

(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  
22. November 2007 (22.11.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2007/131735 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

A01N 37/34 (2006.01) A01N 43/653 (2006.01)  
A01N 43/80 (2006.01) A01P 1/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/004219

(22) Internationales Anmeldedatum:  
11. Mai 2007 (11.05.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2006 022 257.1 11. Mai 2006 (11.05.2006) DE  
10 2006 022 631.3 12. Mai 2006 (12.05.2006) DE  
10 2006 026 106.2 3. Juni 2006 (03.06.2006) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ISP BIOCHEMA SCHWABEN GMBH [DE/DE]; Luitpoldstrasse 32, 87700 Memmingen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WINGENFELD, Andrea (geb. Hiecke) [DE/DE]; Am Bach 2, 87493 Lauben (DE).

(74) Anwalt: PFISTER & PFISTER; Hallhof 6-7, 87700 Memmingen (DE).

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

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CONCENTRATE FOR FILM PRESERVATION

(54) Bezeichnung: KONZENTRAT FÜR DIE FILMKONSERVIERUNG

(57) Abstract: The invention relates to a concentrate, in particular for film preservation, a coating system, and the specific use of an active substance combination in film preservation or as preservative. The concentrate comprises chlorothalonil and one or more triazole(s) and/or isothiazolone(s).

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Konzentrat, insbesondere für die Filmkonservierung, ein Beschichtungssystem sowie die spezielle Verwendung einer Wirkstoffkombination in der Filmkonservierung oder als Konservierungsmittel. Das Konzentrat beinhaltet Chlorothalonil sowie ein oder mehrere Triazol/e und/oder Isothiazolon/e.

WO 2007/131735 A2

---

**"Konzentrat für die Filmkonservierung"**

---

Die Erfindung betrifft ein Konzentrat, insbesondere für die Filmkonservierung, ein Beschichtungssystem sowie die spezielle Verwendung einer Wirkstoffkombination in der Filmkonservierung oder als Konservierungsmittel.

Farben, Putze oder auch Lacke werden allgemein als Dry-Film-Systeme oder als Beschichtungen bezeichnet. Solche Beschichtungen werden von Mikroorganismen befallen. Diese sind im wesentlichen Pilze und Algen. Zum Beispiel können in der Außenluft besonders im Sommer hohe Konzentrationen von Schimmelpilz-

sporen nachgewiesen werden. Auf Fassadenbeschichtungen können Mikroorganismen Bedingungen vorfinden, die einen Übergang in die vegetative Phase ermöglichen. Putze und Farben mit organischen Bestandteilen wie zum Beispiel Bindemitteln, Weichmachern und Verdickern, bieten im Zusammenhang mit Feuchtigkeit und bei Algen mit Licht günstige Substrate an. Verschiedene Mikroorganismen wachsen dabei auf den Oberflächen auf. Diese Mikroorganismen zerstören im Regelfall nicht die Beschichtung aber bewirken, dass die Oberflächen unansehnlich schwarz-grau-grün-braun aussehen. Der Pilz- und/oder Algenbefall kann verhindert werden, indem den Beschichtungsstoffen gegen Pilze Fungizide und gegen Algen Algizide zugesetzt werden.

Es sind Filmkonservierungen für die vorgenannten Beschichtungssysteme bekannt, um zum Beispiel die Haltbarkeit von Farben, Putzen oder auch Lacken entsprechend zu erhöhen. Die eingesetzten Konservierungsstoffe haben zum Ziel fungizid und/oder algizid zu wirken und so ein Anwachsen von Pilzen oder Algen möglichst lange hinauszuzögern und die Ansehbarkeit von Farben, Putzen, Lacken und so weiter zu steigern.

Im Stand der Technik sind verschiedene Konzentrate für die Filmkonservierung von Beschichtungssystemen bekannt, so zum Beispiel Octylisothiazolon.

Entsprechend ausgestattete Konzentrate besitzen eine gewisse Wirksamkeit. Eine Effizienzsteigerung durch Konzentrationssteigerung verbietet sich, weil die Wirkstoffe verhältnismäßig teuer sind und das Endprodukt dann unter Umständen schwer verkäuflich oder unverkäuflich ist. Eine Konzentrationssteigerung ginge auch mit einer unerwünschten Toxizitätssteigerung für Umwelt und/oder Anwender einher, weshalb auch dies gegen eine Konzentrationserhöhung spricht.

Die Erfindung hat es sich daher zur Aufgabe gemacht, ein Konzentrat als Zusatzmittel für die Filmkonservierung von Beschichtungssystemen, wie zum Beispiel von Farben, Putzen oder Lacken, zur Verfügung zu stellen, das möglichst effizient und auch kostengünstig herstellbar ist.

Zur Lösung dieser Aufgabe geht die Erfindung von einem Konzentrat für die Filmkonservierung von Beschichtungssystemen aus, wie zum Beispiel Farben, Putzen oder Lacken, welches Chlorothalonil sowie ein oder mehrere Triazol/e und/oder Isothiazolon/e beinhaltet.

Die vollständige chemische Bezeichnung von Chlorothalonil lautet 1,3-Dicyano-2,4,5,6-tetrachlorbenzol oder Tetrachloroisophthalodinitril, die CAS-Nummer lautet 1897-45-6.

