzustand vorliegt und der Gehalt an festen Bestandteilen 0 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 0,5 Gew.-% beträgt. Besonders bevorzugt sind die flüssigen bioziden Mittel frei von festen Bestandteilen.

Die flüssigen bioziden Mittel können wässrig oder nichtwässrig sein, wobei unter nichtwässrigen bioziden Mitteln im Sinne der Erfindung solche verstanden werden, die bezogen auf das Gesamtgewicht der bioziden Mittel einen Anteil von weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt einen Anteil von weniger als 2 Gew.-% Wasser aufweisen.

Der Gewichtsanteil an Isothiazolinonen in den bioziden Mitteln kann beispielsweise 0,1 bis, wegen des erforderlichen Kupferanteils gerundet, 100 % betragen. Insbesondere bei Verwendung von 2-n-Octyl-4-isothiazolin-3-on, das bei Raumtemperatur flüssig ist, lassen sich sehr hohe bis maximale Anteile an Isothiazolinonen auch in Form von flüssigen bioziden Mitteln verwirklichen.

Im Falle wässriger, flüssiger biozider Mittel ist ein Gewichtsanteil an Isothiazolinonen in den bioziden Mitteln von 0,1 bis 50 Gew.-% bevorzugt, ein Gewichtsanteil von 3 bis 20 Gew.-% besonders bevorzugt, ein Anteil von 5 bis 15 Gew.-% ganz besonders bevorzugt.

Im Rahmen der Erfindung sind flüssige, wässrige biozide Mittel ganz besonders bevorzugt.

In einer Ausführungsform können die bioziden Mittel weiterhin zumindest ein Oxidationsmittel enthalten, das ausgewählt ist aus der Gruppe: Iodat, Periodat, Perchlorat, Chlorat, Bromat, organische Oxidationsmittel, wobei Iodat, Periodat und Bromat bevorzugt und Iodat besonders bevorzugt ist. Vorgenannte anorganischen Oxidationsmittel können in die bioziden Mittel in an sich bekannter Weise beispielsweise in Form ihrer Alkalimetallsalze eingebracht werden.

Der Gehalt der bioziden Mittel an zumindest einem Oxidationsmittel kann beispielsweise 50 bis 10.000, bevorzugt 100 bis 1.000, besonders bevorzugt 10 bis 300 Gewichts-ppm bezogen auf ihren Gewichtsgehalt an Isothiazolinonen insgesamt betragen.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die bioziden Mittel frei von oben genannten Oxidationsmitteln, was im Sinne der Erfindung einen Gehalt von weniger als 2 Gewichts-ppm, bevorzugt völlige Abwesenheit der Oxidationsmittel bezogen auf die bioziden Mittel bedeutet.

Bevorzugte, flüssige, wässrige biozide Mittel sind solche die im Wesentlichen frei von organischen Lösungsmitteln sind. Im Wesentlichen frei von organischen Lösungsmitteln bedeutet im Rahmen der

Erfindung einen Gewichtsanteil an organischen Lösungsmittel in den bioziden Mitteln von 0 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 1 Gew.-%, bevorzugt völlige Abwesenheit von organischen Lösungsmitteln, wobei die Isothiazolinone nicht als organisches Lösungsmittel gelten, selbst wenn sie flüssig sind..

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die bioziden Mittel einen Nitratgehalt von 1.000 Gewichts-ppm oder weniger, bevorzugt von 250 Gewichts-ppm oder weniger, besonders bevorzugt von 50 Gewichts-ppm oder weniger bezogen auf das Gesamtgewicht der bioziden Mittel auf. In einer anderen Ausführungsform beträgt der Nitratgehalt der bioziden Mittel weniger als 20 Gewichts-ppm.

- Bevorzugte flüssige, wässrige biozide Mittel sind solche, die zwei Isothiazolinone enthalten, wobei
10 die Isothiazolinone 2-Methyl-2*H*-isothiazol-3-on (MIT) und 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT) oder dessen Salze sind und die weiterhin 1 bis 500, bevorzugt 5 bis 500, besonders bevorzugt 10 bis 300 Gewichts-ppm Kupfer(II)-Ionen bezogen auf den Gewichtsanteil der vorgenannten Isothiazolinone im bioziden Mittel enthalten.

- Diese bevorzugten flüssigen, wässrigen bioziden Mittel enthalten vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%
15 BIT oder dessen Salze jeweils berechnet auf freies BIT, bevorzugt 1 bis 15 Gew.-% und 0,5 bis 20 Gew.-% MIT, bevorzugt 1 bis 15 Gew.-% MIT.

