

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 537**

51 Int. Cl.:

A01N 43/80 (2006.01)

A01N 47/44 (2006.01)

A01P 1/00 (2006.01)

A01P 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.08.2014 PCT/EP2014/067970**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.03.2015 WO15028414**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.08.2014 E 14755373 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.08.2017 EP 3038468**

54 Título: **Agentes microbicidas**

30 Prioridad:

28.08.2013 EP 13182078

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

16.11.2017

73 Titular/es:

**LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Kennedyplatz 1
50569 Köln, DE**

72 Inventor/es:

**GERHARZ, TANJA y
WACHTLER, PETER**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 642 537 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

Agentes microbicidas

5 Son objeto de la presente solicitud agentes biocidas que contienen (i) 1,2-benzisotiazolin-3-ona (BIT) o (ii) BIT y 2-metil-4-isotiazolin-3-ona (MIT), así como al menos una sal de N-alkuil-guanidinio de fórmula (I), $[H_2N-(C=NH_2)-NH-R]^+X^-$, en la que R representa n-dodecilo y X^- representa un anión monovalente o 1/p equivalentes de un anión p-valente, representando p un número natural de 2 o más, un procedimiento para su producción así como su uso para la protección de materiales técnicos y productos que pueden ser atacados por microorganismos.

10 Las sales de N-alkuilguanidina disponen de una buena eficacia bactericida, buena velocidad de acción y muy buena solubilidad en agua. No obstante, el empleo de mayores cantidades de sales de N-alkuilguanidinio puede llevar a la formación de espuma, mediante lo cual se dificulta o se imposibilita el empleo. Además, en la práctica, pueden ser necesarias dosificaciones muy elevadas para la obtención de resultados satisfactorios en algunos casos. Además, la elevada solubilidad en agua para aplicaciones en la zona exterior puede resultar desventajosa, puesto que la exposición a la intemperie lleva rápidamente a la erosión.

15 Por el documento US 4.661.503 se conocen mezclas sinérgicas de clorhidrato de dodecilguanidinio con una mezcla de 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona (CMIT) y MIT en una relación en peso de aproximadamente 3 a 1 que debería presentar una acción adecuada contra bacterias y hongos. Sin embargo, es deseable seguir mejorando tales mezclas.

20 BIT y sus sales tales como, en particular, sus sales de sodio, de potasio y de litio, son, desde hace mucho tiempo, principios activos utilizados en la práctica para la producción de formulaciones de eficacia microbicida. BIT se caracteriza por una buena estabilidad química y térmica y dispone, en principio, de una amplia acción antimicrobiana (bacterias, hongos, levaduras). No obstante, la eficacia frente a determinadas especies de bacterias no siempre es satisfactoria y la velocidad de acción observada para la prevención de daños materiales inducidos microbiológicamente, con frecuencia no es suficiente.

25 Para la mejora de la eficacia y eficiencia de BIT se conoce, por ejemplo, por el documento EP 1 005 271 A1, añadir MIT y opcionalmente otros biocidas tales como, por ejemplo, formaldehído o sustancias que liberan formaldehído.

30 Pero también para tales mezclas es deseable una mejora del espectro de acción, la velocidad de acción o la cantidad de biocidas a utilizar en total.

35 Se encontraron ahora agentes biocidas que contienen

(a)

40 (i) 1,2-benzisotiazolin-3-ona, o
(ii) 1,2-benzisotiazolin-3-ona y 2-metil-4-isotiazolin-3-ona,

y

45 (b) al menos una sal de N-alkuil-guanidinio de fórmula (I),



50 en la que R representa n-dodecilo y X^- representa un anión monovalente o 1/p equivalentes de un anión p-valente, representando p un número natural de 2 o más.

El contexto de la invención comprende, junto a las áreas y áreas de preferencia mencionadas de fórmulas y parámetros, también cualquier combinación de las mismas, incluso si no están presentadas a continuación de manera completamente explícita por razones prácticas.

55 Las mezclas de acuerdo con la invención presentan una poderosa acción contra microorganismos tales como bacterias, hongos, levaduras y algas y pueden utilizarse para la protección de materiales técnicos contra el ataque y la destrucción por microorganismos.

60 Por sales de N-alkuil-guanidinio se entienden compuestos de acuerdo con la invención que presentan al menos un grupo guanidinio o grupo biguanida, que presentan un resto alquilo en al menos uno de sus átomos de nitrógeno o compuestos en los que en cada caso dos grupos seleccionados de grupos guanidinio y grupos biguanida están enlazados a través de un resto alquilo a través de al menos, en cada caso, uno de sus átomos de nitrógeno. Ejemplos de compuestos del último tipo comprenden clorhexidina y polihexanida.

65 Sales de N-alkuil-guanidinio de acuerdo con la invención son aquellas de fórmula (I)

ES 2 642 537 T3



en la que R representa n-dodecilo y X^- representa un anión monovalente o 1/p equivalentes de un anión p-valente, representando p un número natural de 2 o más.

5 R representa n-dodecilo.

X^- representa preferentemente formiato, acetato, nitrato, haluro tal como por ejemplo cloruro o bromuro.

10 Compuestos de fórmula (I) especialmente preferidos son acetato de n-dodecilguanidinio y cloruro de n-dodecilguanidinio.

Agentes biocidas preferidos contienen como componente (a) 1,2-benzisotiazolin-3-ona y 2-metil-4-isotiazolin-3-ona.

15 Las relaciones relativas de los componentes (a) y (b) pueden variarse en un amplio intervalo en las mezclas de acuerdo con la invención.

Por ejemplo, la relación en peso de los componentes (a) y (b) uno con respecto a otro asciende, por ejemplo, a de 10:1 a 1:10, preferentemente de 5:1 a 1:5 y de manera especialmente preferente de 2:1 a 1:5.

20 Siempre y cuando se utilicen BIT y MIT como componente (a), su relación en peso asciende, por ejemplo, a de 1:100 a 100:1, preferentemente de 3:1 a 1:3 y de manera especialmente preferente de 1,5:1 a 1:2,5.