Dieser Wirkstoff ist als Fungizid bekannt. Er wird zum Beispiel in der Landwirtschaft (Weinbau, Weizen, Kartoffel und so weiter) eingesetzt. Chlorothalonil ist auch als Holzschutzmittel bekannt. Der Einsatzbereich eines Holzschutzmittels gehört aber ausdrücklich nicht zum angestrebten Schutzbereich dieser Erfindung, da der Einsatzbereich eines Holzschutzmittels sich auf das Holz, der erfindungsgemäße Anwendungsbereich sich aber auf die Filmkonservierung, insbesondere von entsprechenden Beschichtungssystemen wie Farben, Putzen oder Lacken bezieht, die üblicherweise zum Beispiel auf Holz, Putz oder Mauerwerk aufgetragen werden. Die Erfindung bezieht sich insofern eindeutig auf eine Konservierung beziehungsweise Filmkonservierung des Beschichtungssystems.

Erfindungsgemäß wird vorgeschlagen, dass Chlorothalonil entweder mit einem oder mehreren Triazol/e und/oder Isothiazolon/e kombiniert wird. Triazole bzw. Isothiazolone sind allgemein als Fungizide bekannt. In der Kombination vom Chlorothalonil mit zumindest einem Triazol oder Chlorothalonil mit zumindest einem

Isothiazolon sowie natürlich auch in der Kombination von Chlo-rothalonil mit einem Triazol und mit zumindest einem Isothia-zolon wurde eine synergistische Wirkung beobachtet, das heißt eine Wirkungsverbesserung der Kombinationen gegenüber den Einzelwirkstoffen.

Um das Wirkungsspektrum und somit auch die Effizienz des erfindungsgemäßen Konzentrates zu erhöhen, wird in einer bevorzugten Variante vorgeschlagen, dass das Konzentrat zusätzlich mindestens ein Fungizid und/oder ein Algizid beinhaltet. Je nach Wahl eines Fungizides und/oder eines Algizides kann das Konzentrat für spezielle Anwendungszwecke, wo zum Beispiel entsprechende Pilz- oder Algenbelastung besteht, optimiert werden. Dabei beschränkt sich die Erfindung in keinster Weise darauf, dass das Konzentrat nur je ein Fungizid und/oder nur ein Algizid, sondern durchaus ein oder mehrere Fungizide und/oder Algizide beinhalten kann.

In einer bevorzugten Variante der Erfindung wird vorgeschlagen, dass das Konzentrat zusätzlich ein oder mehrere Pyrithione und/oder Carbamate und/oder aktivierte Jodverbindungen und/oder Pyridinderivate und/oder Benzimidazolderivate beinhaltet.

Die vorgenannten chemischen Verbindungsklassen gehören allgemein zu den Fungiziden.

Des Weiteren schlägt die Erfindung vor, dass das Konzentrat zusätzlich ein oder mehrere Triazine und/oder Harnstoffderivate beinhaltet. Diese den Algiziden zugeordneten Wirkstoffgruppen stellen in gleicher Weise einen weiteren Bestandteil des erfindungsgemäßen Konzentrates (zum Beispiel flüssig oder pulverförmig) dar.

Es ist dabei beobachtet worden, dass bei einer entsprechend geschickten Kombination der vorgenannten Fungizide beziehungs-

weise Algizide breitbandige Wirkungen erreicht werden. Die Wirksamkeit eines Konzentrates, das neben Chlorothalonil zumindest ein Triazol und/oder Isothiazolon sowie auch eines oder mehrere der vorgenannten Fungizide beziehungsweise Algizide beinhaltet, kann erheblich verbessert werden.

So ist zum Beispiel erfunden worden, dass ein entsprechender synergistischer Effekt bei dem erfindungsgemäßen Konzentrat entsteht, welches Propiconazol und/oder Octylisothiazolon und/oder Terbutryn beinhaltet. Propiconazol sowie Octylisothiazolon zählen primär als Fungizid, Terbutryn ist als Algizid zu werten. Propiconazol gehört dabei der chemischen Gruppe der Triazole an, Octylisothiazolon gehört zu der chemischen Gruppe der Isothiazolone. Bei einer Kombination dieser verschiedenen Fungizide beziehungsweise Algizide ist in speziellen Anwendungsbereichen eine erhebliche Erhöhung der Effizienz beobachtet worden. Es ist hierbei zu beachten, dass die Erfindung sowohl eine Kombination von Chlorothalonil nur mit Propiconazol wie auch eine Kombination von Chlorothalonil nur mit Octylisothiazolon ebenfalls unter Schutz stellt. Bereits bei diesen einfachen Wirkstoffkombinationen wurde eine erhebliche Erhöhung der Effizienz und somit eine Synergie beobachtet. Dieser Effekt wird bei einer Dreier-Kombination, also von Chlorothalonil mit Propiconazol und Octylisothiazolon weiter gesteigert.

Des Weiteren umfasst das erfindungsgemäße Konzentrat in bevorzugten Varianten zusätzlich Zinkpyrithion und/oder Dichlor-octylisothiazolon und/oder Tebuconazol und/oder Iodpropinylbutylcarbammat und/oder Thiabendazol und/oder Carbendazim und/oder Diiodmethyltolylsulfon und/oder 2-Butylbenzo[d]isothiazol-3-on.

