



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: 2 362 423

(51) Int. Cl.:

A01N 25/12 (2006.01) A01N 33/20 (2006.01) **C07D 213/89** (2006.01) C07F 9/80 (2006.01) C09D 5/16 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

Т3

- 96 Número de solicitud europea: 03796787 .4
- 96 Fecha de presentación : **09.12.2003**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **1571905** 97) Fecha de publicación de la solicitud: 14.09.2005
- 54 Título: Piritiona de cobre en partículas pequeñas.
- (30) Prioridad: **20.12.2002 US 325195**

- (73) Titular/es: **ARCH CHEMICALS, Inc.** 501 Merritt 7, P.O. Box 5204 Norwalk, Connecticut 06856-5204, US
- Fecha de publicación de la mención BOPI: 05.07.2011
- (72) Inventor/es: Waldron, Craig; Martin, Rober, J.; Oberson, Sonia, R. y Bannon, Christopher, J.
- 45) Fecha de la publicación del folleto de la patente: 05.07.2011
- (74) Agente: Durán Moya, Carlos

ES 2 362 423 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

Piritiona de cobre en partículas pequeñas

15

20

25

30

35

40

60

65

La presente invención se refiere de forma general a composiciones que comprenden partículas antimicrobianas sólidas pequeñas de piritiona de cobre, y a un método para preparar estas composiciones. Preferentemente, las composiciones se proporcionan en forma que no generan polvo como una dispersión de las partículas pequeñas en un portador disolvente acuoso u orgánico. De forma alternativa, las partículas pequeñas se proporcionan en forma de un polvo sólido para utilizar en instalaciones equipadas para evitar o minimizar la exposición humana al polvo y la manipulación del mismo. Las composiciones de piritiona de cobre en partículas pequeñas son adecuadas para utilizar como agentes antiincrustantes en pinturas antiincrustantes, tales como pinturas marinas. Estas pequeñas partículas muestran estabilidad de almacenamiento mejorada en dispersiones con medio líquido, así como una velocidad de lixiviación mejorada de las pinturas antiincrustantes, en relación con partículas de piritiona de cobre de mayor tamaño.

Las sales de piritiona son compuestos muy conocidos que son útiles en una amplia variedad de aplicaciones que incluyen su utilización como biocidas, tales como fungicidas y bactericidas. Las sales de metales pesados de piritiona, que incluyen zinc, estaño, cadmio y circonio, así como las sales de magnesio y aluminio, se han producido en forma de placas planas adecuadas para utilizar en champú, se dan a conocer en las patentes de EEUU Núm. 4.345.080 y 4.323.683.

Se han dado a conocer partículas pequeñas de sales metálicas de piritiona para utilizar en la piel y el cabello. A forma de ejemplo, la patente de EEUU Núm. 4.670.430 da a conocer sales de metales polivalentes de 2-mercaptopiridina-N-óxido en forma de un polvo fino de partículas en las que, como mínimo, el cincuenta porciento de las partículas tiene un tamaño de partícula inferior a 0,2 µm (micras). La patente '430 da a conocer que, cuando esta partícula fina de partículas se incorpora en composiciones de champú o de enjuagado, se mejora la estabilidad de la dispersión de estas sales, así como la adsorbencia de las partículas sobre la piel y el cabello. Otro ejemplo de la utilización de partículas pequeñas de piritionas metálicas en el tratamiento del cabello se da a conocer en la patente de EEUU Núm. 5.723.112. La patente '112 da a conocer una composición para el tratamiento del cabello antimicrobiana que comprende (a) un tensioactivo, (b) partículas finas de una piritiona metálica insoluble en partículas, en la que, como mínimo, el 90% en peso de las partículas tienen un tamaño de cinco µm (micras) o menor, y (c) un ayudante de la deposición de las partículas pequeñas catiónico polimérico.

Las piritionas también ha sido utilizadas como aditivos antimicrobianos en una variedad de pinturas. A forma de ejemplo, son conocidas en la técnica diferentes pinturas que contienen una sal de piritiona (por ejemplo, piritiona de zinc o de sodio) más una sal de cobre (por ejemplo, óxido cuproso o tiocianato cuproso), tal como se da a conocer, por ejemplo, en la patente de EEUU Núm. 5.057.153. Como otro ejemplo, la patente de EEUU Núm. 5.185.033 describe un procedimiento para preparar una pintura o base de pintura que contiene piritiona de cobre o disulfuro de piritiona más óxido cuproso, en la que la pintura muestra estabilidad contra la gelificación durante el almacenamiento. Como otro ejemplo, la patente de EEUU Núm. 5.246.489 da a conocer un procedimiento para proporcionar la generación in situ de piritiona de cobre en una pintura o base de pintura que comprende incorporar una sal metálica de piritiona, óxido cuproso y una cantidad controlada de agua en la pintura ya sea durante o después de la formación de la pintura.

45 En numerosas aplicaciones, la piritiona de cobre ofrece varias ventajas en relación a otras formas de piritiona tal como piritiona de zinc. Por ejemplo, la piritiona de cobre es más estable que la piritiona de zinc cuando se añade a productos de pintura, y por lo tanto es menos probable que provoque la gelificación durante el almacenamiento.

La piritiona de cobre disponible en el mercado se vende habitualmente como un polvo seco. De forma general, el intervalo de tamaño de partícula para este polvo seco comercial está entre 0,8 µm (micras) y 30 micras, con una mediana de tamaño de partícula desde 3 a 6 µm (micras). Una desventaja clave de este polvo comercial es que genera polvo durante la manipulación, que necesita de equipos de manipulación especiales, particularmente ya que el polvo de piritiona de cobre ha mostrado ser más tóxico que el polvo de piritiona de zinc cuando se ensayó para determinar la toxicidad aguda por inhalación en ratas. Este problema del polvo asociado con el polvo seco de piritiona de cobre se aborda en la publicación PCT WO00/54589. Esta publicación da a conocer que se resuelve el problema del polvo utilizando dispersiones de piritiona de cobre sólida en un medio de dispersión líquido.

Los autores de la presente invención han observado que, en su utilización, aunque las dispersiones de la publicación PCT WO00/54589 evitan el problema del polvo, están sometidas a otro problema. Más específicamente, las pinturas preparadas con estas dispersiones tienden a proporcionar una velocidad de lixiviación reducida de piritiona de cobre fuera de la pintura en un entorno de bajas temperaturas. Dicha lixiviación reducida aumenta la probabilidad de que no lixiviará suficiente agente antiincrustante de la pintura para evitar las incrustaciones marinas en la superficie de la pintura. La presente invención da a conocer una solución a este problema de la velocidad de lixiviación reducida, asegurando de esta manera la eficacia antiincrustante a bajas temperaturas deseada para las pinturas antiincrustantes que contienen piritiona de cobre.

