

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 747 255**

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 06012608 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2019** **EP 1698672**

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

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.03.2020

73 Titular/es:

THOR GMBH (100.0%)
Landwehrstrasse 1
67346 Speyer , DE

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

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

ES 2 747 255 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 microcápsulas biocidas

La invención se refiere a un biocida encerrado en un material soporte constituido por partículas sólidas para empleo en una masa de revestimiento para la protección contra ataque de microorganismos de superficies que están expuestas a la acción de humedad o agua, presentando la masa de revestimiento incluso un valor de pH de al menos 11,0, o estando previsto un material sustrato para el revestimiento, cuyo valor de pH asciende al menos a 11,0. La invención se refiere en especial a revoques y pinturas que se deben proteger contra un ataque debido a microorganismos con biocidas.

Desde hace tiempo es sabido que revoques y pinturas, para la conservación de sus películas, se deben mezclar con biocidas de acción fungicida y/o alguicida. De este modo se debe impedir un ataque no deseado de las películas debido a microorganismos, por ejemplo hongos, como mohos 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 fachadas de edificios provistas de correspondientes revoques y pinturas. Estos se decoloran debido al crecimiento de microorganismos y, por lo tanto, requieren un nuevo tratamiento superficial ya después de un tiempo relativamente corto, según situación de exposición a la intemperie.

Esto se considera 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 ligados con resina sintética.

No obstante, por otra parte esto se considera también para los denominados revoques o pinturas ligados con silicato. Debido a la gran proporción de compuestos alcalinos, su valor de pH se sitúa frecuentemente en un intervalo tan elevado que no tiene lugar primeramente un ataque debido a los microorganismos. Los compuestos de silicato a base de dispersión tienen un valor de pH de 11 a 11,5 en su aplicación sobre una mampostería. Los revestimientos de silicato puros o sistemas cementarios presentan frecuentemente un valor de pH más elevado.

No obstante, estos valores de pH elevados descienden en el transcurso del tiempo. Esto tiene lugar por una parte debido a una neutralización de componentes de masa de revestimiento alcalinos debido a dióxido de carbono del aire. No obstante, por otra parte existen obviamente otras causas para el ataque de microorganismos también en revestimientos fuertemente alcalinos. En el último tiempo se multiplican cada vez más casos en los que, a pesar del revestimiento alcalino en fachadas de edificios, se produce un crecimiento, a modo de ejemplo debido a algas u hongos, ya tras un tiempo relativamente corto. Una posible causa de ello podría estar en el empleo de materiales de aislamiento térmico cada vez más gruesos o mejores cualitativamente, que se instalan en las fachadas de edificios bajo los revestimientos, lo que es ocasionado también en parte por nuevas prescripciones de aislamiento térmico. El aislamiento mejor 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, "Tauwasserniederschlag").

Cuanto mejor es el aislamiento térmico de una fachada de edificio, tanto más rápida y prolongadamente se pasa a un nivel inferior de punto de rocío. La consecuencia es entonces un favorecimiento del lavado de componentes alcalinos de la superficie de la fachada, cuyo valor de pH desciende de este modo más rápidamente a un intervalo inferior, en el que el revoque o la pintura permite de nuevo un crecimiento de microorganismos. Simultáneamente, debido a los ciclos de humedad más largos también aumenta la medida del ataque.

Por el documento EP 110 8 824 A1 es conocido un material de construcción que contiene microcápsulas, en las que está incluido hinokitiol como principio activo. Este principio activo debe salir de las microcápsulas durante un intervalo de tiempo más largo, y distribuirse en el material de construcción para eliminar de este modo, a modo de ejemplo, microbios y bacterias. El hinokitiol no es apropiado como biocida con el fin de suprimir especialmente el crecimiento de algas y hongos en fachadas de edificios en medida suficiente.

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 presenta una masa de revoque fina que puede contener, en caso dado, un biocida como aditivo. No obstante, ésta no está protegida frente a descomposición de ningún modo.

