

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 706**

51 Int. Cl.:

C09D 5/14 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C09D 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.01.2007 E 07701355 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2012 EP 1976948**

54 Título: **Pintura antimicrobiana**

30 Prioridad:

09.01.2006 US 328682

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

25.02.2013

73 Titular/es:

**BEYOND TECHNOLOGIES AUSTRALIA PTY LTD
(100.0%)
27 ANGEWIN STREET,
EAST FREMANTLE WA 6158, AU**

72 Inventor/es:

MCCARTHY, BENJAMIN, JAMES

74 Agente/Representante:

PÉREZ BARQUÍN, Eliana

ES 2 396 706 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

Pintura antimicrobiana

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una pintura antimicrobiana. En particular, la presente invención se refiere a una pintura antimicrobiana que comprende una cantidad eficaz de un estabilizador de luz UV.

10 **Antecedentes de la invención**

Las pinturas son normalmente líquidas, que son útiles para la aplicación a un sustrato, tal como madera, metal, vidrio, cerámica, fibra de vidrio, materiales compuestos, cartón, cartón corrugado, papel, materiales textiles, materiales no tejidos, plástico, espuma, cinta o una combinación de los mismos, en una capa fina. Las pinturas se usan normalmente para proteger la superficie del sustrato del daño de los elementos y/o del daño físico. También se usan comúnmente para fines estéticos y de decoración y encuentran un uso comercial muy amplio así como una variedad de usos en el hogar. Las pinturas, sus formulaciones, componentes, aditivos y condiciones de procesamiento se describen generalmente en Kirk-Othmer-Paint; págs. 1049-1069, vol. 17; 1996, por Arthur A. Leman, cuya descripción se incorpora en el presente documento en su totalidad.

Durante muchos años, ha habido una necesidad en la industria de las pinturas de una pintura que pueda prevenir el crecimiento de microbios tales como mohos y bacterias en paredes y otras superficies pintadas. En interiores, los mohos pueden ser un riesgo para la salud así como un problema estético. Además, sería deseable una pintura que tuviese cualidades antibacterianas, especialmente en hospitales, cocinas y salas de procesamiento de carne. Hasta ahora ha sido difícil producir una pintura con actividad antimicrobiana que además tenga baja toxicidad para los seres humanos.

Varias pinturas reivindican tener actividad antibacteriana, antifúngica, antilevaduras y/o antiviral. Sin embargo, muchas de estas pinturas padecen problemas asociados que o bien afectan a su aspecto visual y/o bien crean posibles riesgos toxicológicos para la salud. Por ejemplo, se han usado compuestos de piritiona metálica, tales como piritiona de zinc, en pinturas de látex como compuestos antifúngicos de larga duración con baja toxicidad para seres humanos. Sin embargo, se sabe bien en la industria de fabricación de pinturas que la cantidad eficaz de piritiona de zinc es de aproximadamente el 0,5% v/v, pero más del 0,4% v/v es muy difícil de mezclar en aglutinantes o bases de pintura típicos. Además, la piritiona de zinc es sensible a la luz ultravioleta y en consecuencia tiende a experimentar pérdida de sus propiedades antimicrobianas con la exposición a la luz solar. Además, la piritiona de zinc amarillea tras un periodo de tiempo en presencia de luz solar, lo que afecta al color de la pintura en la que está presente.

Los inventores han desarrollado una pintura antimicrobiana que ha superado o al menos paliado algunos de los problemas asociados con las denominadas pinturas antimicrobianas anteriormente comercializadas.

40 **Sumario de la invención**

Los inventores han descubierto que la inclusión en una pintura de un absorbente de luz UV, que impide o reduce un cambio o un efecto destructivo de la luz UV sobre la piritiona de zinc, facilita la capacidad de la piritiona de zinc para disolverse en una base de pintura, y por tanto pueden obtenerse concentraciones superiores de la piritiona de zinc en la pintura.