La publicación PCT WO00/73272 describe un método de preparación de una piritiona de cobre que comprende hacer reaccionar una piritiona de metal alcalino con una sal orgánica de cobre (II) en solución acuosa a un pH en el intervalo de 0,6-2,3. La mezcla se calienta en presencia de iones de cobre (II). La piritiona de cobre resultante puede ser utilizada como agente antiincrustante, antibacteriano y antimoho de pinturas.

La publicación PCT WO03/028452 se refiere a una dispersión de piritiona de cobre que no genera polvo en agua o un dispersante orgánico. Las dispersiones contienen además agentes inhibidores de polvo tales como tensioactivos, resinas poliméricas, aglutinantes y combinaciones de los mismos.

5

20

25

30

35

40

45

50

55

65

En un aspecto, la presente invención da a conocer una composición que comprende partículas antimicrobianas sólidas pequeñas de piritiona de cobre que tienen un tamaño de partícula en el intervalo desde 0,1 hasta 10 µm (micras) y una mediana de tamaño de partículas desde 0,5 a 3,0 µm (micras) teniendo dichas partículas pequeñas eficacia antimicrobiana mejorada, con respecto a partículas de piritiona de cobre de mayor tamaño, en una pintura marina que se expone a un entorno de agua fría desde 0,5 grados centígrados hasta 15 grados centígrados, mostrando dichas partículas pequeñas de piritiona de cobre una velocidad de lixiviación de, como mínimo, un microgramo por centímetro cuadrado por día en base a la exposición de dicha pintura a dicho entorno de agua fría, cuando se mide a una temperatura de agua fría de 10,6°C.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a una pintura que contiene la composición tal como se definió anteriormente.

En un aspecto adicional, la presente invención da a conocer un método para mejorar la eficacia antiincrustante de una pintura en un entorno de agua fría, comprendiendo dicho método incorporar la composición tal como se definió anteriormente en la pintura.

En otro aspecto, la presente invención da a conocer una composición en la que dichas partículas sólidas de piritiona de cobre se dispersan en un dispersante líquido para obtener una dispersión de piritiona de cobre que no genera polvo que contiene partículas sólidas de piritiona de cobre dispersas en una dispersión líquida; y en la que, como mínimo, el 99% de la dispersión está libre de partículas de piritiona de cobre que pueden suspenderse en el aire. Preferentemente, las partículas sólidas tienen un tamaño de partícula en el intervalo desde 0,1 a 10 µm (micras), y una mediana de tamaño de partícula inferior a 3 µm (micras). De forma opcional, la dispersión contiene además un agente inhibidor de la generación de polvo seleccionado entre tensioactivos, resinas poliméricas, aglutinantes y combinaciones de los mismos. En otro aspecto, la presente invención se refiere a un método para preparar una dispersión que no genera polvo de partículas antimicrobianas sólidas pequeñas de piritiona de cobre dispersadas en un líquido dispersante que comprende dispersar las partículas pequeñas de piritiona de cobre definidas en la reivindicación 1 en un líquido dispersante

en el que, como mínimo, el 99% de la dispersión está libre de partículas de piritiona de cobre sólidas que pueden suspenderse en el aire; y

en el que cuando dicha dispersión se incorpora a una pintura, dichas partículas pequeñas tienen eficacia antimicrobiana mejorada, con respecto a partículas de piritiona de cobre de mayor tamaño, en una pintura marina que se expone a un entorno de agua fría desde 5 grados centígrados hasta 15 grados centígrados, mostrando dichas partículas pequeñas de piritiona de cobre una velocidad de lixiviación, como mínimo, de un microgramo por centímetro cuadrado por día en base a la exposición de dicha pintura a dicho entorno de agua fría, cuando se mide a una temperatura de agua fría de 10,6°C.

En aún otro aspecto, la presente invención da a conocer un método de preparación de una dispersión que no genera polvo de partículas sólidas pequeñas de piritiona de cobre dispersas en un líquido dispersante que comprende las etapas de:

- (a) dispersar las partículas sólidas más grandes de piritiona de cobre en un líquido dispersante para obtener una dispersión líquida que tiene dichas partículas sólidas más grandes dispersas en la misma, y
- (b) someter dicha dispersión líquida de piritiona de cobre a una fuerza seleccionada entre molturación, trituración, pulverización, sonicación y combinaciones de las mismas, para reducir el tamaño de dichas partículas de tamaño más grande en dicha dispersión dentro de un intervalo de tamaño desde 0,1 a 10 μm (micras), y una mediana de tamaño de partícula desde 0,5 a 3,0 μm (micras).
- 60 en el que, como mínimo, el 99% de la dispersión está libre de partículas de piritiona de cobre que pueden suspenderse en el aire; y

en el que cuando dicha dispersión se incorpora a una pintura, dichas partículas pequeñas tienen eficacia antimicrobiana mejorada, con respecto a partículas de piritiona de cobre de mayor tamaño, en una pintura marina que se expone a un entorno de agua fría desde 5 grados centígrados hasta 15 grados centígrados, mostrando dichas partículas pequeñas de piritiona de cobre una velocidad de lixiviación, como mínimo, de un microgramo por

centímetro cuadrado por día en base a la exposición de dicha pintura a dicho entorno de agua fría, cuando se mide a una temperatura de agua fría de 10,6°C.

En aún otro aspecto, la presente invención da a conocer una pintura antiincrustante que contiene piritiona de cobre que comprende una base de pintura y desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 5 porciento de partículas sólidas de piritiona de cobre que tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 0,1 a 10 µm (micras), y una mediana de tamaño de partículas desde 0,5 a 3,0 µm (micras), en la que dicha pintura proporciona una velocidad de lixiviación mejorada de la piritiona de cobre de la pintura en un entorno marino de agua fría, y en la que dichas partículas sólidas tienen una velocidad de lixiviación, como mínimo, de un microgramo por centímetro cuadrado por día de exposición de dicha pintura a dicho entorno marino de agua fría cuando se mide a una temperatura de agua fría de 10,6 grados centígrados.

5

10

15

25

30

45

50

55

60

65

Estos y otros aspectos de la presente invención, serán evidentes tras leer la siguiente descripción detallada de la invención.

La figura 1 es un gráfico que muestra el impacto del tamaño de partícula y la temperatura sobre la velocidad de lixiviación de la piritiona de cobre de las pinturas, en el tiempo en una pintura de la presente invención (Pintura 4) con respecto a pinturas de comparación (Pinturas 2 y 3).