Neben diesen allgemein als Fungizid zu bezeichnenden Wirkstoffen ist es in einer weiteren erfindungsgemäßen Variante

vorgesehen, dass das Konzentrat zusätzlich Prometryn und/oder N'-tert-Butyl-N-cyclopropyl-6-(methylthio)-1,3,5-triazin-2,4-diamin und/ oder Diuron und/oder Isoproturon beinhaltet, die allgemein den Algiziden zuzurechnen sind.

In der nachfolgenden Auflistung werden die verwendeten Wirkstoffe, die hier mit Trivialnamen beschrieben sind, chemisch genau bezeichnet sowie ihre CAS-Nummer sowie ihre primär algizide oder fungizide Eigenschaft und Zugehörigkeit zur chemischen Gruppe angegeben.

**Propiconazol**

1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1H-1,2,4-triazol  
60207-90-1  
Fungizid  
Triazol

**Octylisothiazolon**

2-Octyl-2H-isothiazol-3-on  
26530-20-1  
Fungizid  
Isothiazolon

**Terbutryn**

2-Methylthio-4-tert.butylamino-6-ethylamino-1,3,5-triazin  
886-50-0  
Algizid  
Triazin

**Zinkpyrithion**

2-Mercaptopyridin-N-oxid, Zinksalz  
13463-41-7  
Fungizid  
Pyridinderivat

**Dichloroethylisothiazolon**

4,5-Dichlor-2-octyl-2H-isothiazol-3-on

64359-81-5

Fungizid

Isothiazolon

**Tebuconazol**1-(4-Chlorphenyl)-4,4-dimethyl-3-(1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-  
pentan-3-ol

107534-96-3

Fungizid

Triazol

**Iodpropinylbutylcarbammat**

3-Iod-2-propinylbutylcarbammat

55406-53-6

Fungizid

Carbammat oder aktivierte Iodverbindung

**Thiabendazol**

2-(4-Thiazolyl)-benzimidazol

148<sup>9</sup>-79-8

Fungizid

Benzimidazolderivat

**Carbendazim**

2-Benzimidazolylcarbaminsäuremethylester

10605-21-7

Fungizid

Benzimidazolderivat oder Carbamat

**Diiodmethyltolylsulfon**

p-[(Diiodmethyl)sulfonyl]toluol

20018-09-1

Fungizid

aktivierte Iodverbindung

**2-Butyl-benzo[d]isothiazol-3-on**

4299-07-4

Fungizid

Isothiazolon

**Prometryn**

2-Methylthio-4,6-diisopropylamino-1,3,5-triazin

7287-19-6

Algizid

Triazin

**Cybutryn**

N'-tert-Butyl-N-cyclopropyl-6-(methylthio)-1,3,5-triazin-2,4-diamin

28159-98-0

Algizid

Triazin

**Diuron**

N-(3,4-Dichlorphenyl)-N',N'-dimethylharnstoff

330-54-1

Algizid

Harnstoffderivat

**Isoproturon**

N-(4-Isopropylphenyl)-N',N'-dimethylharnstoff

34123-59-6

Algizid

Harnstoffderivat

**N-Alkyliothiazolone**

Fungizid

Isothiazolon

Bevorzugt wird als N-Alkyliothiazolone ein N-Octyliothiazolon eingesetzt.

**N-Alkyl-1,2-benzisothiazolin-3-one**

Fungizid

Isothiazolon

Als Alkyl in der vorgenannten Verbindung wird zum Beispiel ein C<sub>1</sub> bis C<sub>12</sub>-Alkyl vorgesehen, bevorzugt wird ein N-Butyl-1,2-benzisothiazolin-3-one eingesetzt.

Die vorgenannte Aufzählung ist nur beispielhaft und nicht beschränkend für die Erfindung. Umfassen die angegebenen Wirkstoffe noch weitere Verbindungen, die hier nicht bezüglich der CAS-Nummer beziehungsweise der chemischen Bezeichnung angegeben sind, gehören diese gleichwohl zur Offenbarung der Erfindung.

In einer bevorzugten Variante der Erfindung ist eine Konzentration von Chlorothalonil von 0,1 bis 50, insbesondere von 0,5 bis 20, insbesondere bevorzugt von 0,5 bis 8 Gew.-% vorgesehen. Durch einen möglichst großen Anteil an Chlorothalonil wird die Wirksamkeit entsprechend gesteigert, die Angaben beziehen sich dabei immer auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Konzentrates. Durch eine hohe Konzentration von Chlorothalonil ist auch die Realisierung von Merkfachkonzentraten, zum Beispiel 4-fach-Konzentraten möglich. Der Anwender ergänzt entsprechend mehr Lösungsmittel, zum Beispiel Wasser.

Sehr gute Ergebnisse, bezogen auf ein kostengünstiges Konzentrat, wurden insbesondere im Gewichtsbereich von 0,5 bis 20 Gew.-% Anteil Chlorothalonil an dem Konzentrat ermittelt. Optimiert, gegebenenfalls insbesondere in Verbindung mit weiteren zusätzlichen Wirkstoffen, wurde ein Bereich von 0,5 bis 8 Gew.-% von Chlorothalonil am Konzentrat angesehen. In gewissen Anwendungsfällen ist es auch günstig, Konzentrate mit einer verhältnismäßig geringen Konzentration von Chlorothalonil, startend zum Beispiel bei 0,5 Gew.-% anzubieten, um unter entsprechenden toxischen Grenzen im Konzentrat zu bleiben. Es erfolgt dann in

der Anwendung eine entsprechende Höherdosierung.

