

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 572 162**

51 Int. Cl.:

C09D 5/14 (2006.01)

A01N 25/28 (2006.01)

C04B 20/10 (2006.01)

C09D 5/16 (2006.01)

C04B 111/00 (2006.01)

C04B 111/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.06.2002 E 02762295 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.02.2016 EP 1519995**

54 Título: **Masa de revestimiento con microcápsulas de biocida**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.05.2016

73 Titular/es:

**THOR GMBH (100.0%)
LANDWEHRSTRASSE 1
67346 SPEYER, DE**

72 Inventor/es:

**BAUM, RÜDIGER;
ANTONI-ZIMMERMANN, DAGMAR;
WUNDER, THOMAS y
SCHMIDT, HANS-JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 572 162 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

Masa de revestimiento con microcapsulas de biocida

5 La invención se refiere a una masa de revestimiento para la protección contra ataque debido a microorganismos de superficies que están expuestas a la acción de humedad o agua, conteniendo la masa de revestimiento un biocida, que está unido a un material soporte constituido por partículas de producto sólido, y se libera del mismo de manera retardada. La invención se refiere en especial a revoques y pinturas que se deben proteger contra un ataque debido a microorganismos con biocidas.

10 Desde hace tiempo es sabido que revoques y pinturas se mezclan con biocidas de acción fungicida y/o alguicida para la conservación de sus películas. De este modo se debe impedir un ataque no deseado de las películas debido a microorganismos, por ejemplo hongos, como moho y levaduras, así como debido a bacterias, algas y cianobacterias (véase D. Antoni-Zimmermann, P. Hahn, "Wässrige Siliconharz-Beschichtungssysteme für Fassaden", editorial expert, tomo 522, páginas 379 a 406). Tal ataque debido a microorganismos se produce, a modo de ejemplo, en el caso de fachadas de edificios provistas de correspondientes revoques y pinturas. Estas se decoloran debido al crecimiento de microorganismos, y por lo tanto requieren, según situación de intemperie, un nuevo tratamiento superficial ya después de un tiempo relativamente corto.

15 Esto es válido por una parte para aquellos revestimientos de muros cuyo valor de pH se sitúa en un intervalo que permite un crecimiento de microorganismos. En este caso se trata normalmente de los denominados sistemas de revestimiento enlazados con resina sintética. No obstante, por otra parte esto es válido también para los denominados revoques o pinturas unidos a silicato. Ciertamente, su valor de pH se sitúa con frecuencia en un intervalo tan elevado que en primer lugar no tiene lugar un ataque debido a los microorganismos. Los revestimientos de silicato a base de dispersión tienen un valor de pH de 11 a 11,5 en su aplicación sobre mampostería. Los revestimientos de silicato puros o sistemas de cemento presentan frecuentemente un valor de pH aún más elevado.

20 No obstante, estos valores de pH elevados descienden en el transcurso del tiempo. Esto se efectúa por una parte debido a una neutralización de componentes de masa de revestimiento alcalinos a través de dióxido de carbono del aire. No obstante, obviamente, por otra parte existen aún más causas para el ataque debido a microorganismos también en el caso de revestimientos fuertemente alcalinos. En los últimos tiempos se acumulan cada vez más casos en los que, a pesar del revestimiento alcalino, se produce un crecimiento, a modo de ejemplo, debido a algas u hongos ya después de un tiempo relativamente corto. Una posible causa de ello podría estar en el empleo de materiales aislantes térmicos más gruesos, o mejores cualitativamente, que se aplican en las fachadas de edificios bajo los revestimientos, lo que es determinado parcialmente también por nuevas prescripciones de aislamiento térmico. El mejor aislamiento reduce el intercambio de calor entre el lado interno del edificio y la superficie externa del revestimiento. Esto favorece la formación de rocío, y retrasa el secado del revestimiento externo (véase J. P. Blaich, "Die Gebäudehülle", editorial Fraunhofer IRB, páginas 46 a 58, en especial páginas 48 a 50, párrafo 3, "precipitación de agua de rocío").

25 30 35 40 Cuanto mejor es el aislamiento térmico de una fachada de edificio, tanto más rápidamente y más tiempo se está por debajo del punto de congelación. La consecuencia es entonces un favorecimiento de la eliminación por lavado de componentes alcalinos de la superficie de la fachada, cuyo valor de pH se reduce más rápidamente a un intervalo más reducido, en el que el revoque o la pintura permite de nuevo un crecimiento de microorganismos. Simultáneamente, mediante los ciclos de humedad más largos aumenta también la medida del ataque. Por el documento EP 1108824 A1 es conocido un material de construcción que contiene microcápsulas, en las que está incluido hinokitiol como producto activo. Este producto activo debe salir de las microcápsulas durante un intervalo de tiempo largo y distribuirse en el material de construcción, para eliminar, a modo de ejemplo, microbios y bacterias. El hinokitiol no es apropiado como biocida, para suprimir especialmente el crecimiento de algas y hongos en fachadas de edificios en medida suficiente.