El absorbente de luz UV puede ser cualquier absorbente de luz UV que pueda prevenir o reducir un cambio o un efecto destructivo de la luz UV sobre una piritiona metálica, pero es preferiblemente un absorbente de luz UV de benzotriazol o un estabilizador de luz de amina impedida ("*hindered amine light stabiliser*") ("*HALS*"). Cuando el absorbente de luz UV es un HALS, el HALS tiene preferiblemente un peso molecular de más de 500. Más preferiblemente, el HALS, o una sal, derivado o policondensado del mismo, tiene un resto de piperazina y/o un resto de piperidina. Cuando el HALS tiene un resto de piperazina, éste es preferiblemente un resto de piperazinona.

Incluso más preferiblemente, el estabilizador de luz de amina impedida se selecciona de uno o más del grupo que consiste en el producto de policondensación de succinato de dimetilo-1-(2-hidroxi-etil)-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, el producto de condensación de ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinol-alcohol tridecílico, el producto de condensación de ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinol-alcohol tridecílico, poli[[[6-(1,1,3,3-tetrametilbutil)imino-1,3,5-triazin-2,4-diil]-{2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil-imino}]-hexametileno-{2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil-imino}], ácido 2-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2-n-butil-malónico-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), 1,2,3,4-butanotetracarboxilato de tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), 1,2,3,4-butanotetracarboxilato de tetrakis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo) y 1-[2-[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi]etil]-4[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi]-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo/tridecilo, y 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo/tridecilo. Más preferiblemente, el HALS es un derivado de hidroxifenil-benzotriazol, sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo) y/o (1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato de metilo. Incluso más

preferiblemente, el HALS es uno o más de sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinilo) (Cas: 41556-26-7) o (3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)butilpropanodioato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinilo) (número CAS desconocido), y de 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinilisebacato de metilo. (Cas: 82919-37-7). Más preferiblemente, el HALS es sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinilo) (Cas: 41556-26-7) en combinación con 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinilisebacato de metilo.

Preferiblemente el HALS es el 50% de sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinilo) (Cas: 41556-26-7) y el 50% de 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinilisebacato de metilo. Más preferiblemente el HALS es el 80% de sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinilo) (Cas: 41556-26-7) y el 20% de 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinilisebacato de metilo.

La cantidad de HALS usada depende del uso final de la pintura. Preferiblemente, la cantidad de HALS es de entre el 0,5% v/v y el 5% v/v. Más preferiblemente, entre el 1% v/v y el 3,5% v/v. Lo más preferiblemente, la cantidad de HALS es de entre el 1,5% v/v y el 3% v/v.

Preferiblemente, la pintura antimicrobiana comprende además uno o más óxidos metálicos. La cantidad del óxido metálico usado dependerá del tipo del óxido metálico y del uso final de la pintura. Preferiblemente, la cantidad del óxido metálico es menor del 2% v/v. Más preferiblemente, la cantidad del óxido metálico es de entre el 0,5% v/v y el 1,5% v/v. Lo más preferiblemente, la cantidad del óxido metálico es de entre el 0,8% v/v y el 1% v/v. Preferiblemente, más del 90% de las partículas del óxido metálico son menores de 2 μm . Más preferiblemente, más del 95% de las partículas de óxido metálico son menores de 1 μm . Lo más preferiblemente, la cantidad del óxido metálico es de entre el 0,8% p/v y el 1,2% p/v y el 90% de las partículas tienen un tamaño menor de 1 μm .

Preferiblemente, el óxido metálico se selecciona del grupo que comprende óxido de aluminio, dióxido de sílice, óxido férrico del 8% al 18%, óxido de sodio, óxido de circonio, óxido de berilio, óxido de manganeso, óxido de zinc, óxido de titanio u óxido de tantalio. Más preferiblemente, el óxido metálico es un óxido de zinc o un óxido de sodio. Lo más preferiblemente, el óxido metálico es un óxido de zinc.

En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un método de fabricación de una pintura antimicrobiana, que comprende mezclar uno más absorbente(s) de luz UV tal como uno o más HALS, junto con un vehículo líquido adecuado que comprende piritona de zinc.

En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un artículo pintado, pintándose el artículo con una pintura antimicrobiana que comprende uno o más estabilizadores de luz UV, tales como uno o más HALS, y piritona de zinc.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 resume la inhibición del crecimiento de *A. niger* por la pintura de prueba a lo largo de un periodo de 9 días. Cada punto de datos de una línea representa la media (promedio) de dos repeticiones de una prueba. La cantidad de HALS en las respectivas pinturas se muestra en la leyenda a la derecha.