De forma sorprendente, los autores de la presente invención han descubierto que las partículas pequeñas de piritiona de cobre muestran una velocidad de lixiviación mejorada en pinturas antiincrustantes que contienen estas partículas pequeñas, en particular en un entorno de agua fría. Esta velocidad de lixiviación mejorada aumenta la eficacia antiincrustante de la pintura en ese entorno, con respecto a una pintura que contiene partículas de piritiona de cobre de mayor tamaño.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "entorno de agua fría" se refiere a una temperatura del agua desde 5 grados centígrados hasta 15 grados centígrados. Tal como se utiliza en el presente documento, los términos "tamaño pequeño" y "sólido pequeño", tal como se utiliza en referencia a las partículas de piritiona de cobre, se refieren a aquellas partículas que tienen un tamaño de partícula en el intervalo desde 0,1 hasta 10 μm (micras), y una mediana de tamaño de partículas desde 0,5 a 3,0 μm preferentemente de 0,5 a 2 μm (micras). Preferentemente, el tamaño de partícula está en el intervalo desde 0,25 a 7 μm (micras), con una mediana de tamaño de partículas inferior a 2 μm (micras). La mediana del tamaño de partículas desde 0,5 a 3,0 μm (micras).

La presente invención también da a conocer una composición que no genera polvo que comprende las partículas pequeñas de piritiona dispersadas en un dispersante líquido, opcionalmente en presencia de uno o más agentes que inhiben la generación de polvo. Esta dispersión sólido/ líquido es fácil de manipular, y reduce o elimina el riesgo de inhalación por exposición a niveles de piritiona de cobre en el aire. Además, las partículas pequeñas de piritiona de cobre son físicamente estables en la dispersión, y en pintura, durante el almacenamiento y antes de utilizar. Esto minimiza la probabilidad de la formación de geles de piritiona de cobre o precipitados tixotrópicos gruesos, proporcionando de esta manera una duración en almacenamiento mejorada para las dispersiones y pinturas, con respecto a las dispersiones y pinturas que contienen partículas más grandes de piritiona de cobre.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "dispersión" se pretende que abarque las mezclas sólido/líquido de baja viscosidad, y composiciones sólido/líquido de mayor viscosidad, tales como pastas. Generalmente, la dispersión tiene una viscosidad en el intervalo de aproximadamente 1 Pa.s (1.000 cps): hasta aproximadamente 100 Pa.s (100.000 cps) a temperatura ambiente, preferentemente entre aproximadamente 5 Pa.s (5.000 cps) y 70 Pa.s (70.000 cps) a temperatura ambiente, en el que "cps" indica Centipoise. De forma ventajosa, la dispersión comprende desde un 20% a un 99,95% (preferentemente desde un 20% a un 70%) en peso de partículas pequeñas de partículas sólidas de piritiona de cobre dispersas en desde un 0,05% a un 80% (preferentemente desde un 30% a un 80%) en peso de un dispersante líquido seleccionado del grupo que comprende agua, disolventes orgánicos, y combinaciones de los mismos. Opcionalmente, la dispersión contiene además desde un 0,05% a un 30% de un agente inhibidor de la generación de polvo seleccionado del grupo que comprende tensioactivos, resinas poliméricas, aglutinantes y combinaciones de los mismos. Todos estos porcentajes en peso son en base al peso total de la dispersión.

Tal como se utiliza en el presente documento, los términos "no genera polvo" y "libre de polvo" se refieren a una composición que está sustancialmente libre, ventajosamente mayor de, como mínimo, un 99% en peso, de partículas de piritiona de cobre suspendidas en el aire. El término "agente inhibidor de la generación de polvo" se refiere a compuestos que ayudan a evitar o inhibir la formación de polvo en forma de partículas de piritiona de cobre suspendidas en el aire, con respecto a una composición que no contiene dichos compuestos. Las "partículas suspendidas en el aire" se describen en detalles en un artículo titulado "Criterios de Muestreo para Materia en Partículas Suspendidas en el Aire" ("Sampling Criteria for Airborne Particulate Matter") que se encuentra en "1999 Valores Límite de Umbral e Índices de Exposición Biológica ("1999 Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices") publicado por la Conferencia Americana de Higienistas Industriales Gubernamentales. Esta publicación afirma que, para sustancias químicas presentes en aire inhalado como suspensiones de partículas sólidas o de

gotas, el peligro potencial asociado con las partículas suspendidas en el aire es una función del tamaño de partícula de las partículas pertinentes así como de la concentración másica de partículas.

Tal como se señaló anteriormente, la presente invención se refiere a una composición que comprende una dispersión de piritiona de cobre que no genera polvo de partículas sólidas pequeñas de piritiona de cobre dispersas en un dispersante líquido seleccionado del grupo que comprende agua, disolventes orgánicos y combinaciones de los mismos. Opcionalmente, la dispersión contiene además un compuesto inhibidor de la generación de polvo seleccionado del grupo que comprende tensioactivos, resinas poliméricas, aglutinantes y combinaciones de los mismos. Cada uno de estos componentes se describen más detalladamente en el presente documento.

La piritiona de cobre está disponible comercialmente (de Arch Chemicals, Inc., Norwalk, CT) en forma de un polvo seco. Esta forma de piritiona de cobre se puede emplear como material de partida en el método de la presente invención.

10

25

30

35

40

45

50

55

60

65

De forma alternativa, la piritiona de cobre se puede preparar mediante métodos convencionales conocidos en la técnica, tal como se da a conocer en las Patentes de EEUU Núm. 5.650.095; 5.540.860; 5.238.490. Brevemente, la piritiona de cobre se puede preparar haciendo reaccionar una sal de cobre y/o un óxido de cobre con una sal de piritiona en un medio portador acuoso u orgánico. Entre las sales de piritiona adecuadas se encuentran aquellas que son solubles en el vehículo orgánico o acuoso, tales como las sales de sodio, calcio, potasio y magnesio de piritiona, ácido de piritiona o sales no metálicas tales como sal de etanolamina, sal de quitosano y la sal de disulfuro de piritiona (que está comercialmente disponible de Arch Chemicals, Inc. como "OMADINE® MDS"). La sal de piritiona se emplea preferentemente en una cantidad de entre un 1 y un 40 porciento en peso, más preferentemente entre un 5 y un 25, y lo más preferente entre un 15 y un 25 porciento en peso, todos los porcentajes en peso son en base al peso total de la mezcla de reacción, para preparar la piritiona de cobre deseada.

La sal de cobre utilizada para preparar piritiona de cobre es convenientemente cualquier sal que contiene cobre que sea soluble en el vehículo empleado en la reacción. Por ejemplo, si el vehículo es agua, entre las sales de cobre útiles se incluyen cloruro de cobre dihidratado, sulfato de cobre, carbonato de cobre, nitrato de cobre, acetato de cobre, así como combinaciones de los mismos. Las sales de cobre mencionadas anteriormente se pueden utilizar individualmente o en combinación, o conjuntamente con óxido de cobre.