El documento JP200253412A da a conocer microcápsulas que están constituidas por una envoltura de una resina de melamina-formaldehído y contienen como principio activo biocida la 2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona (OIT). Según la enseñanza conforme al documento JP200053412A, la OIT incluida en la citada resina se debe liberar durante un intervalo de tiempo más largo.

La invención toma como base la tarea de indicar un biocida incluido en un material soporte de partículas de producto sólido para empleo en una masa de revestimiento, en especial un revoque o una pintura, para la protección frente a ataque debido a microorganismos de superficies que están expuestas a la acción de humedad o agua. En este caso, el ataque debido a microorganismos también se debe impedir o retrasar si, en la superficie a proteger, un valor de pH primeramente elevado se reduce en el transcurso del tiempo.

La invención resuelve esta tarea mediante una masa de revestimiento del tipo citado anteriormente, que está caracterizada por que la masa de revestimiento contiene un biocida, que está unido a un material soporte de partículas sólidas y se libera del mismo de manera retardada.

Según una primera forma de realización, la masa de revestimiento según la invención presenta un valor de pH de al menos 11. Esto tiene la ventaja de que la masa de revestimiento, tras la aplicación sobre la superficie a proteger, en primer lugar debido a su valor de pH en el intervalo alcalino, suprime el crecimiento de microorganismos, en especial de algas y hongos. Otra ventaja consiste en que, si en el transcurso del tiempo, debido a la acción de dióxido de carbono del aire, así como debido al agua de rocío y lluvia, los componentes alcalinos de la masa de revestimiento se neutralizan cada vez más y se lavan de la masa de revestimiento, y el valor de pH de la masa, reducido de este modo, posibilitara de nuevo un crecimiento de microorganismos, el material soporte empleado según la invención libera paulatinamente el biocida contenido en el mismo e impide de este modo un crecimiento posterior de microorganismos. De este modo, la masa de revestimiento conserva en suma un aspecto inmejorable en la superficie a proteger durante un 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 manera normal desde el comienzo, ya que éste se descompondría en el entorno fuertemente alcalino. Además, sin la invención, tal masa de revestimiento perdería su acción biocida también en un tiempo relativamente corto debido a lavado de los componentes alcalinos, y permitiría de nuevo un crecimiento de algas u hongos.

Según una segunda forma de realización de la invención, la masa de revestimiento puede presentar también un valor de pH claramente por debajo de 11,0, a modo de ejemplo un valor de pH de 8,5. Ésta está prevista entonces para una aplicación sobre un sustrato fuertemente alcalino, por ejemplo sobre hormigón o un revoque de refuerzo ligado con cemento de un sistema de revoque térmico pleno. En este caso, del material sustrato penetran compuestos alcalinos en el revestimiento que contiene biocida, y éstos descompondrían normalmente un biocida no protegido en el mismo debido al aumento del valor de pH. Este sería el caso, por ejemplo, si el revestimiento se aplicara sobre el sustrato fuertemente alcalino antes de que su valor de pH, debido a dióxido de carbono del aire, se redujera a un valor en el que el biocida permaneciera estable. A modo de ejemplo, en isotiazolinonas como principios activos biocidas, el valor de pH se debía reducir a aproximadamente 4 hasta 9.

Si en tal caso de un sustrato fuertemente alcalino el biocida se añadiera al revestimiento de modo habitual, es decir, sin el material soporte de partículas sólidas empleado según la invención, como tiene lugar, por ejemplo, en revoques y pinturas ligados con resina sintética conocidos, se obtendría una acción biocida nula o insignificante. El motivo consiste en que los componentes fuertemente alcalinos que penetran en el revestimiento a partir del sustrato descomponen el biocida y/o lo llevan a una forma soluble. Las sustancias producidas en este caso ya no actúan como biocida y/o se lavan rápidamente. Ya que son conocidos pocos biocidas con resistencia elevada en medio fuertemente alcalino y, por lo tanto, el espectro de acción frente a microorganismos es muy limitado en este sector, la invención aporta una mejora esencial a este respecto.