Das erfindungsgemäße Konzentrat ist zum Beispiel als Lösung oder auch als Dispersion oder Feststoffgemisch verfügbar.

Erfindungsgemäß wird daher vorgeschlagen, dass das Konzentrat als flüssiges Konzentrat, insbesondere als Lösung oder als Dispersion vorliegt. Als Lösungsmittel können dabei zum Beispiel Glykole, Alkohol, Glykoether, Glykolester, zum Beispiel einzeln oder in Mischungen verwendet werden.

Idealerweise wird in einer Dispersion, insbesondere in einer Wasserdispersion Verdickungsmittel vorgesehen.

Neben der Verwendung des Konzentrats als Teil einer Flüssigkeit (Lösung oder Dispersion) ist es aber auch möglich, dass das Konzentrat pulverförmig oder als Feststoff bzw. Feststoffgemisch Verwendung findet und vorliegt. Dabei weist das Konzentrat vorzugsweise Füllstoffe, insbesondere Silikate, Kieselgel, organische Trägermaterialien oder auch Polyacrylate auf. Hierdurch wird erreicht, dass das Konzentrat zum Beispiel als Schüttware transportierbar ist. Je nach Anwendungsfall wird dann dem pulverförmigen oder als Feststoffgemisch vorliegenden Konzentrat Flüssigkeit in der gewünschten Dosierung zugesetzt oder aber das Konzentrat unmittelbar in die zu konservierende Zielsubstanz eingebracht.

Es ist ein Vorteil der Erfindung, dass diese sowohl als flüssiges wie als festes Mittel zur Verfügung steht, wodurch sich die Anwendbarkeit entsprechend erhöht, das heißt das Konservierungsmittel ist sehr flexibel einsetzbar.

Die aktivierten Iodverbindungen haben ein sehr breites, interessantes Wirkungsspektrum gegen Pilze. Insbesondere ist Iodpropinylbutylcarbammat wegen dieser guten Wirksamkeit und des

guten toxikologischen und ökotoxikologischen Profils ein interessanter Zusatz zu dem erfindungsgemäßen Konzentrat.

Grundsätzlich ist es günstig, wenn Zusätze für das erfindungsgemäße Konzentrat gewählt werden, die eine hohe Aktivität, aber eine niedrige Wasserlöslichkeit und eine gute Hydrolysebeständigkeit bei hohen PH-Werten aufweisen. Diese Merkmale vereinen zum Beispiel Triazin beziehungsweise Triazinderivate, die als Algizide Verwendung finden.

Ein effektiver Algenschutz ist in dem Beschichtungssystem insbesondere dann notwendig, wenn das Beschichtungssystem auf ein Wärmedämmverbundsystem aufgetragen wird. Aufgrund der immer besser werdenden Wärmedämmung bei Häusern kommt es bei Fassaden dazu, dass diese durch Tauwasserbildung längere Zeit feucht stehen und so sich Algen bevorzugt entwickeln können. Neben dem Einsatz von Triazinderivaten als Algizide ist es sehr günstig auch Harnstoffderivate zu verwenden, wobei durch Wirkstoffkombinationen synergistische Effekte zwischen Harnstoffderivaten und Triazinen gegen Algen genutzt werden können.

An Filmkonservierungsmittel, wie zum Beispiel in dem erfindungsgemäßen flüssigen Konzentrat, werden eine Reihe von Anforderungen gestellt, die sich gegenseitig teilweise ausschließen. Die Kombination der verschiedenen vorgestellten Zusätze erlaubt es daher für jedes Beschichtungssystem eine verwendbare Variante zur Verfügung zu stellen. Von den Konservierungsmitteln wird eine hohe Wirksamkeit, eine Verträglichkeit mit dem Beschichtungsstoff, Verträglichkeit mit dem Untergrund, auf den der Beschichtungsstoff aufgebracht werden soll, niedrige Wasserlöslichkeit (zur Vermeidung der Auswaschung aus dem Beschichtungssystem), niedriger Dampfdruck, Hydrolysestabilität, UV-Beständigkeit, ausreichende Bioverfügbarkeit in der Anwendung, niedrige Anwendungskosten und Abbaubarkeit in der Umwelt gefordert. Um die Stabilität beziehungsweise Lang-

zeitwirksamkeit des erfindungsgemäßen Konzentrats zu steigern, ist es auch üblich, Stabilisatoren in dem Konzentrat vorzusehen, um so die Verflüchtigung oder den chemischen Abbau von gewissen Wirkstoffen zu behindern oder zu vermeiden.

Des Weiteren ist in dem erfindungsgemäßen Konzentrat vorgesehen, dass eine Konzentration von Propiconazol von 0 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 20 Gew.-% bevorzugt von 0,5 bis 7 Gew.-% eingesetzt wird. Propiconazol zeichnet sich insbesondere durch eine hohe Beständigkeit gegen alkalische Hydrolyse aus.