25 Los agentes de acuerdo con la invención son excelentemente adecuados como agentes conservantes para materiales técnicos. La expresión "materiales técnicos" abarca, en general, pero sin limitación a esto, los siguientes materiales y productos:

- pinturas, tinturas, revoques y otros agentes de recubrimiento

30 - soluciones y suspensiones de almidón u otros productos producidos a base de almidón tales como por ejemplo espesantes de impresión

35 - suspensiones de otras materias primas tales como pigmentos de color (por ejemplo pigmentos de óxido de hierro, pigmentos de negro de humo, pigmentos de dióxido de titanio) o suspensiones de pigmentos y cargas inorgánicas tales como caolín, carbonato de calcio, yeso, bentonita, silicatos de magnesio, esmectita o talco

- productos químicos para la construcción tales como aditivos de hormigón por ejemplo a base de melaza, sulfonato de lignina o poliacrilatos, emulsiones de betún o masas de hermetización de juntas

40 - colas o adhesivos a base de materias primas animales, vegetales o sintéticas conocidas

- dispersiones poliméricas a base de, por ejemplo, poliacrilato, poliestireno-acrilato, estireno-butadieno, poli(acetato de vinilo) entre otros

45 - detergentes y agentes de limpieza para las necesidades técnicas y domésticas

- aceites minerales y productos de aceite mineral (tales como por ejemplo combustibles diésel)

50 - lubricantes refrigerantes para el procesamiento de metales a base de concentrados sintéticos o semisintéticos que contienen aceite mineral

- agentes auxiliares para la industria del cuero, textil o fotoquímica

55 - productos de partida e intermedios de la industria química, por ejemplo en la producción y el almacenamiento de colorantes

- tintas o tintas chinas

- cera y emulsiones de arcilla

60 Preferentemente, en el caso de los materiales técnicos se trata de:

- soluciones y suspensiones de almidón u otros productos producidos a base de almidón tales como por ejemplo espesantes de impresión

65

- suspensiones de otras materias primas tales como pigmentos de color (por ejemplo pigmentos de óxido de hierro, pigmentos de negro de humo, pigmentos de dióxido de titanio) o suspensiones de pigmentos y cargas inorgánicas tales como caolín, carbonato de calcio, yeso, bentonita, silicatos de magnesio, esmectita o talco.

5 De manera especialmente preferente en el caso de los materiales técnicos se trata de:

- suspensiones de pigmentos y cargas inorgánicas tales como caolín, carbonato de calcio, yeso, bentonita, silicatos de magnesio, esmectita o talco, prefiriéndose aún más las suspensiones de carbonato de calcio.

10 Los agentes de acuerdo con la invención pueden emplearse de manera especialmente eficiente en un procedimiento para la protección de materiales técnicos contra el ataque con y/o la destrucción por microorganismos. Son en particular eficaces contra bacterias, hongos y organismos mucilaginosos. A modo de ejemplo se mencionan los siguientes microorganismos:

15 Bacterias:

20 *Alcaligenes* tal como *Alcaligenes faecalis*, *Bacillus* tal como *Bacillus subtilis*, *Citrobacter* tal como *Citrobacter freundii*, *Corynebacterium* tal como *Corynebacterium ammoniagenes*, *Enterobacter* tal como *Enterobacter aerogenes*, *Enterococcus* tal como *Enterococcus hirae*, *Escherichia* tal como *Escherichia coli*, *Proteus* tal como *Proteus hauseri*, *Pseudomonas* tal como *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas fluorescens* o *Pseudomonas stutzeri*, *Salmonella* tal como *Salmonella enterica*, *Staphylococcus* tal como *Staphylococcus aureus*;

25 Hongos:

30 *Acremonium* tal como *Acremonium strictum*, *Alternaria* tal como *Alternaria tenuis* o *Alternaria alternata*, *Aspergillus* tal como *Aspergillus niger* o *Aspergillus brasiliensis*, *Candida* tal como *Candida albicans*, *Chaetomium* tal como *Chaetomium globosum*, *Fusarium* tal como *Fusarium solani*, *Geotrichum* tal como *Geotrichum candidum*, *Lentinus* tal como *Lentinus tigrinus*, *Penicillium* tal como *Penicillium glaucum* o *Penicillium pinophilum*, *Rhodotorula* tal como *Rhodotorula rubra* o *Rhodotorula mucilaginosa*, *Stachybotrys* tal como *Stachybotrys chartarum*, *Trichoderma* tal como *Trichoderma virens*.

35 Las mezclas de acuerdo con la invención pueden contener como componente c) adicionalmente o ninguno, uno o varios principios activos adicionales. Por ejemplo estos principios activos biocidas adicionales pueden seleccionarse del grupo que consiste en bronopol, bencilhemiformal, trimetilen-2-metilisotiazolinon-3-ona, N-metilbenzoisotiazolinona, 2-n-octilisotiazolin-3-ona, tetrametilacetilendiurea (TMAD), 1,3-bis(hidroximetil)-5,5-dimetilimidazolidin-2,4-diona (DMDMH), p-cloro-m-cresol, dmetilolurea, 1,2-dibromo-2,4-dicianobutano, 2,2-dibromo-3-nitrilopropionsäureamid, glutardialdehído, etilenglicolhemiformal, etilenglicol-bis-hemiformal, N-metilol-urea, tiabendazol, carbendazima, piritiona de zinc, piritiona de sodio, 2-fenoxietanol, fenoxipropanol, o-fenilfenol, clorofeno y sales de amonio cuaternario, tales como, por ejemplo, cloruro de N-alquil-N,N-dimetil-bencil-amonio así como con CMIT con las limitaciones mencionadas al principio.

45 Las concentraciones de aplicación de los agentes de acuerdo con la invención y la relación de los componentes (a) y (b) y los otros principios activos opcionalmente contenidos dependen del tipo y la existencia de los microorganismos contra los que se va a luchar, la carga inicial microbiana así como de la composición del material que se va a proteger. La cantidad de uso óptima para una determinada aplicación puede calcularse de manera sencilla por series de pruebas en el laboratorio de una manera suficientemente conocida por el experto antes del uso en la práctica.

50 Además, también están comprendidos por la invención los materiales técnicos tratados con los agentes de acuerdo con la invención.