La masa de revestimiento según la invención es preferentemente un revoque ligado con silicato o mineral con un valor de pH de al menos 11, o un revoque ligado con resina sintética o ligado con resina de silicona con un valor de pH por debajo de 11.

Además es preferente que la masa de revestimiento sea una pintura ligada con silicato con un valor de pH de al menos 11 o una pintura ligada con resina sintética o ligada con 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, también se pueden emplear más de dos biocidas simultáneamente.

Los fungicidas utilizados en la masa de revestimiento son isotiazolinonas, carbamatos, piritionas, aldehídos, cetonas, quinonas, aminas, amidinas, guanidinas, hidrazo- y azocompuestos, nitrilos, ésteres, amidas e imidas de ácido carboxílico, 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 principios activos vegetales. Son ejemplos especiales de fungicidas convenientemente apropiados según la invención 2-piridintiol-1-óxido-cinc (piritiona de cinc) y carbamato de 3-yodo-2-propinil-N-butilo (IPBC).

Son alguicidas preferentes en el ámbito de la invención 2-metilto-4-butilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina, 3-(4-isopropilfenil)-N,N-dimetilurea y N'-(3,4-diclorofenil)-N,N-dimetilurea.

Las partículas sólidas del material soporte son preferentemente partículas de granulado con cavidades.

Es ventajoso que estas partículas de granulado estén configuradas como microcápsulas. En éstas, los biocidas están incluidas en fase finamente dispersa, líquida o sólida. Como material de pared de las microcápsulas entran en consideración sustancias muy diferentes, esto es, materiales naturales, semisintéticos y sintéticos.

5 Son materiales naturales preferentes para la pared de microcápsula en el ámbito de la invención goma arábica, agar, agarosa, maltodextrina, alginato sódico, alginato de calcio, dextrano, grasas, ácidos grasos, alcohol cetílico, sólidos lácteos, molasas, gelatinas, gluten, albúmina, goma laca, almidones, caseinatos, estearinas, sacarosa, así como ceras, como cera de abeja, cera Carnauba y cera de espermaceti.

10 Son materiales semisintéticos preferentes para la pared de microcápsula acetato de celulosa, acetatobutirato de celulosa, acetatoftalato 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 triestearato de glicerilo y alcohol 12-hidroxiesteárico.

15 Son materiales sintéticos preferentes para la pared de microcápsula resinas de formaldehído-melamina, polímeros y copolímeros acrílicos, como poliacrilamida, cianoacrilato de polialquilo y poli-(acetato de etilenvinilo), monoestearato de aluminio, polímeros de carboxivinilo, poliamidas, poli-(anhídrido de metilviniléter-ácido maleico), poli-(adipil-L-lisina), policarbonatos, politereftalamida, poli-(acetato ftalato de vinilo), poli-(tereftaloil-L-lisina), poliarilsulfonas, poli-(metacrilato de metilo), poli-(ε-caprolactona), polivinilpirrolidona, polidimetilsiloxano, polioxietilenos, poliésteres, ácido poliglicólico y sus copolímeros, ácido poliglutámico, polilisina, poliestireno, poli-(estireno-acrilonitrilo), poliimidaz y alcohol polivinílico.

20 Son materiales de pared de las microcápsulas especialmente preferentes resinas de formaldehído-melamina. La pared de microcápsula puede estar constituida también por dos o más de los materiales citados anteriormente.

25 Para la producción de microcápsulas empleadas como material soporte en el ámbito de la invención son conocidos numerosos procedimientos (véase, a modo de ejemplo, CA. Finch, R. Bodmeier, Micro-encapsulation, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6. Auflage 2001, Elektronik Release). En función del biocida deseado y del material de pared de microcápsulas a emplear se puede seleccionar el procedimiento apropiado en cada caso.