La sal de cobre, el óxido de cobre y/o la combinación de sal de cobre/óxido de cobre, utilizadas para preparar piritiona de cobre, se emplean preferentemente en una cantidad de entre aproximadamente un uno a aproximadamente un 50 porciento en peso, más preferentemente entre aproximadamente un 5 a aproximadamente un 30 porciento en peso, y lo más preferente entre aproximadamente un 15 y un 20 porciento en peso, en base al peso total de la mezcla de reacción.

Entre los vehículos que son útiles en la mezcla de reacción para preparar la piritiona de cobre se incluyen agua, disolventes orgánicos y combinaciones de los mismos. Entre los disolventes orgánicos útiles se incluyen alcoholes tales como metanol y etanol, aminas tales como dietanolamina, éteres y ésteres.

La composición de piritiona de cobre de tamaño de partícula pequeño que no genera polvo se prepara combinando la piritiona de cobre, preparada tal como se describió anteriormente, con un dispersante acuoso u orgánico, e incorporando opcionalmente un agente inhibidor de la generación de polvo. La reducción del tamaño de partícula del componente de piritiona de cobre se puede llevar a cabo antes, simultáneamente, o después de preparar la dispersión de piritiona de cobre. A manera de ejemplo, la piritiona de cobre de tamaño de partícula pequeño se puede preparar durante la precipitación en la fabricación de piritiona de cobre, antes de preparar la dispersión mediante molturación del polvo seco hasta el tamaño deseado, o durante la preparación de la dispersión utilizando un dispositivo que genera fuerzas de pulverización, tales como un molino, para disminuir el tamaño de partícula de las partículas de piritiona de cobre. Como otra alternativa, el tamaño de partícula de las partículas de piritiona de cobre se puede reducir después de llevar a cabo la etapa de dispersión sometiendo la dispersión a fuerzas de pulverización, tales como hacerla pasar a través de un molino reductor del tamaño de partícula. Entre los molinos reductores del tamaño de partícula adecuados se incluyen los molinos Jet, clasificador de aire (ACM), Netzsch, de bolas, o una combinación de dichos molinos. Como otra alternativa, se puede utilizar equipamiento que produce fuerzas de pulverización mediante ultrasonido, tal como dispositivos de sonicación, para proporcionar fuerzas de pulverización.

Si se utiliza la sonicación, la energía sónica empleada preferentemente tiene una frecuencia desde 20 s⁻¹ (Hz) hasta 250.000 20 s⁻¹ (Hz)(250 KHz), más preferentemente desde 5.000 s⁻¹ (5 KHz) hasta 105.000 s⁻¹ (105 KHz), y lo más preferente desde 16.000 s⁻¹ (16 KHz) hasta 20.000 s⁻¹ (20 KHz). También se pueden utilizar combinaciones de frecuencias en dependencia de la configuración del aparato de sonicación en concreto. El nivel de la energía de salida que resulta de la energía sónica aplicada a la mezcla de reacción está preferentemente en el intervalo de 20 hasta 5000 J.s⁻¹ (Watts), más preferentemente de 100 hasta 1000 J.s⁻¹ (Watts), y lo más preferente de 400 hasta 600 J.s⁻¹ (Watts). Un ejemplo de un dispositivo de sonicación adecuado para utilizar en el método de la presente invención es un procesador acústico Nearfield NAP Modelo 3606 (disponible comercialmente de Advance Sonic Processing Systems (TM), Woodbury, CT), aunque se puede utilizar cualquier dispositivo de sonicación en el

método de la presente invención.

20

25

50

La piritiona de cobre se emplea preferentemente en la dispersión de una cantidad entre un 20 y un 95 porciento en peso, más preferentemente entre un 30 y un 70 porciento en peso, incluso más preferentemente entre un 30 y un 50 porciento en peso, y lo más preferente entre un 35 y un 60 porciento en peso. Todos los porcentajes en peso son en base al peso total de la dispersión. Una cantidad particularmente útil de piritiona de cobre es de un 45 porciento en peso.

El componente inhibidor de la generación de polvo opcional de la composición de la presente invención es preferentemente uno o más tensioactivos, una o más resinas poliméricas, uno o más aglutinantes, o combinaciones de los mismos. Si se utiliza, este componente comprende generalmente de un 0,05 a un 30 porciento en peso de la composición de la presente invención. Si se utiliza, el agente inhibidor de la generación de polvo se emplea preferentemente en una cantidad total de entre un 0,05 y un 10% en peso, más preferentemente entre un 0,1 y un 5% en peso, y lo más preferente entre un 0,5 y un 2% en peso, siendo todos los porcentajes en peso en base al peso total de la dispersión.

Entre las resinas adecuadas para utilizar como el componente inhibidor de la generación de polvo en la dispersión de la presente invención se incluyen las resinas acrílicas, resinas vinílicas, resinas alquídicas, resinas epoxídicas, resinas de poliuretano, resinas naturales, colofonias, resinas de poliester, plastisoles, y combinaciones de las mismas. La resina vinílica es particularmente útil en la composición de la presente invención.

Los plastisoles adecuados para utilizar como componente inhibidor de la generación de polvo en la dispersión de la presente invención comprenden una resina más un vehículo, tal como un plastificante, tal como se describe en la Patente de EEUU. Núm. 5.319.000, incluyendo los plastisoles comercialmente disponibles que contienen plastificantes y aditivos compatibles con resinas. Cantidades preferentes del componente de resina del plastisol generalmente se encuentran en el intervalo desde un 0,2% en peso y un 30% en peso, en base al peso total del plastisol.

Entre los aglutinantes adecuados para utilizar como componente inhibidor de la generación de polvo en la dispersión de la presente invención se incluyen cualquier polímero de punto de fusión bajo o cera conocidos en el sector de los aglutinantes. Entre los ejemplos de aglutinantes se incluyen colofonias tales como las colofonias vendidas con el nombre comercial de "TACOLYN®" o "PICOTEX®" (monómero de resina de hidrocarburo producido a partir de la copolimerización de vinil tolueno y alfa-metiestireno), los acrilatos tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, gomas xantato o guar, alcohol polivinílico, acetato de etilo, y combinaciones de los mismos. Las cantidades útiles del componente aglutinante preferentemente están en el intervalo desde un 0,1 hasta un 20 porciento en peso, más preferentemente desde un 0,5 hasta un 10 porciento en peso, y lo más preferente desde un 0,5 hasta un 5 porciento en peso, todos los porcentajes en peso en base al peso total de la composición.

Tal como se indicó anteriormente, el componente opcional agente inhibidor de la generación de polvo de la composición de la presente invención se puede utilizar de forma individual (por ejemplo, solamente un tensioactivo, o solamente una resina polimérica como el componente inhibidor de la generación de polvo). De forma alternativa, se pueden utilizar combinaciones de uno o más de los agentes inhibidores de la generación de polvo descritos anteriormente como el componente inhibidor de la generación de polvo. Por otra parte, es posible emplear uno o más de los agentes inhibidores de la generación de polvo descritos anteriormente (por ejemplo, tensioactivos) en combinación con uno o más agentes inhibidores de la generación de polvo diferentes (por ejemplo, resinas poliméricas) para producir el componente inhibidor de la generación de polvo de la presente invención.