Des Weiteren sieht die Erfindung in einer Variante vor, dass eine Konzentration von Octylisothiazolon von 0 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,2 bis 15 Gew.-% bevorzugt ca. 0,2 bis 3 Gew.-% vorgesehen ist. Die Grenze mit 3 Gew.-% umschließt dabei ein Intervall von  $\pm 0,5$  Gew.-%.

Auch Isothiazolone, insbesondere Octylisothiazolon, sind als Zusatz für das erfindungsgemäße Konzentrat aufgrund ihrer hohen Aktivität und ihres breiten Wirkungsspektrums interessant.

Auch die Kombination der fungiziden Wirkstoffe mit einem algiziden Wirkstoff, wie zum Beispiel Terbutryn, erweitert das Wirkungsspektrum des erfindungsgemäßen Konzentrats. Hierzu ist zum Beispiel eine Konstellation von Terbutryn von 0 bis 35 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 20 Gew.-% bevorzugt von 1 bis 10 Gew.-% vorgesehen.

Das erfindungsgemäße Konzentrat ist z. B. flüssig, also als flüssige Phase vorgesehen. Bevorzugterweise ist das Konzentrat aus einem hohen Bestandteil von Wasser, typischerweise von 10 bis 98 Gew.-% angelegt, bei entsprechend höheren Konzentrationen der übrigen Wirkstoffe ist erfindungsgemäß vorgesehen, den Anteil an Wasser zwischen 60 und 80 Gew.-% anzuordnen. Grund-

sätzlich ist es möglich, das flüssige Konzentrat auf Basis eines anderen Lösungsmittels, zum Beispiel aus der Gruppe der Alkohole, Glykole oder Glykolether und so weiter, ausschließlich oder in Verbindung mit Wasser aufzubauen.

Nachfolgend werden mehrere Rezepturen des erfindungsgemäßen Konzentrates und deren Wirkung beschrieben. Die nachfolgenden Rezepturen liegen alle als wässrig dispergierte Lösungen vor. Die ersten beiden Rezepturen beinhalten ca. 3 Gew.-% Octylisothiazolon.

Die erste Rezeptur beinhaltet 5 Gew.-% Propiconazol und 5 Gew.-% Chlorothalonil.

Die zweite Rezeptur beinhaltet 8 Gew.-% Chlorothalonil und 0 Gew.-% Propiconazol. Im Vergleich dieser beiden Rezepturen wurde in der ersten Rezeptur eine höhere Wirksamkeit festgestellt als in der zweiten Rezeptur, obwohl die Anteile der Wirkstoffe annähernd gleich sind.

In der dritten Rezeptur ist eine bezüglich der ersten Rezeptur fünffache Verdünnung vorgesehen. Das heißt in der dritten Rezeptur sind ca. 1 Gew.-% Chlorothalonil, ca. 1 Gew.-% Propiconazol, 0,6 Gew.-% Octylisothiazolon sowie ca. 1,6 bis 2 Gew.-% Algizide vorgesehen. Eine so eingestellte Rezeptur ist insbesondere bezüglich toxikologischer Vorschriften unbedenklich transportierbar und handhabbar. Sie wird dann im Anwendungsfall zum Beispiel im fünffach höheren Grade dosiert, um die entsprechende Effektivität zu erreichen.

Auf Basis des flüssigen Konzentrates der ersten Rezeptur wurde ein Filmkonservierungszusatz realisiert und in einem Beschichtungssystem, insbesondere einen Silikonputz getestet. Eine 0,2 %-ige Konzentration des Filmkonservierungszusatzes nach der ersten Rezeptur zeigte gute, eine 0,4 %-ige Konzentration per-

fechte Effizienz gegenüber Standard- und Schwärzepilzen. Die Effizienz, also die notwendige Konzentration des Flüssigkonzentrates war vier Mal besser, verglichen zu einem Referenzprodukt (Fungitrol TOP), welches aus den Fungizidwirkstoffen Octylisothiazolon und Propiconazol aufgebaut ist.

Ähnliche Effizienzsteigerungen wurden auch bei dem Einsatz der ersten Rezeptur als Filmkonservierungszusatz in einer Silikonfarbe erreicht.

In einer weiteren Rezepturgruppe umfassen die Rezepturen zusätzlich einen 8 %-igen Gewichtsanteil an Terbutryn. Hierdurch wird das Wirkungsspektrum entsprechend gegen Algen erweitert.

Auf Basis der Erfindung wurden Tests zur synergistischen Wirkung durchgeführt, die nachfolgend beschrieben werden.

### **1. Probenbeschreibung**

Bei dem zu testenden Muster handelt es sich um Putz. Die unausgerüstete Probe wird mit den aufgeführten Bioziden bzw. Einzelwirkstoffen in unterschiedlichen Konzentrationen ausgestattet. Die Durchführung basiert in Anlehnung an die Methode VdL-Richtlinie 06 "Fungizidversuch mit Bewitterung".