También es conveniente emplear como partículas de granulado con cavidades aquellas partículas cuyas cavidades son, por ejemplo, poros producidos mediante espumado del material, como en un material espumado cerámico o en arlita, o que las cavidades sean cavidades debidas a la estructura, como se presentan en zeolitas.

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

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

35 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 puede contener todas las sustancias que son generalmente conocidas y habituales en función 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.

Los ejemplos de producción 1 a 3 explican la producción de microcápsulas, en las que está incluido un principio activo biocida.

45 El Ejemplo de producción 4 explica la producción de un revoque de fachada ligado con silicato, el Ejemplo de producción 5 la de un revoque de extensión ligado con resina sintética.

Los Ejemplos 1 a 4 y los Ejemplos comparativos 1 a 4 explican la mejor estabilidad de los revoques según la invención frente al lavado del biocida contenido en los mismos.

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 obtenida mediante la invención.

50 **Ejemplo de producción 1**

Bajo empleo de las sustancias indicadas a continuación se produjeron microcápsulas en las que estaba incluida piritiona de cinc (2-pirition-tiol-1-óxido-cinc) como principio activo biocida.

ES 2 747 255 T3

Sustancias empleadas	Cantidades, g
Agua	389,6
Poliacrilato	1,5
(Coatex BR 3, Firma Dimed)	
Goma arábica	0,6
Antiespumante de silicona	0,3
(Aspunit AP, Thor GmbH)	
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

5 Para la producción de las microcápsulas se dispuso el agua. En ésta se introdujeron con agitación 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. Seguidamente se reagitó la mezcla 2 h más a la misma temperatura.

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

Referencia Ejemplo de producción 2

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

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

15 Para la producción de las microcápsulas se dispuso el agua. En ésta se introdujeron con agitación 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. Seguidamente se reagitó la mezcla 2 h más a la misma temperatura.

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

Ejemplo de producción 3

Bajo empleo de las siguientes sustancias se produjeron microcápsulas, en las que estaba incluido IPBC (carbamato de 3-yodo-2-propinil-N-butilo) como principio activo biocida.

Sustancias empleadas	Cantidades, g
Agua	338,4
Goma arábica	0,6
Antiespumante de silicona (Aspumit 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)	66,0
	600,0

- 5 Para la producción de las microcápsulas se dispuso el agua. En ésta se introdujeron con agitación goma arábica, antiespumante de silicona y dispersión de IPBC. A continuación se ajustó la mezcla a un valor de pH de 1 a 2 con el 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 reagitó 2 h a 55 hasta 60°C.
- 10 La mezcla obtenida contenía las microcápsulas deseadas y se empleó sin modificar en la producción del revoque que contenía microcápsulas.

Ejemplo de producción 4

- 15 Se produjo un revoque de fachada blanco ligado con silicato, con una granulación de 1,5 a 2 mm. En primer lugar se preparó una mezcla previa, que se elaboró posteriormente a continuación para dar una mezcla final, es decir, el revoque.

a) Mezcla previa

Se mezclan las siguientes sustancias durante 15 min para obtener una disgregación, o bien disolución.

	% en peso
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:

	% en peso
Dispersión de copolímero de acrilato de estireno, al 50 % en peso (Mowilith SDM 765 A)	6,0
Silicato de Al-Mg, D 50 300 /um (Plastorit 05)	2,5

ES 2 747 255 T3

	% en peso
Carga fibrosa de refuerzo (Arbocel B 400)	0,5
Carbonato de calcio, D 50 5 <i>fxm</i> (Omyacarb 5-GU)	4,0
Carbonato de calcio, D 50 7 <i>jum</i> (Omyacarb 10-GU)	5,0
Carbonato de calcio, D 50 23 <i>jum</i> (Omyacarb 40-GU)	10,0

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

	% en peso
Agente de hidrofobización (TEGO Phobe 1040)	0,5
Aditivo contra la 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

- 5 Se deja madurar 3 días la mezcla previa indicada anteriormente en a). Después se mezclaron bajo agitación lenta las siguientes sustancias:

	% en peso
Carbonato de calcio, D 50 ISO <i>jj.ra</i> (Omyacarb 130-GU)	11,0
Granulado de Carbonato de calcio, D 50 12 0 0 <i>pm</i> (Austrotec 10/15)	37,0

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

- 10 La mezcla final acabada era el revoque de fachada. En éste se mezclaron entonces respectivamente los biocidas según los siguientes ejemplos.