45 En el documento EP 0758633 B1 se describen granulados porosos, que están cargados con sustancias químicas, para almacenar y liberar lentamente las mismas. Tal sustancia química es, a modo de ejemplo, un biocida. El material de los granulados puede ser, por ejemplo, un material poroso cerámico.

En el documento DE 4324315 A1 se informa de una masa de revoque fino que puede contener, en caso dado, un biocida como adición. No obstante, ésta no está protegida contra descomposición de ningún modo.

50 El documento WO 99/56542 A describe un sistema de emisión para un agente antimicrobiano, que se libera de manera retardada a partir de partículas de polímero. Las partículas de polímero son, a modo de ejemplo, microbolas.

El documento US-B1-6280759 se refiere a un sistema para la emisión controlada de un producto activo a partir de microtubitos huecos, que están constituidos, por ejemplo, por lípidos o péptidos.

En Patent Abstracts of Japan, tomo 2000, nº 02, 29 de Febrero de 2000, & JP 11323185 A se indica una masa de revestimiento que impide un ataque y un crecimiento de hongos o similares durante un intervalo de tiempo más largo. La masa de revestimiento está constituida por un metacrilato, una zeolita, un cemento y agua.

5 En Chemical Abstracts + Indexes, American Chemical Society, US, tomo 111, nº 22, 27 de Noviembre de 1989, página 373, se informa sobre composiciones húmedas mezcladas previamente, que contienen, entre otros, un 0,1 a un 5 % en peso de un aditivo, que forma una sal de complejo de calcio a un valor de pH por encima de 12. No obstante, aquí no se indica que las composiciones conocidas deban presentar un valor de pH de 12.

10 El documento JP 2002 053412 A se refiere al fungicida 2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona en forma microencapsulada, que posibilita una liberación retardada de este producto activo. Las microcápsulas están constituidas por resinas de melamina, poliuretano, poliurea, poliamida y/o poliéster.

La invención toma como base la tarea de indicar una masa de revestimiento, en especial un revoque o una pintura, para la protección contra ataque debido a microorganismos de superficies, que están expuestas a la acción de humedad o agua. En este caso, el ataque debido a microorganismos se puede también impedir o retrasar si en la superficie a proteger se reduce en el transcurso del tiempo un valor de pH, más elevado en un primer momento.

15 Según una primera forma de ejecución, la invención soluciona este problema mediante una masa de revestimiento del tipo citado inicialmente, que está caracterizada por que la masa de revestimiento contiene un biocida, que está unido a un material soporte de partículas de producto sólido, y se libera del mismo de manera retardada, siendo las partículas de producto sólido del material soporte microcápsulas con un material de pared constituido por una resina de formaldehído-melamina, caracterizada por que la masa de revestimiento presenta un valor de pH de al menos
20 11,0, y por que el biocida es piritona de cinc, 4,5-dicloro-2-octilisotiazolin-3-ona, carbamato de 3-yodo-2-propinil-N-butilo, 2-n-octilisotiazolin-3-ona, carbamato de metil-1H-bencimidazol-2-ilo, N2-t-butil-N4-etil-6-metil-tio-1,3,5-triazin-2,4-diildiamina, 2-metil-tio-4-butilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina, 3-(4-isopropilfenil)-N,N-dimetilurea, N'-(3,4-diclorofenil)-N,N-dimetilurea, o una mezcla de dos o más de estos compuestos.

25 La masa de revestimiento según esta primera forma de ejecución tiene la ventaja de que, tras la aplicación sobre la superficie a proteger, se suprime el crecimiento de microorganismos, en especial de algas y hongos, en primer lugar mediante su valor de pH en el medio alcalino. Otra ventaja consiste en que, si en el transcurso del tiempo, mediante la acción de dióxido de carbono del aire, así como a través del agua de rocío y lluvia, los componentes alcalinos de la masa de revestimiento se neutralizan en medida creciente y se eliminan por lavado de la masa de revestimiento, y el valor de pH de la masa, reducido de este modo, posibilita de nuevo un crecimiento de microorganismos, el
30 material soporte libera paulatinamente el biocida contenido en el mismo, e impide de este modo un crecimiento de microorganismos subsiguiente. Por consiguiente, la masa de revestimiento conserva un aspecto inmejorable en la superficie a proteger durante un intervalo de tiempo más largo. Sin la invención, una masa de revestimiento unida a silicato, que presenta naturalmente un valor de pH relativamente elevado, no se podría dotar de un biocida mezclado de modo normal desde el comienzo, ya que éste se descompondría en el entorno fuertemente alcalino. Además, tal
35 masa de revestimiento sin la invención perdería su acción biocida en un tiempo relativamente corto, a través de eliminación por lavado de los componentes alcalinos, y permitiría de nuevo un crecimiento de algas u hongos.