55 En general, están contenidos, en suma, de 2 a 50.000 ppm de los componentes (a) y (b), preferentemente de 5 a 5.000 ppm, de manera especialmente preferente de 10 a 2.000 ppm y de manera especialmente preferente de 200 a 1000 ppm en el material técnico para la conservación. Por lo tanto, también están comprendidos por la invención materiales técnicos que se trataron con los agentes de acuerdo con la invención, o las cantidades anteriormente mencionadas de los componentes (a) y (b) en otra forma de realización.

60 En los agentes de acuerdo con la invención, la suma de los componentes (a) y (b) puede variarse en un amplio intervalo. En general, la suma de los componentes (a) y (b) asciende a del 1 al 80 % en peso, preferentemente del 2 al 70 % en peso y de manera especialmente preferente del 4 al 50 % en peso con respecto al peso total de los agentes de acuerdo con la invención.

65 El porcentaje de otros principios activos utilizados opcionalmente como componente (c) en los agentes de acuerdo con la invención puede variar en un amplio intervalo y depende considerablemente de la naturaleza del principio activo y del medio que se va a proteger. En general, puede encontrarse entre el 0,2 y el 20 % en peso,

preferentemente entre el 0,5 y el 10 % en peso y de manera especialmente preferente entre el 0,5 y el 5 % en peso con respecto al peso total de los concentrados o formulaciones.

5 En otros aspectos, la invención comprende el uso independiente respectivamente de MIT o BIT o sales de N-alquil guanidinio para la producción de los agentes o materiales técnicos de acuerdo con la invención.

10 La aplicación de los agentes de acuerdo con la invención puede realizarse, dependiendo de sus respectivas propiedades físicas y/o químicas, o separadamente en forma de una dosificación de los principios activos individuales al material técnico que va a protegerse, pudiendo efectuarse un ajuste individual de la relación de concentración a cada uno de los requisitos del problema de conservación a resolver, o puede realizarse la dosificación de un agente biocida terminado que contenga los componentes (a) y (b).

15 La formulación de los agentes de acuerdo con la invención es arbitraria y puede realizarse, por ejemplo, en forma de soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, espumas, pastas, granulados, aerosoles y microencapsulaciones en sustancias poliméricas.

Por lo tanto, los agentes de acuerdo con la invención pueden contener en cada caso además o también no contener:

- 20 • Sustancias tensioactivas, tales como por ejemplo tensioactivos. Los tensioactivos pueden ser por ejemplo tensioactivos no iónicos, catiónicos y anfóteros, preferentemente tensioactivos aniónicos. Tensioactivos aniónicos adecuados son por ejemplo alquilsulfatos, alquiletersulfatos, alquilarilsulfonatos, alquilsuccinatos, alquilsulfosuccinatos, N-alcoilsarcosinatos, acilauratos, acilisetionatos, alquifosfatos, alquileterfosfatos, alquiletercarboxilatos, alfa-olefinsulfonatos, en particular las sales de metal alcalino y alcalinotérreo, por ejemplo sales de sodio, de potasio, de magnesio, de calcio, así como de amonio y de trietanolamina. Los alquiletersulfatos, alquileterfosfatos y alquiletercarboxilatos pueden presentar en cada caso por ejemplo entre 25 1 a 10 unidades de óxido de etileno u óxido de propileno, preferentemente de 1 a 3 unidades de óxido de etileno. Son adecuados por ejemplo laurilsulfato de sodio, laurilsulfato de amonio, lauriletersulfato de sodio, lauriletersulfato de amonio, laurilsarcosinato de sodio, oleilsuccinato de sodio, laurilsulfosuccinato de sodio, dodecilbencenosulfonato de sodio, dodecil-bencenosulfonato de trietanolamina.
- 30 • Humectantes, tales como por ejemplo sales de metal alcalino, de metal alcalinotérreo, de amonio de ácidos sulfónicos aromáticos, por ejemplo ácido lignin-, fenol-, naftaleno- y dibutilnaftalenosulfónico, así como de ácidos grasos, alquil- y alquilarilsulfonatos, alquilsulfatos, lauriletersulfatos y sulfatos de alcohol graso, así como sales de hexa-, hepta- y octadecanoles sulfatados o glicol éteres de alcohol graso, productos de condensación de naftaleno sulfonado y sus derivados con formaldehído, productos de condensación de naftaleno o de los ácidos naftalenosulfónicos con fenol y formaldehído, polioxietilenoctilfenol éter, Isooctil-, 35 octil- o nonilfenol, alquilfenol- o tributilfenilpoliglicol éter etoxilado, alquilarilpolieteralcoholes, alcohol isotridecílico, condensados de condensados de alcohol graso-óxido de etileno, aceite de ricino etoxilado, polioxietilenaquil éter o polioxipropileno, alcohol laurílico-acetato de poliglicol éter, éster de sorbitol, lejías sulfíticas de lignina o metilcelulosa.
- 40 • Emulsionantes, tales como por ejemplo sales de sodio, de potasio y de amonio de ácidos carboxílicos alifáticos de cadena lineal de longitud de cadena C₁₂-C₂₀, hidroxioctadecanosulfonato de sodio, sales de sodio, de potasio y de amonio de ácidos hidroxigrasos de longitud de cadena C₁₂-C₂₀ y sus productos de sulfatación o de acetilación, alquilsulfatos, también como sales de trietanolamina, alquil-(C₁₀-C₂₀)-sulfonatos, alquil(C₁₀-C₂₀)-arilsulfonatos, cloruro de dimetildialquil(C₈-C₁₈)-amonio, acil-, alquil-, oleil- y alquilariloxetilatos y sus productos de sulfatación, sales alcalinas de los ésteres de ácido sulfosuccínico con alcoholes monohidroxilados saturados alifáticos de longitud de cadena C₄-C₁₆, 4-éster de ácido sulfosuccínico con polietilenglicol éteres de alcoholes alifáticos monohidroxilados de longitud de cadena C₁₀-C₁₂ (sal de disodio), 4-éster de ácido sulfosuccínico con polietilenglicolnonilfenil éter (sal de disodio), éster bis-ciclohexílico de ácido sulfosuccínico (sal de sodio), ácido ligninsulfónico así como sus sales de calcio, de magnesio, de sodio y de amonio, monooleato de polioxietilen-sorbitano con 20 grupos óxido de etileno, ácidos resínicos, ácidos resínicos hidrogenados y deshidrogenados así como sus sales alcalinas, ácido difenileterdisulfónico dodecilado de sodio así como copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno con un contenido mínimo del 10 % en peso de óxido de etileno. Preferentemente se usan como emulsionantes: laurilsulfato de sodio, lauriletersulfato de sodio, etoxilado (3 grupos óxido de etileno); los polietilenglicol(4-20) éteres del alcohol oleílico así como los polietenóxido-(4-14) éter de nonilfenol.
- 55 • Agentes de dispersión, tales como por ejemplo alquilfenolpoliglicol éter.
- 60 • Estabilizadores, tales como por ejemplo celulosa y derivados de celulosa.
- Agentes adherentes y espesantes, tales como carboximetilcelulosa, polímeros en polvo, en grano o en forma de látex, naturales y sintéticos se usan, tales como goma arábica, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), 65 así como fosfolípidos naturales, tales como cefalina y lecitina y fosfolípido sintético así como aceites minerales o vegetales.