Das Gewichtsverhältnis von BIT zu MIT kann in einem breiten Bereich variieren, bevorzugt beträgt das Gewichtsverhältnis von BIT zu MIT 1:10 bis 10:1, bevorzugt 1:5 bis 5:1.

- Vorzugsweise sind vorgenannte flüssige, wässrige biozide Mittel im Wesentlichen frei von
20 organischen Lösungsmitteln.

- Vorzugsweise wird BIT in Form seiner Alkalimetallsalze, beispielsweise in Form des Lithium-, Natrium- oder Kaliumsalzes eingesetzt. Die Herstellung der Alkalimetallsalze von BIT erfolgt üblicherweise durch Umsetzung von BIT mit dem entsprechenden Alkalimetallhydroxid, wobei typischerweise 0,7 bis 1,2 Moläquivalente des Alkalimetallhydroxids bezogen auf BIT, bevorzugt
25 0,8 bis 1,1 Molequivalente eingesetzt werden.

Die bevorzugten flüssigen, wässrigen bioziden Mittel weisen bei Verwendung von BIT-Salzen dann typischerweise einen pH-Wert von 7 bis 11 unter Standardbedingungen auf, vorzugsweise einen pH-Wert von 8 bis 10.

- Die erfindungsgemäßen bioziden Mittel eignen sich insbesondere zur Konservierung von technischen
30 Materialien, die anfällig sind gegen den Befall durch Mikroorganismen.

Die Erfindung betrifft daher weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen bioziden Mittel zum Schutz von technischen Materialien vor Befall durch und der Bekämpfung von Mikroorganismen,

sowie ein Verfahren zum Schutz von technischen Materialien vor Befall und/oder Zerstörung durch Mikroorganismen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die erfindungsgemäßen bioziden Mittel auf den Mikroorganismus oder dessen Lebensraum einwirken lässt. Die Einwirkung kann dabei in verdünnter oder unverdünnter Form erfolgen.

- 5 Die Erfindung betrifft außerdem technische Materialien, erhältlich durch Behandlung von technischen Materialien mit den erfindungsgemäßen bioziden Mitteln, sowie technische Materialien enthaltend
- ein oder mehrere Isothiazolinone, wobei die technische Materialien, bezogen auf ihren gesamten Gewichtsanteil an Isothiazolinonen, zu mindestens 98,0 % vorzugsweise zu mindestens
10 99,0 %, besonders bevorzugt zu mindestens 99,5 % und ganz besonders bevorzugt ausschließlich solche Isothiazolinone enthält, die halogenfrei sind und
 - 1 bis 500, bevorzugt 5 bis 500, besonders bevorzugt 10 bis 300 Gewichts-ppm Kupfer(II)-Ionen bezogen auf den gesamten Gewichtsanteil des oder der Isothiazolinone im technischen Material.
- 15 Bevorzugte technische Materialien sind funktionelle Flüssigkeiten und wasserhaltige technische Produkte, wie beispielsweise:
- Anstrichmittel, Farben, Putze und sonstige Beschichtungsmittel
 - Stärkelösungen und -slurries oder andere auf Basis von Stärke hergestellte Produkte wie beispielsweise Druckverdicker
 - 20 - Slurries anderer Rohstoffe wie beispielsweise Farbpigmente, wie beispielsweise Eisenoxidpigmente, Russpigmente, Titandioxidpigmente, oder Slurries von anorganischen Füllstoffen und Pigmenten wie Kaolin, Calciumcarbonat, Gips, Bentonit, Magnesiumsilicate, Smectid oder Talkum.
 - Bauchemische Produkte wie beispielsweise Betonadditive beispielsweise auf Basis von Melasse,
25 Ligninsulfonat oder Polyacrylaten, Bitumenemulsionen oder Fugendichtungsmassen;
 - Leime oder Klebstoffe auf Basis bekannter tierischer, pflanzlicher oder synthetischer Rohstoffe;
 - Polymerdispersionen auf Basis von beispielsweise Polyacrylaten, Polystyrolacrylaten, Styrolbutadien, Polyvinylacetaten;
 - Detergentien und Reinigungsmittel für Industrie und Haushalt
 - 30 - Mineralöle und Mineralölprodukte wie beispielsweise Dieselkraftstoffe)