Según una segunda forma de ejecución de la invención, la masa de revestimiento, que puede presentar un valor de pH claramente por debajo de 11,0, a modo de ejemplo un valor de pH de 8,5, se emplea para el revestimiento de un material de base cuyo valor de pH asciende al menos a 11,0. Éste está previsto para una aplicación sobre una base fuertemente alcalina, por ejemplo sobre hormigón o un revoque de armadura unido mediante cemento de un sistema de revoque térmico completo. En este caso, los compuestos alcalinos del material de base penetran paulatinamente en el revestimiento que contiene biocida, y descompondrían en el mismo normalmente un biocida desprotegido debido al aumento del valor de pH. Este sería el caso, por ejemplo, si el revestimiento se aplicara sobre la base fuertemente alcalina antes de que se valor de pH, debido al dióxido de carbono del aire, se redujera a un valor en el
40 que el biocida se mantiene estable. A modo de ejemplo, en el caso de isotiazolinonas como productos activos biocidas, el valor de pH se debería reducir a aproximadamente 4 hasta 9.

Si en tal caso de una base fuertemente alcalina se añadiera el biocida de modo habitual, es decir, sin el material soporte constituido por partículas de producto sólido, como se efectúa, por ejemplo, en el caso de revoques y pinturas unidos a resina sintética conocidos, no se alcanzaría una acción biocida, o se alcanzaría una acción biocida insuficiente. El motivo consiste en que los componentes fuertemente alcalinos, que penetran de la base al revestimiento, descomponen el biocida y/o lo llevan a una forma soluble. Las sustancias producidas en este caso ya y/o presentan acción biocida y/o se eliminan por lavado rápidamente. Ya que apenas son conocidos pocos biocidas con alta resistencia en el intervalo fuertemente alcalino, y por consiguiente el espectro de acción frente a microorganismos en este intervalo está limitado en gran medida, la invención aporta una mejora esencial a este
55 respecto.

La masa de revestimiento según la invención es preferentemente un revoque unido a silicato o mineral con un valor

de pH de al menos 11. También es preferente emplear como masa de revestimiento un revoque unido a resina sintética o unido a resina de silicona, con un valor de pH por debajo de 11.

Además es preferente que la masa de revestimiento sea una pintura unida a silicato con un valor de pH de al menos 11, o que se emplee como pintura unida a resina sintética o unida a resina de silicona con un valor de pH por debajo de 11.

Correspondientemente a los microorganismos que se presentan en el entorno de revoques y pinturas, según la invención es preferente que el biocida sea un fungicida, un alguicida, o una mezcla de ambos. En este caso se pueden emplear simultáneamente también más de dos biocidas.

En el ámbito de la invención, los fungicidas preferentes son isotiazolinonas, carbamatos, piritionas, aldehídos, cetonas, quinonas, aminas, amidinas, guanidinas, hidrazo- y azocopuestos, nitrilos, ésteres, amidas e imidas de ácidos carboxílicos aromáticos, bencimidazoles, quinoxalinas, imidazoles, triazoles, pirimidinas, triazinas, alcoholes halogenados y nitrogenados y fenoles, derivados de alquilmercaptano perhalogenados, ésteres de ácido fosfórico y fosfónico, tetrahidro-1,3,5-tiadiazintionas, tio- e isotiocianatos, tiofenos, antibióticos y productos activos vegetales. Son ejemplos especiales de fungicidas convenientemente apropiados según la invención carbamato de metil-1H-bencimidazol-2-ilo (carbendazim), 1-óxido de 2-piridintio-cinc (piritiona de cinc), 2-n-octilisotiazolin-3-ona (OIT), 4,5-diclorooctilisotiazolin-3-ona (DCOIT) y carbamato de 3-yodo-2-propinil-N-butilo (IPBC).

Alguicidas preferentes en el ámbito de la invención son triazinas, N,N-dimetilureas y uracilos. Son ejemplos especiales de alguicidas convenientemente apropiados N²-t-butil-N⁴-etil-6-metiltio-1,3,5-triazin-2,4-diyldiamin (terbutrina), 2-cloro-4,6-bis(isopropilamino)-s-triazina, 2-t-butilamino-4-etilamino-6-metoxi-s-triazina, 2-metiltio-4-butylamino-6-ciclopropilamino-s-triazina, 4-butilamino-2-cloro-6-etil-amino-s-triazina, 3-(4-isopropilfenil)-1,1-dimetilurea, N'-(3,4-diclorofenil)-N,N-dimetilurea y 3-t-butil-5-cloro-6-metiluracilo.