- Agentes de esparcimiento, tales como por ejemplo miristato de isopropilo, polioxietilennonilfenil éter y polioxietilenaureilfenil éter.
- 5 • Disolventes orgánicos, tales como por ejemplo alcoholes mono- o polihidroxilados, ésteres, cetonas e hidrocarburos. Ejemplos de disolventes adecuados son parafinas, por ejemplo fracciones de petróleo, aceites minerales y vegetales, butanol o glicol así como sus éteres y ésteres, cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona.
- 10 • Sustancias aromáticas y colorantes, tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo óxido de hierro, óxido de titanio, azul de ferrocianuro y colorantes orgánicos, tales como colorantes de alizarina, azo y de ftalocianina metálica y oligoelementos tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.
- 15 • Agentes despolvantes, tales como por ejemplo poliglicoles y poliglicol éteres. Las formulaciones al menos esencialmente sólidas pueden contener a este respecto por ejemplo en cada caso del 0,01 al 2, preferentemente del 0,05 al 1, de manera especialmente preferente del 0,1 al 0,5 % en peso de agentes despolvantes.
- 20 • Sustancias tampón, sistemas tampón o reguladores del valor de pH. Las formulaciones al menos esencialmente sólidas pueden contener a este respecto por ejemplo en cada caso del 0,01 al 10, preferentemente del 0,1 al 5, % en peso de sustancias tampón, sistemas tampón o reguladores del valor de pH.
- 25 • Vehículos sólidos tales como por ejemplo harinas de rocas naturales, tales como caolines, tierras arcillosas, talco, cretas, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas así como harinas de rocas sintéticas, tales como ácido silícico altamente dispersado, óxido de aluminio y silicatos; como vehículos sólidos en particular para granulados son por ejemplo adecuados: rucas naturales rotas y fraccionadas tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita así como granulados sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas así como granulados de material orgánico tal como serrín, cáscaras de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco;
- 30 • Agua

35 La ventaja especial de la invención se basa en la provisión de agentes biocidas extraordinariamente muy eficaces en su mayoría sinérgicos con un amplio espectro de acción y elevada velocidad de acción que están intensificados notablemente por sí solos en comparación con combinaciones de BIT y MIT.

Ejemplos

40 Se comprobó el crecimiento de bacterias y hongos con la adición de distintas mezclas biocidas. La concentración a partir de la que ya no se detecta ningún crecimiento se indica como concentración mínima inhibitoria (CMI). El precultivo de las bacterias que se utilizaron en la prueba se realizó en agar de triptona de soja. El precultivo de los hongos que se emplearon en las pruebas se realizó en agar de extracto de malta. La comprobación del crecimiento en las pruebas de CMI se realizó en caldo de triptona de soja (bacterias) o caldo de extracto de malta (hongos). Los organismos se incubaron a 26 °C y a una humedad relativa del aire del 70 al 80 %. Las bacterias se evaluaron después de 4 días, los hongos, después de 7 días.

50 El índice sinérgico (IS) se determinó según el método descrito por Kull et al. (F.C. Kull et al., Applied Microbiology 9 (1961), 538 - 541).

A este respecto, se aplica la siguiente relación: $IS = QA / Qa + QB / Qb$

$$Qa \times \frac{MHK(A+B)}{MHK(A)} \oplus Qb \times \frac{MHK(A+B)}{MHK(B)} = SI$$

- 55 Q_a = porcentaje de sustancia A
- Q_b = porcentaje de sustancia B
- $CMI(A)$ = concentración de sustancia A, que impide el crecimiento de gérmenes
- $CMI(B)$ = concentración de sustancia B, que impide el crecimiento de gérmenes
- $CMI(A+B)$ = concentración de A+B, que impide el crecimiento de gérmenes

60 Cuando IS presenta un valor superior a 1, esto significa que existe un antagonismo. Cuando IS adopta el valor 1, esto significa que se da una adición de la acción.

Cuando IS adopta un valor inferior a 1, esto significa que existe un sinergismo.

Ejemplo 1

5 Se probó la acción de una combinación de principio activo de BIT y MIT en la relación en peso de 1:1 y cantidades variables de clorhidrato de dodecilguanidina (DGH, los datos se refieren así mismo a relaciones en peso).

Están indicados en

- 10 Tabla 1: Los valores de CMI para distintas bacterias
- Tabla 2: Los índices sinérgicos calculados para los resultados de acuerdo con la Tabla 1
- Tabla 3: Los valores de CMI para distintos hongos
- Tabla 4: Los índices sinérgicos calculados para los resultados de acuerdo con la Tabla 3

15 Tabla 1

Cepa	BIT:MIT (1:1)	1 : 1	2 : 3	1 : 4	1 : 9	DGH
<i>Bacillus subtilis</i>	10	5	5	2,5	5	5
<i>Citrobacter freundii</i>	25	10	10	5	10	10
<i>Corynebacterium ammoniagenes</i>	62,5	5	5	2,5	5	5
<i>Enterococcus hirae</i>	25	5	5	1,75	5	5
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	25	25	25	25	25	50
<i>Staphylococcus aureus</i>	25	2,5	1	1	2,5	2,5