Ejemplo de producción 5

Se produjo un revoque de extensión blanco ligado con resina sintética de modo habitual a partir de las siguientes sustancias.

	% en peso
Poliacrilato (Acronal 290 D, BASF AG)	13,2
Polifosfato sódico Disolución al 25 %	0,8
Agente conservante (Acticide MBS, Thor GmbH)	0,3
Antiespumante	0,3

	% en peso
(Agitan 2 80)	
Agente espesante, poliacrilato, disolución amoniacal al 8 % (Latekoll D, BASF AG)	0,8
Bencina de ensayo	1,0
(180-210 °C)	
Butildiglicol	1,0
Basophob WDS (BASF AG)	0,6
Dióxido de titanio, rutilo	2,8
(Kronos 2044, Kronos Titan GmbH)	
Carbonato de calcio	39,5
(Omyacarb 40-GU)	
Carbonato de calcio	25,5
(Omyacarb 130-GU)	
Silicato de Al-Mg	6,5
(Plastorit 05)	
Grava redonda de cuarzo	4,5
Agua	<u>3,2</u>
	100,0

El revoque de extensión obtenido tenía un valor de pH de 8,5 a 9.

Ejemplo 1 y Ejemplo comparativo 1

5 El revoque ligado con resina sintética obtenido según el Ejemplo de producción 5, con un valor de pH de 8,5, se combinó con la mezcla que contenía microcápsulas según el Ejemplo de producción 1. La cantidad de biocida en el revoque ascendía a 578 ppm.

10 A partir del revoque equipado con biocida de tal manera se produjeron cuerpos de ensayo en forma de muestras circulares de revoque para los controles de remojo. A tal efecto se extendió el revoque en un material sintético circular 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 endurecer completamente la muestra de revoque. Después se extrajo el cuerpo de ensayo del molde y se acondicionó para el control de remojo.

Como comparación se produjeron también muestras circulares de revoque, que se diferenciaban de las anteriores muestras solo en que la piritiona de cinc no se había mezclado en el revoque en forma microencapsulada, sino en forma de polvo normal.

15 En cada muestra se determinó el contenido en piritiona de cinc en el revoque antes del remojo y tras un remojo durante diversos intervalos de tiempo.

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

20 En el caso de la disolución de DIBT se trata de una disolución alcalina indicada por el Deutschen Institut für Bautechnik (DIBT) para el remojo de muestras. La disolución tiene un valor de pH de 12,5, y está 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.

	Biocida residual en el revoque (pH 8,5),ppm			
	Remojo en disolución de DIBT,			
	días			
	sin	2	5	10
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 modificación de que ahora se empleó el revoque de extensión ligado con silicato según el Ejemplo de producción 5 con un valor de pH de 11,5, y el remojo en agua se efectuó durante 1, 2 y 7 días.

Los resultados se indican a continuación.

	Biocida residual en el revoque (pH 8,5),ppm			
	Remojo en agua,			
	días			
	sin	2	5	10
Ejemplo 2	531	423	325	21
Ejemplo comparativo 2	568	2	0	0

10

Referencia Ejemplo 3 y Ejemplo comparativo 3

- 15 Se repitieron esencialmente el Ejemplo 1 y el Ejemplo comparativo 1, pero con algunas modificaciones. Éstas consistían en que, en lugar de las microcápsulas con piritiona de cinc obtenidas según el Ejemplo de producción 1, ahora se emplearon como principio activo biocida las microcápsulas con DCOIT obtenidas según el Ejemplo de producción 2, y en lugar de un remojo se calentaron las muestras durante 4 semanas a una temperatura de 54°C. Se empleó el revoque ligado con silicato según el Ejemplo de producción 4 con un valor de pH de 11,5.