Las partículas de producto sólido del material soporte son partículas de granulado con cavidades. Estas partículas de granulado están configuradas como microcápsulas con un material de pared constituido por una resina de formaldehído-melamina. En éstas están incluidos los biocidas en fase finamente dispersa, líquida o sólida. Como material de pared de referencia de las microcápsulas entran en consideración substancias muy diferentes, esto es, materiales naturales, semisintéticos y sintéticos.

Materiales de referencia naturales en el ámbito de la invención para la pared de microcápsulas son goma arábica, agar, agarosa, maltodextrina, alginato sódico, alginato de calcio, dextrano, grasas, ácidos grasos, alcohol cetílico, productos sólidos lácteos, molasas, gelatina, gluten, albúmina, goma-laca, almidones, caseinatos, estearinas, sacarosa, así como ceras, como cera de abeja, cera Carnauba y cera de espermaceti.

Materiales de referencia semisintéticos para la pared de microcápsulas son acetato de celulosa, acetato-butilato de celulosa, acetato-ftalato de celulosa, nitrato de celulosa, etilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, ftalato de hidroxipropilmetilcelulosa, metilcelulosa, carboximetilcelulosa sódica, sebo hidrogenado, alcohol mirístico, mono- o dipalmitato de glicerina, aceite de ricino hidrogenado, mono- o triestearatos de glicerilo y alcohol 12-hidroxisteárico.

Materiales de referencia sintéticos para la pared de microcápsulas son polímeros y copolímeros acrílicos, como poli(acrilamida), poliacrilato y poli(etilvinilacetato), monoestearato de aluminio, polímeros de carboxivinilo, poliamidas, poli-(metilviniléter-anhidrido de ácido maleico), poli-(adipil-L-lisina), policarbonatos, amida de politereftalato, poli(acetato-ftalato de vinilo), poli-(tereftaloil-L-lisina), poliarilsulfonas, poli-(metilmetacrilato), poli-(ε-caprolactona), polivinilpirrolidona, poldimetilsiloxano, polioxietilenos, poliéster, ácido poliglicólico, ácido poliláctico y sus copolímeros, ácido poliglutámico, polilisina, poliestireno, poli-(estireno-acrilonitrilo), poliamidas y alcohol polivinílico.

Los materiales de pared de microcápsulas según la invención son resinas de formaldehído-melamina. La pared de microcápsulas puede estar constituida también por dos o más de los materiales citados anteriormente.

Para la obtención de las microcápsulas empleadas como material soporte en el ámbito de la invención son conocidos numerosos procedimientos (véase, a modo de ejemplo, C. A. Finch, R. Bodmeier, Microencapsulation, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición 2001, Elektronik Release). En dependencia del biocida deseado y del material de pared de microcápsulas a emplear se puede seleccionar respectivamente el procedimiento apropiado.

También es conveniente emplear como partículas de granulado con cavidades aquellas partículas cuyas cavidades son poros producidos, por ejemplo, mediante espumado del material, como en un material cerámico espumado o en arcilla expansiva, o si las cavidades son cavidades ocasionadas por la estructura, como se presentan en zeolitas.

Partículas de granulado apropiadas en forma de un material cerámico espumado y diversos procedimientos para su obtención son conocidos, por ejemplo, por el documento EP 0758633 B1. Otros materiales soporte, como zeolitas, se describen en el documento DE 4337844 A1.

5 Las partículas de producto sólido del material soporte citadas anteriormente, por ejemplo microcápsulas, material cerámico espumado, zeolita y similares, presentan preferentemente un tamaño en el intervalo de 30 a 40 µm.

10 Aparte de los biocidas citados anteriormente, así como los materiales para la pared de las microcápsulas o para el granulado poroso, la masa de revestimiento según la invención, o empleada según la invención, puede contener todas las sustancias que son generalmente conocidas y habituales en dependencia del fin de empleo de la masa. A éstas pertenecen por una parte los correspondientes agentes aglutinantes y filmógenos, como poliacrilatos, acrilatos de poliestireno o resinas de silicona, y por otra parte las sustancias auxiliares conocidas, como pigmentos, cargas, disolventes, espesantes, antiespumantes, plastificantes, agentes dispersantes, emulsionantes y agentes para el ajuste del valor de pH de la masa de revestimiento.

Los ejemplos explican la invención.

15 Los ejemplos de obtención 1 a 3 explican la obtención de microcápsulas, en las que está incluido un producto activo biocida.

El ejemplo de obtención 4 explica la obtención de un revoque de fachadas unido a silicato, el ejemplo de obtención 5 explica la obtención de un enlucido decorativo unido a resina sintética.

Los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos 1 a 4 explican la mayor estabilidad de los revoques según la invención, o empleados según la invención, frente a eliminación por lavado del biocida contenido en los mismos.

20 Los ejemplos 5 y 6, así como los ejemplos comparativos 5 a 7, explican el crecimiento fúngico en diversas superficies de revoque y la ventaja conseguida mediante la invención.