Tal como se indicó anteriormente, la piritiona de cobre en la dispersión de la presente invención puede tomar la forma de un polvo de partículas pequeñas, (por ejemplo, una dispersión), o, de forma alternativa, gránulos no inhalables más grandes compuestos de partículas pequeñas (por ejemplo, gránulos mayores de 4 μm (micras) (4 μm (micras) y mayores). De forma general, el intervalo de tamaño de partícula para el polvo de piritiona de cobre comercialmente disponible está entre 0,80 μm (micras) y 30 μm (micras), con una mediana de tamaño de partícula entre 3 y 6 μm (micras).

En una dispersión particularmente ventajosa de la presente invención, el agente inhibidor de la generación de polvo es preferentemente uno o más tensioactivos y/o una o más resinas poliméricas y/o uno o más aglutinantes, y la dispersión de piritiona de cobre partículas pequeñas que no genera polvo se prepara de forma general como sigue:

La resina polimérica y/o tensioactivo seleccionados se añaden en primer lugar a un recipiente de mezclado y se disuelven en el disolvente elegido con mezclado de baja velocidad (generalmente de 500 - 800 rpm) utilizando un tipo de mezclador dispersador de alta velocidad conocido en la técnica de la pintura y del revestimiento. A continuación se añade el polvo de piritiona de cobre y la velocidad de mezclado se aumenta hasta entre 1.000 - 3.000 rpm. El mezclado se continúa hasta que se produce una dispersión o pasta homogéneas, generalmente entre 1 minuto y 30 minutos. A continuación, esta dispersión se añade a un molino de molturación tal como un Netzsch Zeta Mill y se mezcla desde 10 minutos hasta 8 horas o hasta que se consigue el tamaño de partícula pequeño deseado.

Otro método para preparar la dispersión de piritiona de cobre de partículas pequeñas sería secar y molturar el polvo hasta un primer tamaño de partícula pequeño utilizando un molino de chorro o un molino clasificador de aire que pueden conseguir las partículas pequeñas deseadas en primer lugar. A continuación, este polvo de partículas pequeñas se añade a la resina polimérica y/o al tensioactivo seleccionados en un recipiente de mezclado con el disolvente elegido y se mezclan utilizando un tipo de mezclador dispersador de alta velocidad conocido en la técnica de la pintura y del revestimiento. La velocidad de mezclado está entre 1.000 - 5.000 rpm. El mezclado se continúa hasta que se produce una dispersión o pasta homogéneas, generalmente entre aproximadamente unos 5 minutos hasta aproximadamente unos 50 minutos.

Si se utiliza la torta del filtro húmeda de piritiona de cobre para preparar una dispersión en base a un disolvente orgánico, el agua restante se debe eliminar de la composición final. En una realización, la etapa de mezclado mencionada anteriormente se realiza en un matraz o reactor cerrados con una conexión trampa de Dean-Stark u otro dispositivo utilizado para eliminar agua del disolvente orgánico. La mezcla se puede calentar hasta aproximadamente unos 95°C a 105°C o más hasta que no se elimine más agua de la dispersión. De forma alternativa, el mezclado se puede llevar a cabo al vacío con temperaturas de calentamiento requeridas más bajas (o sin calentamiento). A continuación, esta dispersión se añade a un molino de molturación si es necesario tal como un Netzsch Zeta Mill para la reducción del tamaño de partícula y se mezcla desde unos 15 minutos hasta 5 horas o hasta que se consigue el tamaño de partícula deseado.

La composición de piritiona de cobre de partículas pequeñas que no genera polvo de la presente invención se puede preparar como una dispersión, que toma la forma de una pasta espesa. Cuando se prepara con agua como dispersante, la composición de la presente invención tiene una viscosidad generalmente en el intervalo desde 1 Pa.s (1.000 centipoises (cps)) hasta 75 Pa.s (75.000 cps) a temperatura ambiente. La composición de piritiona de cobre de partículas pequeñas que no genera polvo de la presente invención preparada con un disolvente orgánico tiene una viscosidad generalmente en el intervalo desde 5 Pa.s (5.000 cps) hasta 100 Pa.s (100.000 cps) (preferentemente de 5 a 70 Pa.s (de 5.000 a 70.000 cps) a temperatura ambiente.

La composición de piritiona de cobre de partículas pequeñas que no genera polvo de la presente invención ofrece ventajas significativas sobre composiciones de piritiona de cobre de la técnica anterior. La composición de piritiona de cobre de partículas pequeñas que no genera polvo de la presente invención proporciona un procesado y mezclado fácil con las pinturas, revestimientos, o composiciones de cuidado personal, tales como jabones, champús, medicamentos y similares. Las propiedades inhibidoras de la generación de polvo de la presente invención reducen significativamente la presencia de polvo de piritiona de cobre suspendido en el aire en el entorno local. Como resultado, las composiciones de piritiona de cobre de partículas pequeñas que no generan polvo de la presente invención se pueden manipular fácilmente con riesgo reducido sin temor a la inhalación de polvo tóxico de piritiona de cobre suspendido en el aire. Además, se ha encontrado que cuando la dispersión de piritiona de cobre de partículas pequeñas se derrama y el disolvente se evapora, el componente inhibidor de la generación de polvo en la dispersión forma una película sobre la piritiona de cobre, que minimiza la generación de polvo. Además, las partículas pequeñas de piritiona de cobre parecen permanecer mejor suspendidas en las dispersiones por lo que no hay precipitados tixotrópicos gruesos, y por lo tanto aumenta el tiempo de almacenamiento de la presente composición.

Cuando se añade a pinturas marinas, la presente invención ofrece ventajas significativas sobre composiciones de piritiona de cobre de la técnica anterior. Las composiciones de piritiona de cobre de partículas pequeñas que no generan polvo de la presente invención cuando están mezcladas en una pintura, la película de revestimiento resultante producida por esta pintura lixivia una mayor cantidad de piritiona de cobre en la superficie del revestimiento. Esto es una ventaja porque la piritiona de cobre tiene una solubilidad en agua de menos de 0,50 ppm. En determinadas películas de pinturas marinas antiincrustantes si la piritiona de cobre no lixivia hacia fuera una concentración suficientemente alta, los organismos marinos incrustantes se sedimentarán sobre la superficie de la película.