Tabla 2

Cepa	1 : 1	2 : 3	1 : 4	1 : 9
<i>Bacillus subtilis</i>	0,75	0,80	0,45	0,95
<i>Citrobacter freundii</i>	0,70	0,76	0,44	0,94
<i>Corynebacterium ammoniagenes</i>	0,54	0,63	0,41	0,91
<i>Enterococcus hirae</i>	0,60	0,68	0,29	0,92
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	0,75	0,70	0,60	0,55
<i>Staphylococcus aureus</i>	0,55	0,26	0,33	0,91

20

Tabla 3

Cepa	BIT:MIT (1:1)	9 : 1	4 : 1	1 : 1	2 : 3	1 : 4	1 : 9	DGH
<i>Acremonium strictum</i>	25	10	7,5	2,5	1	1	2,5	5
<i>Alternaria alternata</i>	25	10	7,5	7,5	2,5	2,5	5	5
<i>Candida albicans</i>	50	25	25	25	25	10	25	25
<i>Fusarium solani</i>	62,5	37,5	37,5	37,5	25	37,5	37,5	50
<i>Geotrichum candidum</i>	50	37,5	25	25	25	10	25	25
<i>Penicillium pinophilum</i>	175	50	50	17,5	10	10	17,5	17,5
<i>Rhodotorula mucilaginosa</i>	50	25	25	25	25	10	25	25
<i>Stachybotrys chartarum</i>	50	50	25	25	25	10	25	25
<i>Trichoderma virens</i>	175	25	37,5	25	25	25	10	37,5

Tabla 4

Cepa	9 : 1	4 : 1	1 : 1	2 : 3	1 : 4	1 : 9
<i>Acremonium strictum</i>	0,56	0,54	0,30	0,14	0,17	0,46
<i>Alternaria alternata</i>	0,56	0,54	0,90	0,34	0,42	0,92
<i>Candida albicans</i>	0,55	0,60	0,75	0,80	0,36	0,95
<i>Fusarium solani</i>	0,62	0,63	0,68	0,46	0,72	0,74
<i>Geotrichum candidum</i>	0,83	0,60	0,75	0,80	0,36	0,95
<i>Penicillium pinophilum</i>	0,54	0,80	0,55	0,37	0,47	0,91
<i>Rhodotorula mucilaginosa</i>	0,55	0,60	0,75	0,80	0,36	0,95
<i>Stachybotrys chartarum</i>	1,10	0,60	0,75	0,80	0,36	0,95
<i>Trichoderma virens</i>	0,20	0,37	0,40	0,46	0,56	0,92

25

Ejemplo 2

Se probó la acción de una combinación de principio activo de BIT y MIT en la relación en peso de 1:2 y cantidades variables de clorhidrato de dodecilguanidina (DGH, los datos se refieren así mismo a relaciones en peso).

30

Están indicados en

Tabla 5: Los valores de CMI para distintas bacterias

Tabla 6: Los índices sinérgicos calculados para los resultados de acuerdo con la Tabla 5

5 Tabla 7: Los valores de CMI e índices sinérgicos para distintas bacterias

Tabla 8: Los valores de CMI para distintos hongos

Tabla 9: Los índices sinérgicos calculados para los resultados de acuerdo con la Tabla 8

Tabla 10: Los valores de CMI e índices sinérgicos para distintos hongos

10

Tabla 5

Cepa	BIT:MIT (1:2)	3 : 2	1 : 1	1 : 4	1 : 9	DGH
<i>Corynebacterium ammoniagenes</i>	25	5	5	5	2,5	5
<i>Enterobacter aerogenes</i>	37,5	10	10	10	10	10
<i>Enterococcus hirae</i>	25	5	5	5	3,75	5
<i>Proteus hauseri</i>	10	5	5	10	10	10

Tabla 6

Cepa	3 : 2	1 : 1	1 : 4	1 : 9
<i>Corynebacterium ammoniagenes</i>	0,52	0,60	0,84	0,46
<i>Enterobacter aerogenes</i>	0,56	0,63	0,85	0,93
<i>Enterococcus hirae</i>	0,52	0,60	0,84	0,69
<i>Proteus hauseri</i>	0,50	0,50	1,00	1,00

15

Tabla 7

Cepa	CMI [ppm]			IS
	BIT / MIT (1 : 2)	(BIT / MIT (1 : 2)) : DGH (4 : 1)	DGH	
<i>Alcaligenes faecalis</i>	5	5	10	0,90
<i>Bacillus subtilis</i>	10	5	2,5	0,80
<i>Citrobacter freundii</i>	17,5	10	5	0,86
<i>Staphylococcus aureus</i>	25	2,5	1	0,58

Tabla 8

Cepa	BIT:MIT (1:2)	9 : 1	4 : 1	3 : 2	1 : 1	2 : 3	1 : 4	DGH
<i>Acremonium strictum</i>	25	10	5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
<i>Alternaria alternata</i>	37,5	10	5	5	5	5	5	5
<i>Aspergillus brasiliensis</i>	250	75	75	82,5	25	50	37,5	37,5
<i>Aureobasidium pullulans</i>	25	17,5	10	5	5	5	5	5
<i>Candida albicans</i>	50	25	25	25	25	25	25	25
<i>Chaetomium globosum</i>	250	75	50	50	50	*	25	25
<i>Fusarium solani</i>	50	25	25	17,5	10	25	25	25
<i>Rhodotorula mucilaginosa</i>	50	25	25	10	10	10	25	25
<i>Trichoderma virens</i>	250	50	50	50	25	25	25	25

* no determinado

20

Tabla 9

Cepa	9 : 1	4 : 1	3 : 2	1 : 1	2 : 3	1 : 4
<i>Acremonium strictum</i>	0,76	0,56	0,46	0,55	0,64	0,82
<i>Alternaria alternata</i>	0,44	0,31	0,48	0,57	0,65	0,83
<i>Aspergillus brasiliensis</i>	0,47	0,64	1,08	0,38	0,88	0,83
<i>Aureobasidium pullulans</i>	0,98	0,72	0,52	0,60	0,68	0,84
<i>Candida albicans</i>	0,55	0,60	0,70	0,75	0,80	0,90
<i>Chaetomium globosum</i>	0,57	0,56	0,92	1,10	*	0,82
<i>Fusarium solani</i>	0,55	0,60	0,49	0,30	0,80	0,90
<i>Rhodotorula mucilaginosa</i>	0,55	0,60	0,28	0,30	0,32	0,90
<i>Trichoderma virens</i>	0,38	0,56	0,92	0,55	0,64	0,82