La figura 2 resume la inhibición del crecimiento de *C. albicans* por la pintura de prueba a lo largo de un periodo de 9 días. Cada punto de datos de una línea representa la media (promedio) de dos repeticiones de una prueba. La cantidad y el tipo de biocida que contienen las respectivas pinturas se muestran en la leyenda a la derecha.

La figura 3 resume la inhibición del crecimiento de *S. aureus* por la pintura de prueba a lo largo de un periodo de 7 días. En la figura 3, cada punto de datos de una línea representa la media (promedio) de dos repeticiones de una prueba. La cantidad y el tipo de biocida que contienen las respectivas pinturas se muestran en la leyenda a la derecha.

La figura 4 resume la inhibición del crecimiento de *E. coli* por la pintura de prueba a lo largo de un periodo de 7 días. En la figura 4, cada punto de datos de una línea representa la media (promedio) de dos repeticiones de una prueba. La cantidad y el tipo de biocida que contienen las respectivas pinturas se muestran en la leyenda a la derecha.

Descripción detallada de la invención

Antes de describir la presente invención en detalle, ha de entenderse que esta invención no se limita a métodos mostrados a modo de ejemplo de manera particular y puede, por supuesto, variar. También ha de entenderse que la terminología usada en el presente documento es para el fin de describir realizaciones específicas de la invención sólo, y no pretende ser limitativa, estando limitada solo por las reivindicaciones adjuntas.

La práctica de la presente invención emplea, a menos que se indique lo contrario, técnicas microbiológicas y de química convencionales dentro del conocimiento de la técnica. Tales técnicas las conoce bien el experto, y se explican completamente en la bibliografía. Véanse, por ejemplo, Kirk-Othmer-Paint; págs. 1049-1069, vol. 17; 1996, por Arthur A. Leman; Surface Coatings Textbook: Volume I & II a Surface Coatings Association Australia Publication;

“European Coatings Handbook”, 2000, Ed P. Mischke, M. Groteklaes, & T. Brock, Vincentz Press; “Protective Coatings: Fundamentals of Chemistry and Composition”, 1994, por Clive H Hare.

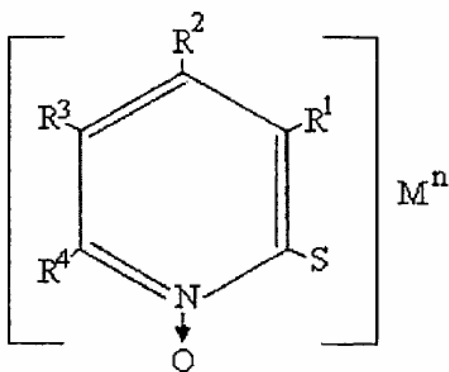
5 Debe indicarse que tal como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares “un (uno),” “una” y “el/la” incluyen la referencia en plural a menos que el contexto dicte claramente lo contrario. Por tanto, por ejemplo, una referencia a “una pintura” incluye una pluralidad de pinturas, y una referencia a “un aditivo” es una referencia a uno o más aditivos, y así sucesivamente. A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen los mismos significados que entiende comúnmente un experto habitual en la técnica a la que pertenece esta invención. Aunque puede usarse cualquier material y método similar o equivalente a los descritos en el presente documento para poner en práctica o someter a prueba la presente invención, se describen ahora los materiales y métodos preferidos.

15 Esta invención se refiere a una pintura antimicrobiana. Tal como se usa en el presente documento, el término “pintura antimicrobiana” se refiere a una pintura que comprende una piritiona metálica y que tiene la capacidad de inhibir o prevenir irreversiblemente el crecimiento de un microorganismo. Un microorganismo puede ser una bacteria, un moho, una levadura o un hongo. Tal inhibición o prevención puede ser a través de una acción microbicida o una inhibición microbiostática.