- Kühlschmierstoffe zur Metallverarbeitung beispielsweise auf Basis von Mineralöl-haltigen, halbsynthetischen oder synthetischen Konzentraten
- Hilfsmittel für die Leder-, Textil- oder photochemische Industrie
- Vor- und Zwischenprodukte der chemischen Industrie, beispielsweise bei der Farbstoff-
- 5 produktion und -lagerung
- Tinten oder Tuschen
- Wachsen und Tonemulsionen

Mikroorganismen im Sinne der Erfindung sind beispielsweise Bakterien, Schimmelpilze, Hefen und Schleimorganismen. Beispielhaft, jedoch ohne Beschränkung darauf seien die folgenden

10 Mikroorganismen genannt:

- Alternaria wie *Alternaria tenuis*, Aspergillus wie *Aspergillus niger*, Chaetomium wie *Chaetomium globosum*, Fusarium wie *Fusarium solani*, Lentinus wie *Lentinus tigrinus*, Penicillium wie *Penicillium glaucum*, Polyporus, wie *Polyporus versicolor*, Aureobasidium, wie *Aureobasidium pullulans*, Sclerophoma, wie *Sclerophoma pityophila*, Trichoderma, wie *Trichoderma viride*.
- 15 Alcaligenes wie *Alcaligenes faecalis*, Bacillus wie *Bacillus subtilis*, Escherichia wie *Escherichia coli*, Pseudomonas wie *Pseudomonas aeruginosa* oder *Pseudomonas fluorescens*, Staphylococcus wie *Staphylococcus aureus*;

Candida wie *Candida albicans*, Geotrichum wie *Geotrichum candidum*, Rhodotorula wie *Rhodotorula rubra*.

- 20 Die erfindungsgemäßen bioziden Mittel können neben den Isothiazolinonen zumindest einen weiteren bioziden Wirkstoff enthalten, der kein Isothiazolinon ist, wobei die weiteren bioziden Wirkstoffe Algizide, Fungizide oder Bakterizide sein können.

- Bevorzugte Algizide sind Triazinverbindungen, wie beispielsweise Terbutryn, Cybutryn, Propazin oder Terbuton; Harnstoffverbindungen, wie beispielsweise Diuron, Benzthiazuron, Isoproturon,
- 25 Methabenzthiazuron und Tebuthiuron oder Uracile, wie beispielsweise Terbacil.

- Bevorzugte Fungizide sind Azaconazol, Bromuconazol, Cyproconazol, Dichlobutrazol, Diniconazol, Hexaconazol, Metaconazol, Penconazol, Propiconazol, Tebuconazol, Methfuroxam, Carboxin, Fenpiclonil, Butenafin, Imazalil, Thiabendazol, 1-Hydroxy-2-pyridinthion sowie ihre Cu-, Na-, Fe-, Mn-, Zn-Salze; Tetrachlor-4-methylsulfonylpyridin, 3-Iod-2-propinyl-n-butylcarbammat, Bethoxazin,
- 30 2,4,5,6-Tetrachlorophthalodinitril, Triadimefon und Carbendazim.

Bevorzugte Bakterizide sind: Glutaraldehyd, Pyrrhion und seine Salze, 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol, o-Phthaldialdehyd, 2,2-Dibrom-3-nitril-propionamid, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, p-Hydroxybenzoesäure, Chlorophen, 3-Methyl-4-chlorphenol, o-Phenylphenol, p-tert.-Amylphenol, quarternäre Ammoniumsalze wie beispielsweise Benzalkoniumchlorid, Benzyl-
 5 Benzyl-dimethyltetradecylammoniumchlorid, Benzyl-dimethyldodecylammoniumchlorid, Dichlorbenzyl-dimethylalkylammoniumchlorid, Didecyldimethylammoniumchlorid, Dioctyldimethylammoniumchlorid, N-Hexadecyltrimethylammoniumchlorid, N-Cyclohexyldiazoniumdioxid Kaliumsalz, Formaldehyd oder Formadehyddepotstoffe wie
 10 beispielsweise N-(2-Hydroxypropyl)-amino-methanol, Benzylalkohol-(hemi)-formal, N-Methylol-chloracetamid, 1,3-Bis(hydroxymethyl)-5,5-dimethylimidazolidine-2,4-dione (DMDMH), Tetramethylol-acetylen-diharnstoff (TMAD), Ethylenglycol-hemiformal, Ethylenglycol-bis-hemiformal, Hexahydro-s-triazin, 7-Ethylbicyclooxazolidine, 3,3'-Methylene-[5-methylbisoxazolidine], Dimethylolharnstoff, N-methylolharnstoff, Methylenbismorpholin, Natrium-N-(hydroxymethyl)glycinat.