Ejemplo de obtención 1

Bajo empleo de las sustancias indicadas a continuación se obtuvieron microcápsulas en las que estaba incluida piritiona de cinc (2-piridintiol-1-óxido-cinc) como producto activo biocida.

25

<u>Substancias empleadas</u>	<u>Cantidades, g</u>
Agua	389,6
Poliacrilato (Coatex BR 3, Firma Dimed)	1,5
Goma arábica	0,6
Antiespumante de silicona (Aspumit AP, Thor GmbH)	0,3
Polvo de piritiona de cinc	60,0
Ácido clorhídrico concentrado	4,0
Resina de formaldehído-melamina (Quecodur DMQ, Thor GmbH)	<u>144,0</u>
	600,0

30 Para la obtención de microcápsulas se dispuso el agua. Se introdujo con agitación en la misma poliacrilato, goma arábica, antiespumante de silicona y la piritiona de cinc. La mezcla obtenida se ajustó a un valor de pH de 3 con ácido clorhídrico, y después se calentó a una temperatura de 70°C. A continuación se añadió gota a gota la resina de formaldehído-melamina durante 1 h. A continuación se agitó la mezcla 2 h más a la misma temperatura.

La mezcla obtenida contenía las microcápsulas deseadas y se empleó sin modificar en la obtención del revoque que contiene microcápsulas.

Ejemplo de obtención 2

35 Bajo empleo de las siguientes sustancias se obtuvieron microcápsulas, en las que estaba incluida DCOIT (4,5-dicloro-2-octilisotiazolin-3-ona) como producto activo biocida.

ES 2 572 162 T3

	<u>Substancias empleadas</u>	<u>Cantidades, g</u>
Agua		389,6
Poliacrilato (Coatex BR 3, Firma Dimed)		1,5
Goma arábica		0,6
Antiespumante de silicona (Aspunit AP, Thor GmbH)		0,3
DCOIT, al 98 %		60,0
Ácido clorhídrico concentrado		4,0
Resina de formaldehído-melamina (Quecodur DMQ, Thor GmbH)		<u>144,0</u>
		600,0

5 Para la obtención de microcápsulas se dispuso el agua. Se introdujo con agitación en la misma poliacrilato, goma arábica, antiespumante de silicona y la piritiona de cinc. La mezcla obtenida se ajustó a un valor de pH de 3 con ácido clorhídrico, y después se calentó a una temperatura de 70°C. A continuación se añadió gota a gota la resina de formaldehído-melamina durante 1 h. A continuación se agitó la mezcla 2 h más a la misma temperatura.

La mezcla obtenida contenía las microcápsulas deseadas y se empleó sin modificar en la obtención del revoque que contiene microcápsulas.

Ejemplo de obtención 3

10 Bajo empleo de las siguientes substancias se obtuvieron microcápsulas, en las que estaba incluida IPBC (carbamato de 3-yodo-2-propinil-N-butilo) como producto activo biocida.

	<u>Substancias empleadas</u>	<u>Cantidades, g</u>
Agua		338,4
Goma arábica		0,6
Antiespumante de silicona (Aspunit AP, Thor GmbH)		3,0
IPBC, dispersión acuosa al 50 % (Acticide IPW 50, Thor GmbH)		132,0
Ácido cítrico, al 12 %		60,0
Resina de formaldehído-melamina (Quecodur DMQ, Thor GmbH)		<u>66,0</u>
		600,0

15 Para la obtención de microcápsulas se dispuso el agua. Se introdujo con agitación en la misma goma arábica, antiespumante de silicona y la dispersión de IPBC. A continuación se ajustó la mezcla a un valor de pH de 1 a 2 con ácido cítrico, y se calentó a una temperatura de 55 a 60°C. Después se añadió gota a gota la resina de formaldehído-melamina durante 1 h. A continuación se agitó la mezcla 2 h más a 55 hasta 60°C.

La mezcla obtenida contenía las microcápsulas deseadas y se empleó sin modificar en la obtención del revoque que contiene microcápsulas.

Ejemplo de obtención 4

20 Se obtuvo un revoque de fachadas blanco unido a silicato con una granulidad de 1,5 a 2 mm. En primer lugar se elaboró una mezcla previa, que se elaboró adicionalmente a continuación para dar una mezcla final, es decir, el revoque.

a) Mezcla previa

Se mezclan las siguientes substancias durante 15 min, para conseguir una disgregación, o bien disolución.