Los resultados se indican a continuación.

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

Ejemplo 4 y Ejemplo comparativo 4

- 20 Se repitieron el Ejemplo 3 y el Ejemplo comparativo 3, pero con la modificación de que, en lugar de las microcápsulas según el Ejemplo de producción 2 con DCOIT, ahora se emplearon las microcápsulas según el Ejemplo de producción 3 con IPBC.

Los resultados se indican a continuación.

	Biocida residual en el revoque (pH 11,5) y degradación de biocida		
	tras tratamiento térmico a 54°C		
	Tratamiento térmico, degradación en ppm, %		
	sin	4 semanas	
Ejemplo	280	256	8,6
Ejemplo comparativo 4	291	211	27,5

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

Se analizó el crecimiento fúngico sobre la superficie de la muestra.

- 5 El revoque ligado con silicato aplicado sobre una placa soporte según el Ejemplo de producción 4 estaba exento de biocida (Ejemplo comparativo 5), o estaba 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 remojadas 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 remojaron las muestras según el Ejemplo 1.

El control del crecimiento fúngico se efectuó como sigue:

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

- 20 Alternaria alternata
Aspergillus niger
Cladosporium cladosporoides
Penicillium funiculosum
Ulocladium atrum

La concentración total de inóculo fúngico ascendía a 10⁶ esporas/ml.

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

Para la valoración del crecimiento fúngico sobre la superficie de las muestras se aplicó la siguiente escala.

Tasa de crecimiento	Crecimiento fúngico
0	Ningún crecimiento visible
x	Crecimiento mínimo Wachstum (hasta 25 % de la superficie cubierta)
xx	Crecimiento ligero (hasta 50 % de la superficie cubierta)
xxx	Crecimiento medio (hasta 75 % de la superficie cubierta)
xxxx	Crecimiento fuerte (hasta 100 % de la superficie cubierta)

- 25 Los resultados del control de crecimiento fúngico en las muestras analizadas se indican a continuación.

ES 2 747 255 T3

Crecimiento fúngico sobre la superficie del revoque				
(pH 11-12) sin/con piritiona de cinc				
Remojo				
Piritiona de cinc,				
	ppm	sin	2 días	5 días
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

- 5 1.- Biocida, incluido en un material soporte de partículas sólidas, caracterizado por que el material soporte contiene una resina de formaldehído-melamina, y el biocida es piritiona de cinc, carbamato de 3-yodo-2-propinil-N-butilo, carbamato de metil-1H-bencimidazol-2-ilo, N²-t-butil-N⁴-etil-6-metiltio-1,3,5-triazin-2,4-diildiamina, 2-metiltio-4-butilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina, 3-(4-isopropilfenil)-N,N-dimetilurea o N'-(3,4-diclorofenil)-N,N-dimetilurea, o una mezcla de dos o más de estos compuestos, liberándose el biocida del material soporte de manera retardada.
- 2.- Biocida según la reivindicación 1, caracterizado por que las partículas sólidas del material soporte son partículas de granulado con cavidades.
- 10 3.- Biocida según la reivindicación 2, caracterizado por que las partículas de granulado con cavidades son microcápsulas.
- 4.- Biocida según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el material de pared de las microcápsulas está constituido principalmente por una resina de formaldehído-melamina.
- 5.- Biocida según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que las partículas de producto sólido presentan un diámetro de 30 a 40 µm.
- 15 6.- Empleo del biocida incluido según una de las reivindicaciones 1 a 5 en una masa de revestimiento para la protección contra el ataque de microorganismos de superficies están expuestas a la acción de humedad o agua.
- 7.- Empleo de una masa de revestimiento como se describe en la reivindicación 6 para el revestimiento de paredes de edificios.