* no determinado

Tabla 10

Cepa	CMI [ppm]		DGH	IS
	BIT / MIT (1 : 2)	(BIT / MIT (1 : 2)) : DGH (1 : 1)		
<i>Stachybotrys chartarum</i>	50	7,5	10	0,77
<i>Paecilomyces formosus</i>	10	5	7,5	0,79
<i>Geotrichum candidum</i>	50	10	10	0,60
<i>Penicillium pinophilum</i>	75	7,5	10	0,73

Las tablas 1-10 anteriores muestran claramente que, para mezclas ternarias de BIT, MIT y DGH de acuerdo con la invención en distintas relaciones de mezcla, está previsto un sinergismo pronunciado frente a distintas bacterias y hongos.

Ejemplo 3

Se probó la acción de una combinación de principio activo de BIT y clorhidrato de dodecilguanidina (DGH, los datos se refieren así mismo a relaciones en peso) en distintas relaciones en peso

Están indicados en

Tabla 11: Los valores de CMI e índices sinérgicos para distintos hongos en una relación en peso de BIT con respecto a DGH de 3:2

Tabla 12: Los valores de CMI e índices sinérgicos para distintas bacterias

Tabla 13: Los índices sinérgicos calculados para los resultados de acuerdo con la Tabla 12

Tabla 14: Los valores de CMI e índices sinérgicos para *Staphylococcus aureus* en distintas relaciones en peso de BIT con respecto a DGH

Tabla 15: Los valores de CMI e índices sinérgicos para distintos hongos

Tabla 16: Los índices sinérgicos calculados para los resultados de acuerdo con la Tabla 15

Tabla 17: Los valores de CMI e índices sinérgicos para *Candida albicans* en distintas relaciones en peso de BIT con respecto a DGH

Tabla 11

Cepa	CMI [ppm]			IS
	BIT	BIT : DGH (3 : 2)	DGH	
<i>Alcaligenes faecalis</i>	2,5	2,5	10	0,70
<i>Bacillus subtilis</i>	5	2,5	3,75	0,56
<i>Citrobacter freundii</i>	10	5	5	0,70
<i>Corynebacterium ammoniagenes</i>	37,5	2,5	2,5	0,44
<i>Enterobacter aerogenes</i>	25	10	10	0,64
<i>Enterococcus hirae</i>	10	2,5	2,5	0,55
<i>Proteus hauseri</i>	7,5	5	10	0,60
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	50	25	25	0,70
<i>Pseudomonas stutzeri</i>	10	5	5	0,70
<i>Salmonella enterica</i>	10	5	10	0,50

Tabla 12

Cepa	BIT	1 : 1	1 : 4	1 : 9	DGH
<i>Bacillus subtilis</i>	5	3,75	2,5	2,5	3,75
<i>Enterobacter aerogenes</i>	25	10	10	10	10
<i>Proteus hauseri</i>	7,5	7,5	5	7,5	10
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	50	25	25	25	25

Tabla 13

Cepa	1 : 1	1 : 4	1 : 9
<i>Bacillus subtilis</i>	0,88	0,63	0,64
<i>Enterobacter aerogenes</i>	0,70	0,88	0,94
<i>Proteus hauseri</i>	0,88	0,53	0,78
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	0,75	0,90	0,95

Tabla 14

Principio activo	Relación de mezcla	CMI [ppm]	IS
BIT		5	
BIT : DGH	3 : 2	1	0,52
BIT : DGH	1 : 1	1	0,60
BIT : DGH	2 : 3	0,1	0,07
DGH		1	

Tabla 15

	BIT	9 : 1	4 : 1	3 : 2	1 : 1	2 : 3	1 : 4	1 : 9	DGH
<i>Acremonium strictum</i>	17,5	7,5	10	1,75	3,75	5	5	5	7,5
<i>Aureobasidium pullulans</i>	25	10	10	5	5	5	7,5	7,5	10
<i>Chaetomium globosum</i>	100	75	37,5	17,5	37,5	37,5	25	25	37,5
<i>Fusarium solani</i>	37,5	37,5	10	5	10	10	17,5	10	25
<i>Geotrichum candidum</i>	25	10	10	5	10	10	10	10	10
<i>Penicillium pinophilum</i>	37,5	17,5	10	5	5	7,5	5	5	5
<i>Rhodotorula mucilaginosa</i>	25	25	10	5	10	10	10	10	25
<i>Trichoderma virens</i>	87,5	37,5	25	17,5	25	25	37,5	25	37,5

5

Tabla 16

	9 : 1	4 : 1	3 : 2	1 : 1	2 : 3	1 : 4	1 : 9
<i>Acremonium strictum</i>	0,49	0,72	0,16	0,36	0,51	0,59	0,63
<i>Aureobasidium pullulans</i>	0,46	0,52	0,32	0,35	0,38	0,66	0,71
<i>Chaetomium globosum</i>	0,88	0,50	0,29	0,69	0,75	0,58	0,63
<i>Fusarium solani</i>	1,05	0,29	0,16	0,33	0,35	0,65	0,39
<i>Geotrichum candidum</i>	0,46	0,52	0,32	0,70	0,76	0,88	0,94
<i>Penicillium pinophilum</i>	0,77	0,61	0,48	0,57	0,98	0,83	0,91
<i>Rhodotorula mucilaginosa</i>	1,00	0,40	0,20	0,40	0,40	0,40	0,40
<i>Trichoderma virens</i>	0,49	0,36	0,31	0,48	0,51	0,89	0,63

Tabla 17

	BIT	9 : 1	4 : 1	3:2	1 : 1	2 : 3	DGH
CMI [ppm]	25	10	10	5	10	10	25
IS		0,40	0,40	0,20	0,40	0,40	

10 Las tablas 11-17 anteriores muestran claramente que, para mezclas binarias de BIT y DGH de acuerdo con la invención en distintas relaciones de mezcla, está previsto un sinergismo pronunciado frente a distintas bacterias y hongos.