### **2. Probenvorbereitung**

Zur Vorbereitung der Proben, wird der Putz mit Bioziden ausgerüstet und daraus Prüflinge hergestellt. Dazu wird pro Prüfling 7g Putz in ein Plastikförmchen eingewogen und gleichmäßig verteilt. Zur vollständigen Austrocknung werden die Putzprüflinge 3 Tage bei Raumtemperatur gelagert. Die vorbereiteten Prüfkörper werden 3 Tage in je 100ml Leitungswasser eingelegt, welches täglich gewechselt wird. Danach folgt eine 15stündige Trocknungsphase im Umluftschrank bei 50 °C und 60 U/min. Nach

dreitägiger Äquilibrierung bei Raumtemperatur werden die Prüflinge oberflächlich sterilisiert und in den biologischen Test eingebracht. Die oberflächliche Sterilisierung erfolgt unmittelbar vor Auflegen auf den Nährboden durch beidseitig jeweils 10-minütige UV-Bestrahlung unter einem Quecksilber-mitteldruck-Strahler.

Die Auswertungen für Pilze werden auf Malzextrakt-Agar (zum Beispiel von Fluka) durchgeführt. Für Mix 1 wird *Alternaria alternata* DSM 62010 und *Ulocladium consortiale* DSM 6201 verwendet. Für Mix 2 *Aspergillus niger* DSM 1988, *Penicillium expansum* DSM 1282 und *Trichoderma viride* DSM 63064. Diese werden als ca. 14 Tage alte Kulturen auf Schrägagarröhren zur Suspensionsherstellung verwendet. Dazu werden je Röhre 3 ml sterile Ringer-Lösung hinzugefügt und dann mit einer sterilen Öse abgeschwemmt (dies entspricht einer Keimzahl von ca.  $10^8$  bis  $10^9$  KBE/ml [KBE = Kolonie bildende Einheiten]). Hiervon wird eine 10%ige Suspension in steriler Ringer-Lösung hergestellt, was einer Keimzahl von ca.  $10^7$  bis  $10^8$  KBE/ml gleichkommt. Die Nährböden mit den aufgelegten Prüflingen werden mit einer der aufgeführten Pilzmischungen beimpft und bei Raumtemperatur inkubiert. Nach 7, 14 und 21 Tagen werden die Prüflinge hinsichtlich des Pilzwachstums nach folgendem Rating ausgewertet:

- 00 = Probenoberfläche ohne Bewuchs, mit Hemmhof um Prüfling
- 0 = Probenoberfläche ohne Bewuchs, ohne Hemmhof um Prüfling
- 1 = bis 90 % gehemmte Bewuchsfläche auf der Probenoberfläche
- 2 = 70 bis 90 % gehemmte Bewuchsfläche auf der Probenoberfläche
- 3 = 50 bis 70 % gehemmte Bewuchsfläche auf der Probenoberfläche
- 4 = < 50 % gehemmte Bewuchsfläche auf der Probenoberfläche

### 3. erreichte Synergieindices

Aus den verschiedenen Versuchen und Proben wurden für verschie-

dene Wirkstoffkombinationen Synergieindices ermittelt.

Eine Bewertung der Synergie erfolgt nach der Methode von F.C. Kull et al. Applied Microbiology, 9: 538 (1961):

$$\text{Synergie Index (SI)} = Q_a/Q_A + Q_b/Q_B + Q_c/Q_C$$

wobei

$Q_a$  = Konzentration von Komponente A im Biozidgemisch mit dem gewünschten Effekt (z. B. kein Wachstum der Mikroorganismen),

$Q_A$  = Konzentration von Komponente A als einziges Biozid mit dem gewünschten Effekt,

$Q_b$  = Konzentration von Komponente B im Biozidgemisch mit dem gewünschten Effekt,

$Q_B$  = Konzentration von Komponente B als einziges Biozid mit dem gewünschten Effekt,

$Q_c$  = Konzentration von Komponente C im Biozidgemisch mit dem gewünschten Effekt, und

$Q_C$  = Konzentration von Komponente C als einziges Biozid mit dem gewünschten Effekt.

Eine Synergie der beiden bioziden Wirkstoffe besteht nun, wenn der Synergie Index (SI) einen Wert von unter 1 ( $< 1$ ) zeigt.

#### Mix 1

Wirkstoff	ppm a.i. in Putz zudosiert (*)	Synergieindex
CTL	400	
OIT	200	
Propiconazol	2000	
CTL+Propiconazol+OIT	100+100+60	0,6

**Mix 2**

<b>Wirkstoff</b>	<b>ppm a.i. in Putz zudosiert (*)</b>	<b>Synergieindex</b>
CTL	800	
OIT	>500(#)	
Propiconazol	>2000(#)	
CTL+Propiconazol+OIT	200+200+120	0,59

(\*) Minimale ppm-Konzentration da der Pilzbewuchs deutlich verhindert wird (Rating - siehe oben - nach 21 Tagen 0 oder 1)

(#) Die notwendige Konzentrationen sind größer den angegebenen Werten (> ...) zu erwarten, da die Testresultate bei den aufgeführten Konzentrationen kein Rating von 0 oder 1 nach 21 Tagen erreicht haben.

Die Reihenfolge der ppm-Konzentration bezieht sich auf die Reihenfolge der in dieser Zeile angegebenen Wirkstoffe, CTL bezeichnet dabei Chlorthalonil, OIT Octylisothiazolon.