20 El término “inhibición microbicida” o “inhibición del crecimiento microbiano” tal como se usa en el presente documento se refiere a la capacidad de la pintura antimicrobiana de la presente invención para destruir o dañar irrevocablemente al microorganismo diana. El término “inhibición microbiostática” tal como se usa en el presente documento se refiere a la inhibición del crecimiento del organismo diana sin muerte. Puede aplicarse inhibición “microbicida” o “microbiostática” a una superficie que o bien presenta en ese momento crecimiento microbiano (es decir, tratamiento de una superficie contaminada) o bien a una superficie en riesgo de sustentar o de soportar tal crecimiento (es decir, prevención de la contaminación).

30 El término “pintura” como se usa en el presente documento pretende abarcar una mezcla de resina, pigmento y un vehículo líquido adecuado que es razonablemente fluido y proporciona un recubrimiento delgado y adherente cuando se aplica a un sustrato. Como tal, el término “pintura” pretende abarcar pinturas, lacas, barnices, capas base, recubrimientos transparentes, imprimaciones y similares.

Tal como se usa en el presente documento, el término “piritiona de zinc” significa un compuesto que tiene la fórmula mostrada a continuación como fórmula I:



35 Fórmula I

40 en la que cada uno de R_1 a R_4 representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alcoxilo o un grupo alquilo halogenado; $M = Zn$ y n es una valencia.

La piritiona de zinc normalmente no se mezcla fácilmente o se disuelve homogéneamente en una mezcla de pintura. Sin embargo, según la presente invención, la adición de un absorbente de luz UV a la mezcla de pintura mejora la dispersión de la piritiona de zinc a través de la pintura.

45 Tal como se usa en el presente documento, un “absorbente de luz UV”, tal como un absorbente de luz UV de benzotriazol o un HALS, es un agente que impide o reduce un cambio o un efecto destructivo de un material orgánico, tal como piritiona de zinc, por la luz UV.

50 En una realización, la pintura antimicrobiana de la invención comprende una cantidad eficaz de uno o más HALS. El término “HALS”, o una sal, derivado o policondensado del mismo, tal como se usa en el presente documento, se refiere a compuestos que comprenden un resto de piperazina y/o un resto de piperidina. Cuando el HALS tiene un resto de piperazina, éste es preferiblemente un resto de piperazinona. Se dan a conocer detalles para la preparación

de numerosas aminas impedidas que contienen una unidad de PSP (en las patentes estadounidenses n.^{os}. 4.167.512; 4.190.571; 4.207.228; 4.240.961; 4.246.412; 4.297.497; 4.292.240; 4.297.497; 4.415.684; 4.466.915; 4.480.092; 4.547.538; 4.629.752 y 4.639.478; entre otras, cuyas descripciones se incorporan como referencia a las mismas como si se expusieran completamente en el presente documento.

Los HALS se conocen *per se* bien en la técnica y se han usado ampliamente para proteger homopolímeros o copolímeros de propileno frente a la degradación debida a la irradiación con energía electromagnética en el espectro de la luz visible en presencia de un entorno oxidante. El inventor ha encontrado ahora que los HALS también tienen uso en la prevención frente a o en la reducción de la degradación de piritonas de zinc debida a la irradiación con luz UV.

Se dan a conocer HALS útiles en la presente invención en las memorias descriptivas de patentes tales como la patente estadounidense n.^o 4.929.653 concedida a Kletecka *et al.* y la patente estadounidense n.^o 5.354.795 concedida a Ueno *et al.* ambas de las cuales se incorporan en el presente documento como referencia. Kletecka *et al.* dan a conocer el tratamiento del polipropileno usado en la fabricación de fibras de polipropileno que van a usarse en la fabricación de hilo y material textil a través de la aplicación de un estabilizador de luz de amina impedida. Los estabilizadores se incorporan en el propileno en el transcurso de la extrusión y la operación de hilado implicadas en la formación de las fibras. Se dan a conocer en Kletecka una amplia variedad de HALS que contienen como una porción de su estructura básica una unidad de piperazin-2-ona polisustituida (PSP).