Ejemplo 4 (no de acuerdo con la invención)

15

Se probó la acción de una combinación de principio activo de MIT y clorhidrato de dodecilguanidina (DGH, los datos se refieren así mismo a relaciones en peso) en distintas relaciones en peso.

Están indicados en

20

Tabla 18: Los valores de CMI e índices sinérgicos para distintas bacterias en una relación en peso de MIT con respecto a DGH de 9:1

Tabla 19: Los valores de CMI e índices sinérgicos para *Escherichia coli*

Tabla 20: Los valores de CMI e índices sinérgicos para distintos hongos

25

Tabla 21: Los índices sinérgicos calculados para los resultados de acuerdo con la Tabla 20

Tabla 22: Los valores de CMI e índices sinérgicos para *Alternaria alternata* en distintas relaciones en peso de MIT con respecto a DGH

Tabla 23: Los valores de CMI e índices sinérgicos para *Stachybotrys chartarum* en distintas relaciones en peso de MIT con respecto a DGH

30

Tabla 18

Cepa	MIT	9 : 1	DGH	IS
<i>Bacillus subtilis</i>	25	10	2,5	0,76
<i>Salmonella enterica</i>	17,5	10	10	0,61
<i>Staphylococcus aureus</i>	50	5	1	0,59

Tabla 19

	MIT	3 : 2	1 : 4	1 : 9	DGH
CMI [ppm]	25	7,5	5	2,5	5
IS		0,78	0,84	0,46	

Tabla 20

Cepa	MIT	9 : 1	4 : 1	3 : 2	1 : 4	DGH
<i>Aspergillus brasiliensis</i>	1000	175	62,5	50	*	25
<i>Candida albicans</i>	250	50	50	25	25	25
<i>Chaetomium globosum</i>	500	62,5	50	50	25	25
<i>Fusarium solani</i>	250	50	50	25	25	25
<i>Rhodotorula mucilaginosa</i>	250	50	25	25	25	25
<i>Trichoderma virens</i>	750	62,5	62,5	37,5	25	25
*no determinado						

5

Tabla 21

Cepa	9 : 1	4 : 1	3 : 2	1 : 4
<i>Aspergillus brasiliensis</i>	0,86	0,55	0,83	*
<i>Candida albicans</i>	0,38	0,56	0,46	0,82
<i>Chaetomium globosum</i>	0,36	0,48	0,86	0,81
<i>Fusarium solani</i>	0,38	0,56	0,46	0,82
<i>Rhodotorula mucilaginosa</i>	0,38	0,28	0,46	0,82
<i>Trichoderma virens</i>	0,33	0,57	0,63	0,81
*no determinado				

10

Tabla 22

	MIT	9 : 1	4 : 1	3 : 2	2 : 3	1 : 4	1 : 9	DGH
CMI [ppm]	100	25	25	5	10	10	5	10
IS		0,48	0,70	0,23	0,64	0,82	0,46	

Tabla 23

	MIT	9 : 1	4 : 1	DGH
CMI [ppm]	250	50	25	10
IS		0,68	0,58	

15 Las tablas 18-23 anteriores muestran claramente que, para mezclas binarias de MIT y DGH de acuerdo con la invención en distintas relaciones de mezcla, está previsto un sinergismo pronunciado frente a distintas bacterias y hongos.

20 Ejemplo 5: Prueba de carga microbiológica

20 Con una prueba de carga microbiológica se comprobó la predisposición de sistemas a base de agua frente al ataque microbiano y la acción de conservantes. Para ello, se introdujeron los conservantes en concentraciones definidas en sistemas a base de agua. Para la simulación de condiciones ligadas a la práctica, se expusieron las muestras a una carga térmica tras la introducción de los respectivos productos biocidas en las concentraciones indicadas durante 3 días a 60 °C para identificar componentes de principio activo lábiles en los productos biocidas ya en esta fase del ensayo por ineficacia posterior. Después, se realizó una contaminación con microorganismos tales como los indicados a continuación durante un periodo de ensayo de 6 semanas a intervalos semanales, de manera que después de cada contaminación están contenidas aproximadamente 10^6 - 10^7 bacterias por/g. 3 y 7 días después de cada contaminación se verificó por determinación del número de gérmenes si ha ocurrido destrucción completa (= 0 bacterias por/g) o al menos inhibición de reproducción (hasta 10^5 - 10^1 bacterias por/g) de los microorganismos introducidos en comparación con las muestras de control no conservadas.

35 Como sistema a base de agua se llevó a cabo una separación por gravedad en una suspensión de carbonato de calcio (suspensión de carbonato de calcio) con un porcentaje de sustancias sólidas del 75 % en peso. Como microorganismos se emplearon en mezcla las siguientes especies de bacterias para el ensayo:

Pseudomonas aeruginosa, *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas oleovorans*, *Pseudomonas rubescens*, *Pseudomonas stutzeri*, *Alcaligenes faecalis*, *Citrobacter freundii*, *Corynebacterium sp.*

Se alcanza una muy buena eficacia cuando las muestras conservadas consiguen una destrucción completa (= 0 bacterias por/g) de los microorganismos introducidos (3 = muy buena). En este caso, existe una buena acción cuando, en comparación con la muestra no conservada, se observa un nivel de microbios muy reducido (hasta 10^3 - 10^1 bacterias por/g).

5 En este caso, existe una acción moderada cuando, en comparación con la muestra no conservada, se observa un nivel de microbios ligeramente reducido (hasta 10^4 - 10^3 bacterias por/g). En este caso, existe una acción insuficiente cuando, en comparación con la muestra no conservada, no se observa ninguna reducción o se observa una reducción solo mínima del nivel de microbios (hasta 10^7 - 10^5 bacterias por/g).