25

ES 2 572 162 T3

	<u>% en peso</u>
Agua	9,3
Agente dispersante (Sapetin D 20)	0,1
Estabilizador de silicato (Betolin Quart 20)	0,3
Aditivo reológico (Rhodopol 50 MD)	0,1
Dióxido de titanio (Bayertitan R-KB-5)	3,0
Antiespumante (TEGO-Foamex KS 10)	0,2

A la mezcla obtenida se añaden las siguientes sustancias bajo agitación:

	<u>% en peso</u>
Dispersión de copolímero de estireno-acrilato, al 50 % en peso (Mowilith SDM 765 A)	6,0
Silicato de Al-Mg, D 50 300 μm (Plastorit 05)	2,5
Carga fibrosa de armadura (Arbocel B 400)	0,5
Carbonato de calcio, D 50 5 μm (Omyacarb 5-GU)	4,0
Carbonato de calcio, D 50 7 μm (Omyacarb 10-GU)	5,0
Carbonato de calcio, D 50 23 μm (Omyacarb 40-GU)	10,0

A la mezcla obtenida se añaden bajo agitación las siguientes sustancias sucesivamente:

5

	<u>% en peso</u>
Agentes de hidrofobización (TEGO Phobe 1040)	0,5
Aditivo contra formación de grietas superficiales (Lubranil A 1520)	0,5
Silicato potásico estabilizado (vidrio soluble, Betolin P 35, al 29 % en peso)	10,0

b) Mezcla final

La mezcla previa indicada anteriormente en a) se dejó madurar 3 días. Después se introdujeron con mezclado bajo agitación lenta las siguientes sustancias:

	<u>% en peso</u>
Carbonato de calcio, D 50 160 μm (Omyacarb 130-GU)	11,0
Granulosidad de carbonato de calcio, D 50 1200 μm (Austro-tec 10/15)	37,0

10

La cantidad total de las cantidades de sustancia indicadas anteriormente para la mezcla previa y la mezcla final da por resultado un 100,0 % en peso.

La mezcla final acabada era el revoque para fachadas. En ésta se introdujeron con mezclado a continuación los biocidas según los siguientes ejemplos respectivamente.

15 **Ejemplo de obtención 5**

Se obtuvo de modo habitual un enlucido decorativo unido a resina sintética a partir de las siguientes sustancias.

	<u>% en peso</u>
Poliacrilato (Acronal 290 D, BASF AG)	13,2
Polifosfato sódico, disolución al 25 %	0,8
Agente conservante (Acticide MBS, Thor GmbH)	0,3
Antiespumante (Agitan 280)	0,3
Agente espesante, poliacrilato, disolución amoniacal al 8 % (Latekoll D, BASF AG)	0,8
Bencina de ensayo (180-210 °C)	1,0
Butildiglicol	1,0
Basophob WDS (BASF AG)	0,6
Dióxido de titanio, rutilo (Kronos 2044, Kronos Titan GmbH)	2,8
Carbonato de calcio (Omyacarb 40-GU)	39,5
Carbonato de calcio (Omyacarb 130-GU)	25,5
Silicato de Al-Mg (Plastorit 05)	6,5
Rundkies de cuarzo	4,5
Agua	<u>3,2</u>
	100,0

El enlucido decorativo obtenido tenía un valor de pH de 8,5 a 9.

Ejemplo 1 y ejemplo comparativo 1

- 5 El revoque unido a resina sintética obtenido según el ejemplo de obtención 5, con un valor de pH de 8,5, se mezcló con la mezcla que contenía microcápsulas según el ejemplo de obtención 1. La cantidad de biocida en el revoque ascendía a 578 ppm.

10 A partir del revoque equipado con tal biocida se obtuvieron cuerpos de ensayo en forma de muestras redondas de revoque para los controles de lavado. A tal efecto se frotó el revoque en un molde de material sintético con un diámetro de aproximadamente 5 cm y una profundidad de 3 mm. El grosor de capa correspondía al tamaño de grano del revoque. A continuación se dejó secar y se endureció completamente la muestra de revoque. Después se extrajo el cuerpo de ensayo del molde y se acondicionó para el control de lavado.

15 Como comparación se obtuvieron también muestras redondas de revoque, que se diferenciaban de las anteriores muestras solo en que la piritiona de cinc no se había introducido con mezclado en el revoque en forma microencapsulada, sino en forma pulverulenta normal.

En cada muestra se determinó el contenido en piritiona de cinc en el revoque antes del agua, y tras un lavado durante diferentes intervalos de tiempo.

Las muestras se lavaron estáticamente en 1 l de disolución de DIBT, renovándose completamente la disolución cada 24 h, con excepción del 7º día.

- 20 En el caso de la disolución de DIBT se trata de una disolución alcalina para el lavado de muestras indicada por el Deutschen Institut für Bautechnik (DIBT). La disolución tenía un valor de pH de 12,5 y estaba constituida por las siguientes sustancias:

Hidróxido sódico	0,88 g
Hidróxido potásico	3,45 g
Hidróxido de calcio	0,48 g
Agua	Resto hasta 1 l

Los resultados se indican a continuación.