15 Sofern die erfindungsgemäßen bioziden Mittel neben den Isothiazolinonen zumindest einen weiteren bioziden Wirkstoff enthalten, sind bei wässrigen bioziden Mitteln folgende Biozide bevorzugt:

Formaldehydabspalter wie beispielsweise Benzylhemiformal, Tetramethylol-acetylendi-harnstoff (TMAD), 1,3-Bis(hydroxymethyl)-5,5-dimethylimidazolidine-2,4-dione (DMDMH), Dimethylol-harnstoff, N-Methylolharnstoff, Ethylenglykolhemiformal, Ethylenglykol-bis-hemiformal, Phenole
 20 wie beispielsweise p-Chlor-m-kresol, p-tert.-Amylphenol, o-Phenyl-phenol, Chlorophen, Quarternäre Ammoniumsalze wie beispielsweise Benzalkoniumchlorid, Benzyl-dimethyltetradecylammoniumchlorid, Benzyl-dimethyldodecylammoniumchlorid, Dichlor-benzyl-dimethylalkylammoniumchlorid, Didecyldimethylammoniumchlorid, Dioctyl-dimethylammoniumchlorid, N-Hexadecyltrimethylammoniumchlorid sowie N-Cyclohexyldiazoniumdioxid
 25 Kaliumsalz und 2-Dibrom-2,4-dicyanobutan.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen bioziden Mittel neben den Isothiazolinonen keine weiteren Biozide.

Die Anwendungskonzentrationen der erfindungsgemäßen bioziden Mittel richtet sich nach der Art und dem Vorkommen der zu bekämpfenden Mikroorganismen, der mikrobiellen Ausgangsbelastung
 30 sowie nach der Zusammensetzung des zu schützenden technischen Materials. Die optimale Einsatzmenge für eine bestimmte Anwendung kann vor dem Praxiseinsatz in an sich und dem Fachmann hinlänglich bekannter Weise durch Testreihen im Labor einfach ermittelt werden. Im allgemeinen liegen die Anwendungskonzentrationen im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-%,

vorzugsweise von 0,05 bis 1,0 Gew.-% der erfindungsgemäßen bioziden Mittel, bezogen auf das zu schützende Material.

- Der besondere Vorteil der Erfindung liegt darin, dass bereits mit geringsten Mengen von Kupfer(II)-Ionen eine Langzeitstabilität der erfindungsgemäßen bioziden Mittel erreicht werden kann, und im
- 5 Vergleich zu unstabilisierten bioziden Mitteln Wirkstoffabbau, Verfärbung und Ausfallen von Zersetzungsprodukten effektiv unterbunden, zumindest jedoch deutlich verringert werden kann.

Beispiele**Beispiel 1**

Lösung A (unstabilisiert)

- 5 569,8 g demineralisiertes Wasser wurden vorgelegt, mit 17,86 g einer wässrigen Natriumhydroxid-Lösung (50 Gewichts-%), und 21,6 g Natriumchlorid versetzt und solange gerührt, bis alles gelöst war. Hierzu gab man 41,6 g BIT (86,5 Gew.-%, Hersteller I), das mit Wasser staubfrei gemacht wurde und rührte solange bei Raumtemperatur, bis sich alles gelöst hatte. In diese Lösung gab man anschließend unter Rühren 69,1 g einer wässrigen MIT Lösung (52,10 Gew.-%). Man erhielt eine klare, nahezu farblose Lösung mit einem pH-Wert von 8,6.

10

Lösung B (stabilisiert)

- 92,86 g der oben beschriebenen Lösung A wurden vorgelegt und mit 7,14 g einer 0,001 molaren Lösung von Kupfer(II)nitrat unter Rühren versetzt. Man erhielt eine klare, farblose Lösung mit einem pH-Wert von 8,6.
- 15 Beide Lösungen wurden jeweils bei 20 °C und 65 °C gelagert und jeweils nach 7 Tagen das Aussehen bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1:

	Lösung A (unstabilisiert)		Lösung B (stabilisiert)	
	7 Tage 20 °C	7 Tage 65 °C	7 Tage 20 °C	7 Tage 65 °C
Aussehen	Farblose, klare Lösung	Fast schwarze Lösung mit gelbem Bodensatz	Farblose, klare Lösung	Farblose, klare Lösung

Beispiel 2

Lösung C (unstabilisiert)

569,5 g demineralisiertes Wasser wurden vorgelegt, mit 17,86 g wässrigen Natriumhydroxid-Lösung (50 Gewichts-%), und 21,6 g Natriumchlorid versetzt und solange gerührt, bis alles gelöst war.