Los datos del procedimiento de laboratorio ASTM utilizado para determinar las velocidades de lixiviación de biocidas de películas de pinturas marinas muestran que la velocidad de lixiviación de la piritiona de cobre es dependiente de la temperatura. Mientras mayor es la temperatura del agua mayor es la velocidad de lixiviación. Tras llevar a cabo estos ensayos de velocidad de lixiviación para sorpresa de los autores la velocidad de lixiviación de la piritiona de cobre era dependiente también del tamaño de partícula de la piritiona de cobre añadida a la pintura. Mientras más pequeño es el tamaño de partícula de la piritiona de cobre mayor es la velocidad de lixiviación de la piritiona de cobre de la película en todas las temperaturas ensayadas.

EJEMPLOS

La presente invención se describe además mediante los siguientes Ejemplos. Todas las partes y porcentajes son en peso y todas las temperaturas son en grados Celsius a menos que explícitamente se indique de otra manera. Todos los porcentajes son en base al peso total de cada composición, a menos que explícitamente se indique de otra manera.

Ejemplo comparativo A - Preparación de una dispersión de piritiona de cobre (CuPT) en xileno

Como comparación con las dispersiones de la presente invención, se disolvieron 13 gramos de resina de polímero "LAROFLEX® MP25" (copolímero cloruro de vinilo-isobutil vinil éter, un producto de BASF Corporation, Charlotte, NC) en 832 gramos del xileno. Después de la disolución del polímero, se añadieron 862 gramos de piritiona de cobre (un producto Arch Chemicals ACBV Swords, Irlanda) (49% en peso) lentamente y con mezclado constante utilizando un dispersador de alta velocidad a una velocidad de 1000-2000 rpm. La mezcla se agitó a baja velocidad (1000 rpm) y con bajo cizallamiento durante 0,5 horas para proporcionar un mezclado adecuado hasta que se consiguió una mezcla homogénea. El polvo del piritiona de cobre utilizado para preparar esta dispersión se analizó en un analizador del tamaño de partícula por dispersión de la luz Horiba Laser antes, y a continuación, se añadió a la dispersión y se obtuvieron los datos siguientes.

Tabla 1. Mediana del tamaño de partícula utilizando piritiona de cobre disponible comercialmente

Piritiona de cobre de Arch Chemicals	Mediana del tamaño de partícula um (micras)	Mediana del tamaño de partícula um (micras)
Antes del mezclado	3,40	3,09
Después del mezclado	3,36	3,05

Tal como se observa de los datos en la tabla anterior, el mezclado de bajo cizallamiento del polvo de piritiona de cobre en la dispersión no cambió el tamaño de partícula de la piritiona de cobre.

Ejemplo 1 - Preparación de una dispersión de piritiona de cobre de tamaño de partícula pequeño en xileno

Se tomó una muestra de 300 gramos de la dispersión del ejemplo 1, y la muestra se diluyó hasta una concentración de piritiona de cobre de 42,8% por adición del disolvente xileno. La muestra diluida se pasó a continuación por un molino Mini Zeta Netzsch durante 150 minutos a 2000 rpm. La dispersión de piritiona de cobre resultante se analizó en un analizador del tamaño de partícula por dispersión de la luz Horiba Laser y se obtuvieron los datos siguientes.

Tabla 2. Mediana del tamaño de partícula antes y después del molturado Netzsch de una dispersión de piritiona de cobre en xileno

Dispersión de piritiona de cobre de Arch	Mediana del tamaño de partícula	Mediana del tamaño de partícula
Chemicals	μm (micras)	μm (micras)
Antes del molturado Netzsch	3,36	3,05
Después del molturado Netzsch	0,98	1,06

La dispersión del molturado Netzsch mostró una mejor estabilidad en almacenamiento que la dispersión preparada en el ejemplo 1.

Ejemplo 2

5

10

25

30

45

Parte A - Preparación de una dispersión de piritiona de cobre de partículas pequeñas en agua

Se dispersaron 3 gramos del agente dispersante "DARVAN®" (sal sódica de copoli (ácido naftaleno sulfónico / formaldehído de R.T. Vanderbilt Company, Inc.) en 75 gramos de agua. A continuación de la disolución del Darvan, se añadieron 77 gramos de polvo de piritiona de cobre lentamente con mezclado continuo utilizando un dispersador de alta velocidad (1000-2500 rpm). La agitación continuó a velocidad baja (1000 rpm) con bajo cizallamiento para proporcionar un mezclado adecuado hasta que se consiguió una mezcla homogénea. A continuación, la dispersión (155 gramos en total) se molturó en un molino Mini Zeta Netzsch durante 90 minutos a 2000 rpm. La dispersión de piritiona de cobre resultante se analizó en un analizador del tamaño de partícula por dispersión de la luz Horiba Laser y se obtuvieron los datos siguientes.

Tabla 3. Mediana del tamaño de partícula antes y después del molturado Netzsch de una dispersión de piritiona de cobre en agua

-				
	Dispersión de piritiona de cobre de Arch Chemicals	Mediana del tamaño de partícula µm (micras)	Mediana del tamaño de partícula µm (micras)	
	Antes del molturado Netzsch	3,80	3,93	
ĺ	Después del molturado Netzsch	1,84	2,11	

<u>Parte B - Evaluación de la dispersión de piritiona de cobre de partículas pequeñas en pinturas marinas antiincrustantes ("AF")</u>

50 Se prepararon cuatro pinturas marinas AF que contenían los ingredientes siguientes:

Tabla 4. Mediana del tamaño de partícula antes y después del molturado Netzsch de una dispersión de piritiona de cobre en agua

ood on agua			
Número de la Pintura	Óxido cuproso (% en peso)	Piritiona de cobre (% en peso)	Polímero acrílico (% en peso)
1	40	0	15
2	40	3,0	15
3	40	3,0	15
4	40	3,0	15

Las cuatro pinturas anteriores se prepararon en un dispersador de alta velocidad con mezclado de bajo cizallamiento a 2000 rpm durante 30 minutos.

El tamaño de partícula de la piritiona de cobre en cada pintura se describe en la siguiente tabla.

Número de la Pintura	Piritiona de cobre utilizada	Mediana del tamaño de partícula µm (micras)	Mediana del tamaño de partícula µm (micras)
1	Ninguna	-	-
2	Polvo	3,40	3,09
3	Dispersión del Ejemplo A	3,36	3,05
4	Dispersión del Ejemplo 1	0,98	1,06

Las cuatro pinturas anteriores se aplicaron a substratos cilíndricos, se dejaron secar, y a continuación los substratos pintados se colocaron en depósitos con agua de mar sintética. Las muestras se ensayaron siguiendo un método de Velocidad de Lixivicación ASTM modificado se utiliza para las velocidades de liberación de cobre. La concentración de piritiona de cobre en el agua de mar sintética se midió en el Departamento Analítico de Arch Chemicals, Inc. utilizando método aprobado de cromatografía líquida de alta presión (HPLC).