	<u>Biocida residual en el revoque (pH 8,5), ppm</u>			
	Lavado en disolución de DIBT, días			
	<u>Sin</u>	<u>2</u>	<u>5</u>	<u>10</u>
Ejemplo 1	578	478	259	187
Ejemplo comparativo 1	560	21	4	0

Ejemplo 2 y ejemplo comparativo 2

5 Se repitieron el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1, pero con la variación de emplear sólo el enlucido decorativo unido a silicato según el ejemplo de obtención 5, con un valor de pH de 11,5, y de efectuar el lavado en agua durante 1, 2 y 7 días.

Los resultados se indican a continuación

	<u>Biocida residual en el revoque (pH 11,5), ppm</u>			
	Lavado en agua, días			
	<u>Sin</u>	<u>2</u>	<u>5</u>	<u>10</u>
Ejemplo 2	531	423	325	21
Ejemplo comparativo 2	568	2	0	0

Ejemplo 3 y ejemplo comparativo 3

10 Se repitieron esencialmente el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1, pero con algunas variaciones. Estas consistían en emplear ahora, en lugar de las microcápsulas con piritiona de cinc obtenidas según el ejemplo de obtención 1, las microcápsulas con DCOIT como producto activo biocida, obtenidas según el ejemplo de obtención 2, y en calentar las muestras durante 4 semanas a una temperatura de 54°C, en lugar de un lavado. Se empleó un revoque unido a silicato según el ejemplo de obtención 4, con un valor de pH de 11,5.

Los resultados se indican a continuación

	<u>Biocida residual en el revoque (pH 11,5) y degradación de biocida</u>		
	<u>Tras tratamiento térmico a 54 °C</u>		
	<u>Tratamiento térmico, ppm</u>		<u>Degradación, %</u>
	<u>Sin</u>	<u>4 semanas</u>	
Ejemplo 3	508	474	6,7
Ejemplo comparativo 3	521	382	26,7

15

Ejemplo 4 y ejemplo comparativo 4

Se repitieron el ejemplo 3 y el ejemplo comparativo 3, pero con la variación de emplear ahora, en lugar de las microcápsulas según el ejemplo de obtención 2 con DCOIT, las microcápsulas según el ejemplo de obtención 3 con IPBC.

20 Los resultados se indican a continuación

Biocida residual en el revoque (pH 11,5) y degradación de biocida
Tras tratamiento térmico a 54 °C

	<u>Tratamiento térmico, ppm</u>		<u>Degradación, %</u>
	<u>Sin</u>	<u>4 semanas</u>	
Ejemplo 4	280	256	8,6
Ejemplo comparativo 4	291	211	27,5

Ejemplos 5 y 6, así como ejemplos comparativos 5, 6 y 7

Se investigó el crecimiento fúngico en la superficie de muestras.

- 5 El revoque unido a silicato aplicado sobre una placa soporte según el ejemplo de obtención 4 estaba exento de biocida (ejemplo comparativo 5), o mezclado con 100 ppm de piritiona de cinc (ejemplo comparativo 6), 200 ppm de piritiona de cinc (ejemplo comparativo 7), 100 ppm de piritiona de cinc microencapsulada (ejemplo 5) o 200 ppm de piritiona de cinc microencapsulada (ejemplo 6).

- 10 Las muestras de revoque se aplicaron como capa sobre placas de silicato de calcio, lavadas previamente, de tamaño 4,5 cm x 9 cm. El grosor de capa del revoque se situaba en el orden de magnitud de su granulación, es decir, en 1,5 a 2 mm.

Tras el endurecimiento se hidrataron las muestras según el ejemplo 1.

El control del crecimiento fúngico se efectuó de la siguiente manera.

- 15 Las muestras de revoque se vertieron en un medio nutriente de agar habitual. A continuación se pulverizaron las muestras con una suspensión de esporas fúngicas. La suspensión contenía fracciones iguales de los siguientes organismos de ensayo:

Alternaria alternata

Aspergillus niger

Cladosporium cladosporoides

- 20 Penicillium funiculosum

Ulocladium atrum

La concentración total de inóculo fúngico ascendía a 10^6 esporas/ml.

Las muestras se almacenaron de modo habitual durante un intervalo de tiempo más largo en condiciones de crecimiento óptimas para los hongos. A continuación se valoró el crecimiento fúngico en la superficie de muestras.

- 25 Para la valoración del crecimiento fúngico en la superficie de muestras se aplicó la siguiente escala.

<u>Velocidad de crecimiento</u>	<u>Crecimiento fúngico</u>
0	Sin crecimiento visible
x	Crecimiento mínimo (hasta un 25 % de superficie atacada)
xx	Crecimiento ligero (hasta un 50 % de la superficie atacada)
xxx	Crecimiento de intensidad media (hasta un 75 % de la superficie atacada)
xxxx	Fuerte crecimiento (hasta un 100 % de la superficie atacada)

Los resultados del control de crecimiento fúngico en las muestras investigadas se indican a continuación.