Ueno *et al.* dan a conocer el uso de HALS en combinación con antioxidantes, estabilizadores térmicos, estabilizadores ultravioleta y similares en la formulación de composiciones de resina de polipropileno que tienen buenas características de alteración a la intemperie, tales como útiles en partes de automóviles, tales como parachoques y similares. En Ueno, el estabilizador se caracteriza como un HALS que tiene un peso molecular de 500 o más o que tiene un peso molecular de menos de 500 y que no tiene un enlace N-H. Los ejemplos proporcionados en Ueno *et al.* de HALS que tienen un peso molecular de más de 500 incluyen el producto de policondensación de succinato de dimetil-1-(2-hidroxietil)-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, el producto de condensación de ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinol-alcohol tridecílico, el producto de condensación de ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico-1,2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinol-alcohol tridecílico, poli[[[6-(1,1,3,3-tetrametilbutil)imino-1,3,5-triazin-2,4-diil]-{2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil}imino]]-hexametileno-{2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil}imino], ácido 2-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil)-2-n-butyl-malónico-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), 1,2,3,4-butanotetracarboxilato de tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), 1,2,3,4-butanotetracarboxilato de tetrakis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo) y 1-[2-[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil)propioniloxi]etil]-4[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil)propioniloxi]-2,2,6,6-tetrametilpiperidina. Un estabilizador de luz de amina impedida que tiene un peso molecular de menos de 500 y que no tiene un enlace N-H se identifica como 8-bencil-7,7,9,9-tetrametil-3-octil-1,3,8-triazaspiro[4,5]undecano-2,4-diona.

Por consiguiente, en una realización de la presente invención, la pintura comprende uno o más HALS. Más preferiblemente, el HALS, o una sal, derivado o policondensado del mismo, tiene un resto de piperazina y/o un resto de piperidina. Cuando el HALS tiene un resto de piperazina, éste es preferiblemente un resto de piperazinona.

Una vez que se han identificado los HALS apropiados, entonces se mezclan generalmente en un vehículo apropiado, tal como un disolvente y/o aglutinante, para producir una cantidad eficaz de HALS. El término "cantidad eficaz" es una cantidad de uno o más HALS suficiente para producir una pintura que comprende al menos el 0,4% v/v de piritona de zinc. Preferiblemente, la pintura comprende al menos el 0,5% v/v de piritona de zinc. Más preferiblemente, la pintura comprende más del 0,5% v/v de piritona de zinc. En una realización, la cantidad de estabilizador de luz de amina impedida usada es de entre el 0,5% v/v y el 5% v/v del vehículo adecuado. Más preferiblemente, entre el 1% v/v y el 3,5% v/v del vehículo adecuado. Lo más preferiblemente, la cantidad de estabilizador de luz de amina impedida es de entre el 1,5% v/v y el 3% v/v del vehículo adecuado.

El vehículo para la pintura puede ser acuoso u orgánico. La elección de vehículo dependerá de las condiciones con las que se encontrará la pintura. Por ejemplo, si la pintura se expondrá a condiciones de exteriores, o si el recubrimiento se expondrá a lavados repetidos, entonces puede preferirse un disolvente orgánico, tal como vaselina, o un aglutinante. Los aglutinantes que pueden usarse en una pintura de la invención incluyen uretano y aglutinantes sintéticos, aceite natural y aglutinantes de caseína, y aglutinantes acrílicos y de acetato de vinilo. Los aglutinantes preferidos incluyen derivados de celulosa seleccionados del grupo que consiste en un derivado de alquilo, un derivado de hidroxilo y un derivado de carboxilo. Los aglutinantes más preferidos son etilcelulosa e hidroxipropilmetilcelulosa.

La cantidad de vehículo usada para preparar la pintura depende del método de aplicación deseado. Preferiblemente, el vehículo debe usarse en una cantidad suficiente para hacer que la pintura sea un fluido extensible. La pintura antimicrobiana debe tener una consistencia que es fluida para la aplicación, y la fórmula debe permitir que la pintura antimicrobiana se seque a lo largo de un periodo de tiempo razonable, preferiblemente no más largo que durante la noche. Preferiblemente, la pintura antimicrobiana de la presente invención se aplica en un espesor de entre 2-5 mm; sin embargo, la pintura antimicrobiana puede tener cualquier espesor deseado siempre que la pintura antimicrobiana sea duradera y adhesiva.

Los componentes adicionales preferidos para la pintura variarán dependiendo del tipo de sistema de vehículo usado. Por tanto, se describen por separado a continuación pinturas al agua y pinturas orgánicas.