- 5 Hierzu gab man 42,0 g BIT (85,74 Gew.-%, Hersteller II), das mit Wasser staubfrei gemacht wurde und rührte solange bei Raumtemperatur, bis sich alles gelöst hatte. In diese Lösung gab man anschließend unter Rühren 69,1 g einer wässrigen MIT Lösung (52,10 Gew.-%). Man erhielt eine klare, nahezu farblose Lösung mit einem pH-Wert von 8,8.

Lösung D (stabilisiert)

- 10 92,86 g der oben beschriebenen Lösung A wurden vorgelegt und mit 7,14 g einer 0,001 molaren Lösung von Kupfer(II)nitrat unter Rühren versetzt.

Man erhielt eine klare, farblose Lösung mit einem pH-Wert von 8,8.

Beide Lösungen jeweils bei 20 °C und 65 °C gelagert und nach jeweils 7 Tagen das Aussehen bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

15

Tabelle 2:

	Lösung C (unstabilisiert)		Lösung D (stabilisiert)	
	7 Tage 20 °C	7 Tage 65 °C	7 Tage 20 °C	7 Tage 65 °C
Gehalt BIT (Gew.-%)	4,6 %	3,3 %	4,3 %	4,2 %
Gehalt MIT (Gew.-%)	4,8 %	2,8 %	4,5 %	4,4 %
Aussehen	Farblose, klare Lösung	Dunkelbraune Lösung mit gelben Bodensatz	Farblose, klare Lösung	Farblose, klare Lösung

Patentansprüche:

1. Biozide Mittel enthaltend
 - ein oder mehrere Isothiazolinone, wobei die bioziden Mittel, bezogen auf ihren gesamten Gewichtsanteil an Isothiazolinonen, zu mindestens 98,0 % solche Isothiazolinone enthält, die halogenfrei sind und
 - 1 bis 500 Gewichts-ppm Kupfer(II)-Ionen bezogen auf den gesamten Gewichtsanteil des oder der Isothiazolinone im bioziden Mittel.
2. Biozide Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie zwei oder mehr Isothiazolinone enthalten.
3. Biozide Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Isothiazolinone ausgewählt sind aus der Gruppe: 2-Methyl-2*H*-isothiazol-3-on; 1,2-Benzisothiazolin-3-on oder dessen Salze; 2-n-Octyl-4-isothiazolin-3-on, N-Butyl-1,2-benzisothiazolin-3-on und 2-Methyl-4,5-trimethylen-4-isothiazolin-3-on.
4. Biozide Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Isothiazolinone nur 2-Methyl-2*H*-isothiazol-3-on und 1,2-Benzisothiazolin-3-on und/oder dessen Salze enthalten.
5. Biozide Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie flüssig sind.
6. Biozide Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie im Wesentlichen frei von organischen Lösungsmitteln sind.
7. Biozide Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie weiterhin zumindest ein Oxidationsmittel enthalten, das ausgewählt ist aus der Gruppe: Iodat, Periodat, Perchlorat, Chlorat, Bromat und organische Oxidationsmittel.
8. Biozide Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie frei von Iodat, Periodat, Perchlorat, Chlorat, Bromat und organischen Oxidationsmitteln sind.
9. Biozide Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Nitratgehalt von 1.000 Gewichts-ppm oder weniger bezogen auf das Gesamtgewicht der bioziden Mittel aufweisen.
10. Biozide Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie neben den Isothiazolinonen keine weiteren Biozide enthalten.

11. Verwendung von bioziden Mitteln nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zum Schutz von technischen Materialien vor Befall durch und der Bekämpfung von Mikroorganismen.
12. Verfahren zum Schutz von technischen Materialien vor Befall und/oder Zerstörung durch Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man biozide Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10 auf den Mikroorganismus oder dessen Lebensraum einwirken lässt.
13. Technische Materialien, erhältlich durch Behandlung von technischen Materialien mit den bioziden Mitteln nach einem der Ansprüche 1 bis 10.
14. Technische Materialien enthaltend
- ein oder mehrere Isothiazolinone, wobei die technische Materialien, bezogen auf ihren gesamten Gewichtsanteil an Isothiazolinonen, zu mindestens 98,0 % solche Isothiazolinone enthält, die halogenfrei sind und
 - 1 bis 500 Gewichts-ppm Kupfer(II)-Ionen bezogen auf den gesamten Gewichtsanteil des oder der Isothiazolinone im technischen Material.