Los resultados del ensayo de comparación de la velocidad de lixiviación anterior demuestran que la piritiona de cobre de partículas pequeñas de la presente invención tiene una velocidad potencial de lixiviación considerablemente mayor a diferentes temperaturas. El gráfico presentado en figura 1 representa un conjunto de curvas que comparan los datos de velocidad de lixiviación de las 3 pinturas de piritiona de cobre a diferentes temperaturas del agua. Se observó que la pintura que contiene piritiona de cobre que tiene un tamaño de partícula pequeño dentro del alcance de la presente invención, a saber Pintura 4 que contiene la dispersión del Ejemplo 1, tiene una velocidad de lixiviación mayor, con respecto a la Pintura 3 que contiene la dispersión del Ejemplo Comparativo A.

Los resultados presentados en la figura 1 demuestran que la velocidad de lixiviación de piritiona de cobre de pinturas marinas varía en dependencia de la temperatura del agua a la que se expone la pintura marina. Cuando la temperatura del agua disminuye la velocidad de lixiviación disminuye significativamente. Esto es un problema porque si la temperatura del agua es baja es posible que no lixivie suficiente piritiona de cobre de la película de pintura para evitar las incrustaciones marinas.

En la figura 1, las curvas 10 y 20 se refieren a la Pintura 2 a temperaturas de 23,5°C y 10,6°C, respectivamente. Las curvas 30 y 40 se refieren a la Pintura 3 a temperaturas de 10,6°C y 23,5°C, respectivamente. Las curvas 50 y 60 se refieren a la Pintura 4 a temperaturas de 23,5°C y 10,6°C, respectivamente.

Los resultados presentados en la figura 1 también demuestran que la velocidad de lixiviación de la piritiona de cobre de las pinturas marinas era también dependiente del tamaño de partícula de la piritiona de cobre añadida a la pintura. De forma ventajosa, las partículas de tamaño pequeño de piritiona de cobre contenidas en la Pintura 4 proporcionaron una velocidad de lixiviación significativamente mayor, con respecto a la obtenida con las partículas de mayor tamaño contenidas en la Pintura 3, en particular a la temperatura baja de agua de 10,6 grados centígrados. La mayor velocidad lixiviación de la piritiona de cobre del Ejemplo 1 (Pintura 4), con respecto a la del Ejemplo Comparativo A (Pintura 3), indica que la dispersión del Ejemplo 1 proporcionará una eficacia antiincrustante mejorada en la pintura, con respecto a la eficacia antiincrustante proporcionada por la dispersión del Ejemplo Comparativo A.

45 Ejemplo 3 (Exposición al agua fría propuesta)

20

30

Las cuatro pinturas marinas AF preparadas en la parte B del Ejemplo 2 se ensayaron para determinar su eficacia antiincrustante utilizando el siguiente protocolo:

Una muestra de cada una de las cuatro pinturas se pintaron sobre paneles de fibra de vidrio que tienen dimensiones de 15,24 cm (6 pulgadas) por 40,64 cm (16 pulgadas). Los cuatro paneles recubiertos se sumergieron en aguas del océano de la costa de Maine (Portland) durante un período de 5 meses para obtener una base para comparar la

eficacia antiincrustante de las pinturas en un entorno de agua fría. La temperatura del agua del océano varió desde 6 grados C hasta 17 grados C durante el período del ensayo, siendo la temperatura promedio del agua de 11 grados C.

Después del período de ensayo, los cuatro paneles recubiertos se extrajeron del agua del océano, y se examinaron visualmente para determinar el crecimiento de percebes y de microorganismos. Los resultados de este examen se proporcionan en la siguiente tabla comparativa.

Datos de cinco meses de exposición:

ı

Número de la Pintura	Óxido Cuproso	Piritiona de cobre	Incrustación total en el panel
	(% en peso)	(% en peso)	(%)
1	40	0	85
2	40	3,0	75
3	40	3,0	75
4	40	3,0	5

Los resultados de la comparación confirman la eficacia antiincrustante mejorada de la piritiona de cobre del ejemplo 1 (Pintura 4), con respecto a la del Ejemplo Comparativo A (Pintura 3).

REIVINDICACIONES

- Composición que comprende partículas antimicrobianas sólidas pequeñas de piritiona de cobre que tienen un tamaño de partícula en el intervalo desde 0,1 hasta 10 μm (micras), y una mediana de tamaño de partícula desde 0,5 a 3,0 μm (micras), teniendo dichas partículas pequeñas eficacia antimicrobiana mejorada, con respecto a partículas de piritiona de cobre de mayor tamaño, en una pintura marina que se expone a un entorno de agua fría desde 5 grados Centígrados hasta 15 grados Centígrados, dichas partículas pequeñas de piritiona de cobre muestran una velocidad de lixiviación, como mínimo, de un microgramo por centímetro cuadrado por día en base a la exposición de dicha pintura a dicho entorno de agua fría, cuando se mide a una temperatura de agua fría de 10,6°C.
 - 2. Pintura que comprende la composición de la reivindicación 1 en una cantidad desde un 1 porciento hasta un 5 porciento en base al peso total de la pintura.
- 15 3. Método para mejorar la eficacia antiincrustante de una pintura en un entorno de agua fría, comprendiendo dicho método incorporar la composición de la reivindicación 1 en la pintura.