5 Pinturas al agua

Los aglutinantes solubles en agua que son adecuados para su uso en la presente invención incluyen, pero no se limitan a poli(óxidos de alquileo) solubles en agua y polímeros derivados de celulosa hidroxilados o carboxilados, incluyendo, pero sin limitarse a sales de ácidos celulósicos y derivados de carboxialquilo de celulosa, tales como carboxietilcelulosa, carboximetilcelulosa y carboxihidroxicelulosa. Un polímero derivado de celulosa preferido es hidroxipropilmetilcelulosa, lo más preferiblemente de grado E5, disponible de Dow.Chemical Co. Un poli(óxido de alquileo) preferido es Polyox™ grado N-80, que está disponible de Union Carbide. Polietilenglicoles solubles en agua, tales como la variedad CARBOWAX™, disponible de Dow Chemical Co. y Union Carbide, también son adecuados como aglutinantes solubles en agua para su uso en la presente invención.

Una pintura antimicrobiana al agua de la invención contiene preferiblemente un humectante con el fin de extraer agua y vapor de agua hacia la pintura y estabilizar el contenido en agua de la pintura. Los humectantes adecuados para un recubrimiento al agua incluyen, pero no se limitan necesariamente a, glicoles solubles en agua, tales como glicerol, polietilenglicol y tripropilenglicol. Un humectante preferido para pinturas al agua es glicerol.

Preferiblemente, una pintura antimicrobiana al agua de la invención contiene un plastificante para facilitar el tratamiento y para aumentar la flexibilidad y dureza del producto final. Se cree que los plastificantes "solvatan" las moléculas de polímero en la pintura. Los plastificantes adecuados para pinturas al agua también pueden servir como humectantes, e incluyen pero no se limitan necesariamente a, glicerol y polioles, tales como polietilenglicol y sus derivados. Un plastificante soluble en agua preferido es glicerol.

Pinturas orgánicas

Los aglutinantes adecuados que son solubles en disolventes orgánicos incluyen, pero no se limitan a, polímeros derivados de celulosa, incluyendo pero sin limitarse necesariamente a, alquilcelulosas, éteres de celulosa, ésteres de celulosa, tales como acetato de celulosa y butirato de celulosa. Un aglutinante preferido para su uso en disolventes orgánicos es etilcelulosa. Los polietilenglicoles que son solubles en un disolvente orgánico también pueden usarse como aglutinantes en pinturas orgánicas.

El sistema de disolvente orgánico debe tener una velocidad de secado controlable para evitar contracciones o grietas. Una pintura orgánica debe comprender preferiblemente entre el 2-20% en peso de humectante, preferiblemente entre el 5-15% en peso de humectante. Los humectantes adecuados incluyen polialquilenglicoles orgánicamente solubles. Un humectante preferido para una pintura orgánica es propilenglicol.

Los plastificantes adecuados para pinturas orgánicas incluyen, pero no se limitan necesariamente a, líquidos orgánicos no volátiles y sólidos de bajo punto de fusión, tales como ésteres de ftalato, adipato y sebacato, fosfato de tricresilo, aceite de ricino y similares. Un plastificante preferido es propilenglicol, que también sirve como humectante.

45 Componentes útiles en cualquier sistema de disolvente

Algunos de los componentes de la pintura pueden usarse en o bien una pintura al agua o bien una pintura orgánica. Por ejemplo, puede añadirse una carga para extender la pintura antimicrobiana y para proporcionar una estructura inherente a la pintura para reducir la contracción y el descascarillado, y para dejar un recubrimiento continuo después de que se evapore la humedad. Las cargas adecuadas para su uso con cualquiera sistema de disolvente incluyen, pero no se limitan necesariamente a, carbonato de calcio, sulfatos de bario, silicatos, esferas de vidrio, microesferas huecas, harina de sílice, arcillas, talco, ceniza volcánica, ceniza volante, escorias, titanía (dióxido de titanio) y similares. Una carga preferida es carbonato de calcio.

Pueden añadirse un pigmento u opacificante para opacificar o añadir color a la pintura. Los pigmentos/opacificantes adecuados para su uso con cualquiera de estos sistemas de disolvente incluyen, pero no se limitan necesariamente a, carbonato de calcio, óxido de titanio, negro de humo, óxido de cromo y óxido de hierro. Los opacificantes preferidos son carbonato cálcico, que también actúa como carga, y óxido de titanio, que también actúa como agente blanqueante. El pigmento/opacificante puede ser 5-10 partes en peso de la pintura.