10 Los resultados obtenidos están indicados en la Tabla 24.

Tabla 24

Dosificación de la mezcla de biocida	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 4	Semana 5	Semana 6
BIT / MIT (al 2,5% respectivamente)						
500 ppm	2	1	1	1	0	0
750 ppm	3	2	1	1	0	0
1000 ppm	3	3	2	1	0	0
500 ppm + 100 ppm DGH	3	3	3	3	2	2
500 ppm: Adición del 0,05 % de una mezcla líquida de BIT (2,5%) y MIT (2,5%) a la pasta de carbonato de calcio acabada						

15 **Evaluación de la conservación**

0 = insuficiente (10^7 - 10^5 bacterias por/g)

1 = moderada (10^4 - 10^3 bacterias por/g)

2 = buena (10^3 - 10^1 bacterias por/g)

20 3 = muy buena (0 bacterias por/g)

25 Como se deduce de las tabla anterior, puede reforzarse por adición de DGH la acción de las mezclas de BIT y MIT conocidas por el estado de la técnica y resultar en suspensiones, dispersiones o separaciones por gravedad en una suspensión de minerales, cargas inorgánicas o pigmentos resistentes de manera antimicrobiana, en particular de manera antibacteriana.

REIVINDICACIONES

1. Agentes biocidas, que contienen

5 (a)

(i) 1,2-benzisotiazolin-3-ona,

o

(ii) 1,2-benzisotiazolin-3-ona y 2-metil-4-isotiazolin-3-ona,

10

y

(b) al menos una sal de N-alquil-guanidinio de fórmula (I),

15



en la que R representa n-dodecilo y X⁻ representa un anión monovalente o 1/p equivalentes de un anión p-valente, representando p un número natural de 2 o más.

20 2. Agentes biocidas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados por que** contienen 1,2-benzisotiazolin-3-ona y 2-metil-4- isotiazolin-3-ona.

3. Agentes biocidas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizados por que** la relación en peso de los componentes (a) y (b) uno con respecto a otro asciende a de 10:1 a 1:10, preferentemente de 5:1 a 1:5 y de manera especialmente preferente de 2:1 a 1:5.

25

4. Agentes biocidas de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 o 3, **caracterizados por que** la relación en peso de BIT y MIT asciende a de 1:100 a 100:1, preferentemente de 3:1 a 1:3 y de manera especialmente preferente de 1,5:1 a 1:2,5.

30 5. Agentes biocidas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados por que** la suma de los componentes (a) y (b) asciende a del 1 al 80 % en peso, preferentemente del 2 al 70 % en peso y de manera especialmente preferente del 4 al 50 % en peso con respecto al peso total del agente biocida.

35 6. Agentes biocidas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizados por que** como componente c) contienen adicionalmente o ninguno, uno o varios principios activos adicionales, que se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en bronopol, bencilhemiformal, trimetilen-2-metilisotiazolinon-3-ona, N-metil-benzisotiazolinona, 2-n-octilisotiazolin-3-ona, tetrametilolacetilendiurea (TMAD), 1,3-bis(hidroximetil)-5,5-dimetilimidazolidin-2,4-diona (DMDMH), p-cloro-m-cresol, dimetilolurea, 1,2-dibromo-2,4-diciano-butano, amida del ácido 2,2-dibromo-3-nitrilopropiónico, glutardialdehído, etilenglicolhemiformal, etilenglicol-bis-hemiformal, N-metilol-urea, tiabendazol, carbendazima, piritiona de zinc, piritiona de sodio, 2-fenoxietanol, fenoxipropanol, o-fenil-fenol, clorofeno y sales de amonio cuaternario, tales como, por ejemplo, cloruro de N-alquil-N,N-dimetil-bencilamonio así como 5-cloro-2-metil-4-isotiazolinona (CMIT).

40

45 7. Agentes biocidas de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizados por que** contienen entre el 0,2 y el 20 % en peso, preferentemente entre el 0,5 y el 10 % en peso y de manera especialmente preferente entre el 0,5 y el 5 % en peso del componente c) con respecto al peso total del agente biocida.

50 8. Agentes biocidas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizados por que** se encuentran en forma de soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, espumas, pastas, granulados, aerosoles y microencapsulaciones en sustancias poliméricas.

55 9. Agentes biocidas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizados por que** en cada caso independientemente entre sí contienen además o en cada caso no contienen: sustancias tensioactivas, humectantes, emulsionantes, agentes de dispersión, estabilizadores, agentes adherentes y espesantes, agentes de esparcimiento, disolventes orgánicos, sustancias aromáticas y colorantes, sustancias tampón, sistemas tampón o reguladores del valor de pH, vehículos sólidos, agua.

10. Materiales técnicos que contienen un agente biocida de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9.

60 11. Materiales técnicos de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizados por que** se trata de lo siguiente:

- agentes de recubrimiento, tales como pinturas, tinturas, revoques
- soluciones y suspensiones de almidón u otros productos producidos a base de almidón tales como por ejemplo espesantes de impresión
- 65 - suspensiones de otras materias primas tales como pigmentos de color (por ejemplo pigmentos de óxido de hierro, pigmentos de negro de humo, pigmentos de dióxido de titanio) o suspensiones de pigmentos y cargas

inorgánicas tales como caolín, carbonato de calcio, yeso, bentonita, silicatos de magnesio, esmectita o talco

- 5 - productos químicos para la construcción tales como aditivos de hormigón por ejemplo a base de melaza, sulfonato de lignina o poliacrilatos, emulsiones de betún o masas de hermetización de juntas
- colas o adhesivos a base de materias primas animales, vegetales o sintéticas conocidas
- dispersiones poliméricas a base de por ejemplo poliacrilato, poliestireno-acrilato, estireno-butadieno, poli(acetato de vinilo), entre otros
- detergentes y agentes de limpieza para las necesidades técnicas y domésticas
- 10 - aceites minerales y productos de aceite mineral tales como por ejemplo combustibles diésel
- lubricantes refrigerantes para el procesamiento de metales a base de concentrados sintéticos o semisintéticos que contienen aceite mineral
- agentes auxiliares para las industrias del cuero, textil o fotoquímica
- productos de partida e intermedios de la industria química, por ejemplo, en la producción y el almacenamiento de colorantes
- 15 - tintas o tintas chinas
- cera y emulsiones de arcilla.

12. Procedimiento para la protección de materiales técnicos contra el ataque con y/o la destrucción por o la lucha contra microorganismos, **caracterizado por que** el material técnico se pone en contacto con al menos un agente biocida de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9.

13. Uso de 1,2-benzisotiazolin-3-ona o 2-metil-4-isotiazolin-3-ona o sales de N-alquil-guanidinio para la producción de los agentes biocidas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 o de los materiales técnicos de acuerdo con las reivindicaciones 10 u 11.

25