20

25

35

45

- 4. Composición, según la reivindicación 1, en la que dichas partículas sólidas de piritiona de cobre están dispersas en un dispersante líquido para proporcionar una dispersión de piritiona de cobre que no genera polvo que comprende partículas sólidas de piritiona de cobre dispersas en una dispersión líquida; y en la que, como mínimo, un 99% de la dispersión está libre de partículas de piritiona de cobre suspendidas en el aire.
 - 5. Composición, según la reivindicación 4, en la que dichas partículas sólidas tienen una mediana de tamaño de partícula en el intervalo desde 0,5 hasta 2 µm (micras).
- 6. Composición, según la reivindicación 4, en la que dichas partículas sólidas tienen un tamaño de partícula en el intervalo desde 0,25 hasta 7 µm (micras) y una mediana del tamaño de partícula desde 0,5 hasta 2 µm (micras).
- 7. Composición, según la reivindicación 4, en la que dicho dispersante líquido se selecciona entre agua, disolventes orgánicos y combinaciones de los mismos.
 - 8. Composición, según la reivindicación 4, en la que dichas partículas sólidas están presentes en una cantidad desde un 20% hasta un 99,95% en peso, y dicho dispersante líquido está presente en una cantidad desde un 0,05% hasta un 80% en peso, en base al peso total de la composición.
 - 9. Composición, según la reivindicación 4, en la que dichas partículas sólidas están presentes en una cantidad desde un 20% hasta un 70% en peso, y dicho dispersante líquido está presente en una cantidad desde un 30% hasta un 80% en peso, en base al peso total de la composición.
- 40 10. Composición, según la reivindicación 4, en la que dichas partículas sólidas están presentes en una cantidad desde un 20% hasta un 70% en peso, y dicho dispersante líquido está presente en una cantidad desde un 30% hasta un 80% en peso, en base al peso total de la composición, en la que la composición además comprende desde un 0,05% hasta un 30%, en base a peso total de la dispersión, de un agente inhibidor de la generación de polvo seleccionado entre tensioactivos, resinas poliméricas, aglutinantes y combinaciones de los mismos.
 - 11. Método para preparar una dispersión que no genera polvo de partículas antimicrobianas sólidas pequeñas de piritiona de cobre dispersas en un dispersante líquido que comprende dispersar las partículas pequeñas de piritiona tal como se define en la reivindicación 1, en un dispersante líquido
- 50 en el que, como mínimo, un 99% de la dispersión está libre de partículas de piritiona de cobre suspendidas en el aire; y
- en el que dicha dispersión se incorpora en una pintura, teniendo dichas partículas pequeñas una eficacia antimicrobiana mejorada, con respecto a partículas de piritiona de cobre de mayor tamaño, en una pintura marina que está expuesta a un entorno de agua fría desde 5 grados Centígrados hasta 15 grados Centígrados, dichas partículas pequeñas de piritiona de cobre muestran una velocidad de lixiviación, como mínimo, de un microgramo por centímetro cuadrado por día en base a la exposición de dicha pintura a dicho entorno de agua fría, cuando se mide a una temperatura de agua fría de 10,6°C.
- 60 12. Método, según la reivindicación 11, que incluye la etapa de someter las partículas sólidas de mayor tamaño de piritiona de cobre a una fuerza seleccionada entre molturación, trituración, pulverización, sonicación y combinaciones de las mismas, y en la que la molturación se selecciona entre molturación mediante bolas, molturación por chorro, molturación de clasificación de aire (ACM), molturación Netzsch, y combinaciones de las mismas, para preparar dichas partículas sólidas pequeñas de piritiona de cobre.
 - 13. Método para preparar una dispersión que no genera polvo de partículas antimicrobianas sólidas pequeñas de

piritiona de cobre dispersadas en un dispersante líquido que comprende las etapas de:

- (a) dispersar partículas sólidas de mayor tamaño de piritiona de cobre en un dispersante líquido para proporcionar una dispersión líquida que tiene dichas partículas sólidas de mayor tamaño dispersas en la misma, y
- (b) someter dicha dispersión líquida de piritiona de cobre a una fuerza seleccionada entre molturación, trituración, pulverización, sonicación y combinaciones de las mismas, para reducir el tamaño de dichas partículas de tamaño más grande en dicha dispersión dentro de un intervalo de tamaño desde 0,1 a 10 μm (micras), y una mediana de tamaño de partícula desde 0,5 a 3,0 μm (micras).

en el que, como mínimo, el 99% de la dispersión está libre de partículas de piritiona de cobre que pueden suspenderse en el aire; y

- 15 en el que cuando dicha dispersión se incorpora a una pintura, dichas partículas pequeñas tienen eficacia antimicrobiana mejorada, con respecto a partículas de piritiona de cobre de mayor tamaño, en una pintura marina que se expone a un entorno de aqua fría desde 5 grados centígrados hasta 15 grados centígrados, mostrando dichas partículas pequeñas de piritiona de cobre una velocidad de lixiviación de, como mínimo, un microgramo por centímetro cuadrado por día en base a la exposición de dicha pintura a dicho entorno de agua 20 fría, cuando se mide a una temperatura de agua fría de 10,6°C.
 - 14. Método, según la reivindicación 13, en el que dicha molturación se selecciona entre molturación mediante bolas, molturación por chorro, molturación de clasificación de aire (ACM), molturación Netzsch, y combinaciones de las mismas.
 - 15. Método, según la reivindicación 3, en el que las partículas sólidas de piritiona de cobre tienen un tamaño de partícula en el intervalo desde 0.25 hasta 7 µm (micras) y una mediana de tamaño de partícula desde 0.5 a 2 um (micras).
- 30 16. Pintura que contiene piritiona de cobre, según la reivindicación 2, en la que las partículas sólidas de piritiona de cobre tienen un tamaño de partícula en el intervalo desde 0,25 hasta 7 µm (micras) y una mediana de tamaño de partícula desde 0,5 a 2 µm (micras).
- 17. Método, según la reivindicación 3, en el que dicha piritiona de cobre está dispersa en un liquido dispersante 35 para proporcionar una dispersión de piritiona de cobre que no genera polvo que comprende partículas sólidas pequeñas de piritiona de cobre dispersas en un liquido dispersante, y en el que, como mínimo el 99% de la dispersión está libre de partículas de piritiona de cobre suspendidas en el aire.
- 18. Método, según la reivindicación 3, en el que la composición además contiene desde un 0,05% hasta un 30%, en 40 base al peso total de la dispersión, de un agente inhibidor de la generación de polvo seleccionado entre tensioactivos, resinas poliméricas, aglutinantes y combinaciones de los mismos.
 - 19. Pintura que contiene piritiona de cobre, según la reivindicación 2, en la que dicha piritiona de cobre está presente dispersa en un líquido dispersante para proporcionar una dispersión de piritiona de cobre que no genera polvo que comprende partículas sólidas pequeñas de piritiona de cobre dispersas en un liquido dispersante, y en la que, como mínimo, el 99% de la dispersión está libre de partículas de piritiona de cobre suspendidas en el aire.
- 20. Pintura que contiene piritiona de cobre, según la reivindicación 2, en la que dicha dispersión además contiene 50 desde un 0,05% hasta un 30%, en base al peso total de la dispersión, de un agente inhibidor de la generación de polvo seleccionado entre tensioactivos, resinas poliméricas, aglutinantes y combinaciones de los mismos.

5

10

25

45

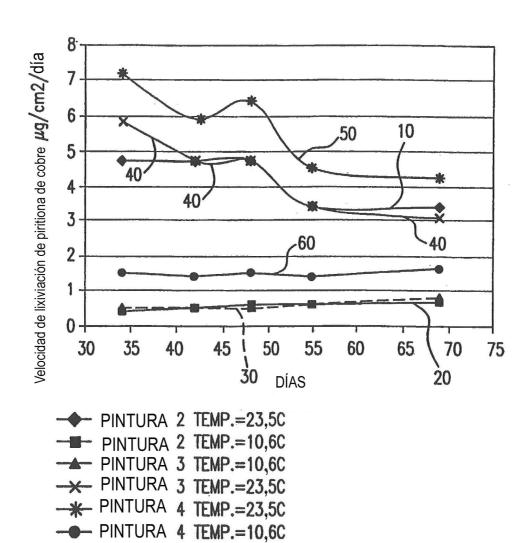


FIG.1