Pueden usarse también tensioactivos iónicos y/o no iónicos del tipo agente humectante, detergente o emulsionante para reducir la tensión superficial y para aumentar la eficacia de la pintura en la humectación de sus componentes durante la combinación. Los tensioactivos y detergentes adecuados para su uso con cualquiera de estos sistemas de disolvente incluyen, pero no se limitan necesariamente a, alquil y arilsulfonatos de sodio (aniónico), alquilfenol éteres de polietilenglicol (no iónico) y diversos agentes catiónicos. Los tensioactivos preferidos son Dupanol ME, disponible de Dupont, Tergitol™ y Tergitol 15S70, ambos disponibles de Union Carbide, o Triton X-100, disponible

de Rohm & Haas.

También puede añadirse un agente antiespumante o desespumante a una pintura antimicrobiana de la invención. Los agentes antiespumantes adecuados para el uso con cualquiera de estos sistemas de disolvente incluyen, pero no se limitan necesariamente a, aceites sulfonados, fosfatos orgánicos, fluidos de silicona, dimetilpolisiloxanos y similares. Los agentes antiespumantes preferidos son agente antiespumante DB-31, SG-10, 1510US, compuesto 544, DB110A de Dow Corning, y agentes antiespumantes similares, todos los cuales están disponibles comercialmente de Dow Corning. El agente antiespumante más preferido es SG-10, disponible de Dow Corning.

En la industria de pinturas, se adopta una considerable flexibilidad para modificar pinturas o recubrimientos de variadas texturas, colores y de aspecto lustroso o mate. Tal práctica puede aplicarse a estas recetas básicas sin alterar su rendimiento antimicrobiano y su duración. Preferiblemente, las recetas no van más allá de las razones de estabilizador de luz UV con respecto a aglutinante y de las razones de pigmento con respecto a aglutinante expresadas dentro de los intervalos proporcionados en el presente documento. Estos intervalos proporcionan flexibilidad en la práctica técnicas de de pintura, textura, color y aplicación preferidas .

Existe alguna preocupación de que las pinturas al agua puedan ser menos duraderas que las pinturas orgánicas a largo plazo debido a repetidos lavados, limpiezas, etc. Una manera de prolongar la vida de sustancialmente cualquier pintura al agua es proporcionar una película protectora separada que comprende uno de los aglutinantes insolubles en agua, u orgánicamente solubles conocidos en la técnica sobre la parte superior de la pintura antimicrobiana descrita en el presente documento. Esta película protectora también puede comprender una piritiona metálica y un absorbente de luz UV y puede por tanto ser antimicrobiana.

En una realización preferida, la película protectora comprende entre aproximadamente el 5-15% en peso de un polímero derivado de celulosa insoluble en agua disuelto en entre aproximadamente el 85-95% en peso de un disolvente orgánico apropiado, preferiblemente un disolvente orgánico volátil. La película protectora preferiblemente debe pulverizarse o depositarse de otra forma en una vaporización fina sobre la pintura al agua para proporcionar adecuada cobertura y protección de la pintura.

A lo largo de toda la memoria descriptiva, a menos que el contexto requiera lo contrario, la palabra "comprenden" o variaciones tales como "comprende" o "que comprende", se entenderá que implica la inclusión de un número entero o grupo de números enteros establecidos pero no la exclusión de cualquier otro número entero o grupo de números enteros.

La invención se describirá ahora adicionalmente a modo de referencia sólo a los siguientes ejemplos no limitativos. Debe entenderse, sin embargo, que los ejemplos que siguen son sólo ilustrativos y no deben tomarse de ningún modo como una restricción de la generalidad de la invención descrita anteriormente. En particular, aunque la invención se describe en detalle en relación al uso de un HALS específico, se entenderá claramente que los descubrimientos en el presente documento no se limitan a este compuesto de HALS.