Die Erfindung betrifft des Weiteren nicht nur das Konzentrat wie eingangs beschrieben, sondern umfasst in gleicher Weise auch ein Beschichtungssystem mit einem Filmkonservierungszusatz, wobei als Filmkonservierungszusatz ein Konzentrat, wie beschrieben, Verwendung findet. Als Beschichtungssysteme werden dabei natürlich entsprechende Farben, Lacke oder Putze angesehen. Der Befall von Beschichtungssystemen durch Pilze oder Algen wird durch die erfindungsgemäßen Beschichtungssysteme erheblich behindert. Die Beschichtungssysteme bleiben längere Zeit sauber und ansehnlich. Die Erfindung erlaubt dabei sowohl den Einsatz eines flüssigen Konzentrates in dem Anwendungsfall des Beschichtungssystems wie auch die Verwendung des pulverförmigen bzw. in einem Feststoffgemisch vorliegenden Konzentrates.

In einer bevorzugten Ausgestaltung des Beschichtungssystems ist dabei eine Konzentration des Filmkonservierungszusatzes im Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 15 Gew.-%, insbesondere von 0,2 bis 3 Gew.-% beziehungsweise von 3 bis 15 Gew.-% vorgesehen.

Das Beschichtungssystem stellt letztendlich ein Zielsystem dar, in welchem das erfindungsgemäße Konservierungsmittel beziehungsweise Konzentrat eingesetzt wird. Grundsätzlich ist es nötig, eine verhältnismäßig große oder auch eine kleinere Konzentration des Filmkonservierungszusatzes, welches das erfindungsgemäße Konzentrat beinhaltet, in dem Zielsystem einzusetzen. Daher ergibt sich zum Beispiel in verhältnismäßig gering dosierten Systemen eine Konzentration von 0,2 bis 3 Gew.-% des Filmkonservierungszusatzes. Die schlussendliche Konzentration der wirksamen Bestandteile des erfindungsgemäßen Konzentrates sind daher sowohl über die jeweilige Rezeptur des Konzentrates unmittelbar wie auch in der Wahl der Konzentration des Filmkonservierungszusatzes in dem erfindungsgemäßen Beschichtungssystem einstellbar. So eröffnet sich dadurch auch die Möglichkeit, eine höhere Konzentration des Filmkonservierungszusatzes zu wählen, weswegen relativ bevorzugt auch ein Intervall von 3 bis 15 Gew.-% der Konzentration des Filmkonservierungszusatzes im Beschichtungssystem in einer erfindungsgemäßen Variante vorgesehen ist.

Des Weiteren umfasst die Erfindung auch die Verwendung von Chlorothalonil in Kombination mit einem oder mehreren Triazolonen und/oder Isothiazolonen in der Filmkonservierung, insbesondere der Filmkonservierung von Beschichtungssystemen wie Farben, Putzen und/oder Lacken. Dabei erstreckt sich der Aspekt der erfindungsgemäßen Verwendung nicht nur auf den Einsatz von Chlorothalonil in den vorgenannten Kombinationen, wie beschrieben, sondern auch alle anderen Kombinationen um Chlorothalonil mit den übrigen Fungiziden oder Algiziden wie beansprucht. Das

bedeutet, dass auch alle anderen Varianten auch bei der erfindungsgemäßen Verwendung als mitoffenbart anzusehen sind.

Die Erfindung umfasst aber auch die Verwendung von Chlorothalonil in Kombination mit ein oder mehreren Triazolen und/oder Isothiazolonen als Konservierungsmittel in Dichtungsmassen, zum Beispiel in Silikonmassen oder auch als Konservierungsmittel in Bautenschutzmitteln, insbesondere für die Betonkonservierung sowie als Konservierungsmittel in Systemen zur Betonsanierung. Auch diese Anwendungsbereiche sind ähnlich wie Beschichtungssysteme, also Farben, Putze oder Lacke, einer ständigen Bewitterung ausgesetzt und können durch Algen oder Pilzbefall entsprechend Schaden nehmen. Die Verwendung in Kombination von Chlorothalonil mit ein oder mehreren Triazolen und/oder Isothiazolonen führt auch in diesen Anwendungsbereichen zu einer erheblichen Verbesserung des Schutzes.

Alle angegebenen Intervallgrenzen verstehen sich als Circa-Angaben und umfassen erfindungsgemäß mindestens einen Bereich von  $\pm 0,5$  Gew.-%. Der erfindungsgemäße Effekt kann auch außerhalb der angegebenen Grenzen beobachtet werden.

Die jetzt mit der Anmeldung und später eingereichten Ansprüche sind Versuche zur Formulierung ohne Präjudiz für die Erzielung weitergehenden Schutzes.

Sollte sich hier bei näherer Prüfung, insbesondere auch des einschlägigen Standes der Technik, ergeben, daß das eine oder andere Merkmal für das Ziel der Erfindung zwar günstig, nicht aber entscheidend wichtig ist, so wird selbstverständlich schon jetzt eine Formulierung angestrebt, die ein solches Merkmal, insbesondere im Hauptanspruch, nicht mehr aufweist.

Es ist weiter zu beachten, dass die in den verschiedenen Ausführungsformen beschriebenen Ausgestaltungen und Varianten der

Erfindung beliebig untereinander kombinierbar sind. Dabei sind einzelne oder mehrere Merkmale beliebig gegeneinander austauschbar. Diese Merkmalskombinationen sind ebenso mit offenbart.