ES 2 572 162 T3

Crecimiento fúngico sobre la superficie del revoque
(pH 11-12) sin/con piritiona de cinc

	Piritiona de cinc, <u>ppm</u>	Lavado		
		<u>Sin</u>	<u>2 días</u>	<u>5 días</u>
Ejemplo comparativo 5	0	xxx	xxxx	xxx
Ejemplo comparativo 6	100	x	x	xxx
Ejemplo comparativo 7	200	0	x	xx
Ejemplo 5	100 (encapsulada)	0	0	0
Ejemplo 6	200 (encapsulada)	0	0	0

REIVINDICACIONES

- 1.- Masa de revestimiento para la protección contra el ataque debido a microorganismos de superficies que están expuestas a la acción de humedad o agua, conteniendo la masa de revestimiento un biocida que está unido a un material soporte constituido por partículas de producto sólido y se libera del mismo de manera retardada, siendo las partículas de producto sólido de material soporte microcápsulas con un material de pared constituido por una resina de formaldehído-melamina, caracterizada por que la masa de revestimiento presenta un valor de pH de al menos 11,0, y por que el biocida es piritiona de cinc, 4,5-dicloro-2-octilisotiazolin-3-ona, carbamato de 3-yodo-2-propinil-N-butilo, 2-n-octilisotiazolin-3-ona, carbamato de metil-1H-bencimidazol-2-ilo, N²-t-butil-N⁴-etil-6-metil-tio-1,3,5-triazin-2,4-diildiamina, 2-metil-tio-4-butilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina, 3-(4-isopropilfenil)-N,N-dimetilurea, N'-(3,4-diclorofenil)-N,N-dimetilurea, o una mezcla de dos o más de estos compuestos.
- 2.- Masa de revestimiento según la reivindicación 1, caracterizada por que ésta es un revoque unido a silicato o mineral.
- 3.- Masa de revestimiento según la reivindicación 1, caracterizada por que ésta es una pintura unida a silicato.
- 4.- Empleo de la masa de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3 para el revestimiento de paredes de edificios.
- 5.- Empleo de una masa de revestimiento que sirve para la protección contra el ataque debido a microorganismos de superficies que están expuestas a la acción de humedad o agua, que contiene asimismo un biocida, que está unido a un material soporte constituido por partículas de producto sólido y se libera del mismo de manera retardada, para el revestimiento de un material de base, cuyo valor de pH asciende al menos a 11,0, caracterizado por que las partículas de producto sólido de material soporte son microcápsulas con un material de pared constituido por una resina de formaldehído-melamina, y por que el biocida es piritiona de cinc, 4,5-dicloro-2-octilisotiazolin-3-ona, carbamato de 3-yodo-2-propinil-N-butilo, 2-n-octilisotiazolin-3-ona, carbamato de metil-1H-bencimidazol-2-ilo, N²-t-butil-N⁴-etil-6-metil-tio-1,3,5-triazin-2,4-diildiamina, 2-metil-tio-4-butilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina, 3-(4-isopropilfenil)-N,N-dimetilurea, N'-(3,4-diclorofenil)-N,N-dimetilurea, o una mezcla de dos o más de estos compuestos, y caracterizado por que se emplea un revoque unido a resina sintética o unido a silicona.
- 6.- Empleo de una masa de revestimiento que sirve para la protección contra el ataque debido a microorganismos de superficies que están expuestas a la acción de humedad o agua, que contiene asimismo un biocida, que está unido a un material soporte constituido por partículas de producto sólido y se libera del mismo de manera retardada, para el revestimiento de un material de base, cuyo valor de pH asciende al menos a 11,0, caracterizado por que las partículas de producto sólido de material soporte son microcápsulas con un material de pared constituido por una resina de formaldehído-melamina, y por que el biocida es piritiona de cinc, 4,5-dicloro-2-octilisotiazolin-3-ona, carbamato de 3-yodo-2-propinil-N-butilo, 2-n-octilisotiazolin-3-ona, carbamato de metil-1H-bencimidazol-2-ilo, N²-t-butil-N⁴-etil-6-metil-tio-1,3,5-triazin-2,4-diildiamina, 2-metil-tio-4-butilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina, 3-(4-isopropilfenil)-N,N-dimetilurea, N'-(3,4-diclorofenil)-N,N-dimetilurea, o una mezcla de dos o más de estos compuestos, y caracterizado por que se emplea una pintura unida a resina sintética o unida a resina de silicona.
- 7.- Empleo según una de las reivindicaciones 5 o 6, caracterizado por que la masa de revestimiento se emplea para el revestimiento de paredes de edificios.