Die in den abhängigen Ansprüchen angeführten Rückbeziehungen weisen auf die weitere Ausbildung des Gegenstandes des Hauptanspruches durch die Merkmale des jeweiligen Unteranspruches hin. Jedoch sind diese nicht als ein Verzicht auf die Erzielung eines selbständigen, gegenständlichen Schutzes für die Merkmale der rückbezogenen Unteransprüche zu verstehen.

Merkmale, die bislang nur in der Beschreibung offenbart wurden, können im Laufe des Verfahrens als von erfindungswesentlicher Bedeutung, zum Beispiel zur Abgrenzung vom Stand der Technik beansprucht werden.

Merkmale, die nur in der Beschreibung offenbart wurden, oder auch Einzelmerkmale aus Ansprüchen, die eine Mehrzahl von Merkmalen umfassen, können jederzeit zur Abgrenzung vom Stande der Technik in den ersten Anspruch übernommen werden, und zwar auch dann, wenn solche Merkmale im Zusammenhang mit anderen Merkmalen erwähnt wurden beziehungsweise im Zusammenhang mit anderen Merkmalen besonders günstige Ergebnisse erreichen.

**Patentansprüche:**

1. Konzentrat, insbesondere für die Filmkonservierung von Beschichtungssystemen wie zum Beispiel Farben, Putzen oder Lacken, welches Chlorothalonil sowie ein oder mehrere Triazol/e und/oder Isothiazolon/e beinhaltet.
2. Konzentrat nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Konzentrat zusätzlich mindestens ein weiteres Fungizid und/oder Algizid beinhaltet.
3. Konzentrat nach einem oder beiden der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Konzentrat zusätzlich ein oder mehrere Pyrithione und/oder Carbamate und/oder aktivierte Jodverbindungen und/oder Pyridinderivate und/oder Benzimidazolderivate beinhaltet.
4. Konzentrat nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Konzentrat zusätzlich ein oder mehrere Triazine und/oder Harnstoffderivate beinhaltet.

5. Konzentrat nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Konzentrat Propiconazol und/oder Octylisothiazolon und/oder Terbutryn beinhaltet.
6. Konzentrat nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Konzentrat Zinkpyrithion und/oder Dichloroctylisothiazolon und/oder Tebuconazol und/oder Iodpropinylbutylcarbammat und/oder Thiabendazol und/oder Carbendazim und/oder Diiodmethyltolylsulfon und/oder 2-Butyl-benzo[d]isothiazol-3-on und/oder N-Alkylisothiazolone und/oder N-Alkyl-1,2-benzisothiazolin-3-one beinhaltet.
7. Konzentrat nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Konzentrat Prometryn und/oder N'-tert-Butyl-N-cyclopropyl-6-(methylthio)-1,3,5-triazin-2,4-diamin und/oder Diuron und/oder Isoproturon beinhaltet.
8. Konzentrat nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** eine Konzentration von Chlorothalonil 0,1 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 8 Gew.-%.
9. Konzentrat nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** eine Konzentration von Propiconazol von 0 bis 50 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 7 Gew.-%.
10. Konzentrat nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** eine Konzentration von Octylisothiazolon von 0 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,2 bis 15 Gew.-%, bevorzugt von ca. 0,2 bis 3 Gew.-%.

11. Konzentrat nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** eine Konzentration von Terbutryn von 0 bis 35 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%.
12. Konzentrat nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Konzentrat als flüssiges Konzentrat, insbesondere als Lösung oder als Dispersion vorliegt.
13. Konzentrat nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Lösungsmittel Glykol, Alkohol, Glykolether, Glykolester vorgesehen sind.
14. Konzentrat nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** eine Konzentration von Wasser von 10 bis 98 Gew.-%, bevorzugt zwischen 60 und 80 Gew.-%.
15. Konzentrat nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der Dispersion, insbesondere in einer Wasserdispersion Verdickungsmittel vorgesehen sind.
16. Konzentrat nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Konzentrat pulverförmig oder als Feststoff bzw. Feststoffgemisch vorliegt.
17. Konzentrat nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Konzentrat Füllstoffe, insbesondere Silikate, Kieselgel, organische Trägermaterialien oder Polyacrylate beinhaltet.

18. Konzentrat nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Konzentrat als Konservierungsmittel dient.
19. Beschichtungssystem mit einem Filmkonservierungszusatz, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Filmkonservierungszusatz ein Konzentrat nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche dient.
20. Beschichtungssystem nach dem vorhergehenden Anspruch 13, **gekennzeichnet durch** eine Konzentration des Filmkonservierungszusatzes im Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 15 Gew.-%, insbesondere von 0,2 bis 3 Gew.-% bzw. von 3 bis 15 Gew.-%.
21. Verwendung von Chlorothalonil in Kombination mit einem oder mehreren Triazol/e und/oder Isothiazolon/e in der Filmkonservierung, insbesondere der Filmkonservierung von Beschichtungssystemen wie Farben, Putzen und/oder Lacken oder als Konservierungsmittel in Dichtungsmassen, insbesondere Silikon oder als Konservierungsmittel in Bautenschutzmitteln, insbesondere Betonkonservierung, oder als Konservierungsmittel in Systemen zur Betonsanierung.