40 EJEMPLO 1 FABRICACIÓN DE PINTURA QUE CONTIENE HALS

Se preparó una pintura antimicrobiana que contenía HALS mediante combinación de sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinilo) y (1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)sebacato de metilo a una razón de 1:4 para proporcionar una concentración de HALS total del 1,5% v/v o el 3% v/v a una pintura al agua convencional que comprende piritiona de zinc a una concentración del 0,2-3,0%. Se mezcló el HALS en la pintura usando un agitador de pintura.

50 EJEMPLO 2 PROPIEDADES ANTIMICROBIANAS DE UNA PINTURA ANTIMICROBIANA QUE CONTIENE HALS

Se compararon las propiedades antimicrobianas de las pinturas del ejemplo 1, que contenían el 1,5% v/v o el 3% v/v de HALS y piritiona de zinc en aproximadamente una razón de 50:50, con una pintura al agua convencional a la que se le añadió el 0,2% v/v de Acticide. El Acticide es un conservante usado en pintura, sin embargo la regulación gubernamental establece que no se permite Acticide en pinturas a una concentración superior al 0,2% v/v. Se sabe que el 0,2% v/v de Acticide tiene una actividad antifúngica de relativamente corta duración.

Se sometió a prueba cada pintura frente a un moho (*Aspergillus niger*), una levadura (*Candida albicans*), una bacteria Gram-positiva (*Staphylococcus aureus*) y una bacteria Gram-negativa (*Escherichia coli*).

Se eligió *Aspergillus niger* ya que es un moho típico de los hogares, que también puede ser alergénico. Se incluyó *Candida albicans* (candidiasis) como representante de una levadura que provoca enfermedad. *S. aureus* y *E.coli* son especies bacterianas que son médica e higiénicamente importantes, sin embargo, muchos biocidas conocidos que son activos frente a una de estas superfamilias a menudo no son tan activos frente a la otra superfamilia.

El método elegido para someter a prueba la eficacia de la pintura antimicrobiana se desarrolló en el Departamento de Microbiología, Universidad de Sydney, NGS Australia, por analogía a otras pruebas de difusión de disco

convencionales. El método implica la suposición de que los agentes antimicrobianos en estas pinturas ejercerán sus efectos difundiendo o lixiviando lentamente fuera de la pintura y en contacto con un microorganismo objeto. La mayoría de los aditivos de las pinturas antimicrobianas funcionan de este modo.

5 Se prepararon cultivos de *A. niger* mediante sembrado con hisopos una dilución de 1 en 10 de una suspensión de esporas (en agua) sobre una placa de agar dextrosa Sabouraud (SD) que comprende peptona 10 g/l, glucosa 40 g/l y agar 15 g/l. Las esporas usadas se habían producido también en medio de agar SD, desde el que se rascaron y se transfirieron a agua destilada estéril para preparar la suspensión.

10 Se prepararon cultivos de *C. albicans* sembrando con hisopos un cultivo de aproximadamente 40 horas (producido en caldo de levaduras [YB] a 37°C) sobre una placa de agar YB. El caldo de levaduras comprende D-glucosa 20 g/l, triptona 2 g/l y extracto de levaduras 5 g/l.

15 Se prepararon cultivos de *S. aureus* sembrando con hisopos un cultivo durante la noche (producido en un medio de Luria Bertani [LB] a 37°C) sobre una placa de agar LB. El medio LB es 10 g de triptona, 5 g de extracto de levaduras y NaCl 10 g/l. El agar LB es LB que contiene 15 g de agar por litro.

20 Se prepararon cultivos de *E. coli* sembrando con hisopos un cultivo durante la noche (producido en medio LB a 37°C) sobre una placa de agar LB.

25 Para someter a prueba el efecto antimicrobiano de las pinturas de la invención en comparación con el de la pintura que contiene Acticide, se cubrieron discos de filtro inertes (Millipore) con cada una de las pinturas y se dejaron secar a 56°C durante al menos media hora. Entonces se colocó cada disco pintado boca abajo sobre los medios de agar nutriente solidificados (gelificados) que previamente se habían recubierto con un cultivo de uno de los microorganismos de prueba.

30 Se incubaron todas las pruebas de eficacia de la pintura antimicrobiana a 37°C. Estas pruebas simulaban 10 años de exposición a la luz UV según la norma G155 de la Sociedad Americana de Pruebas y Materiales ("American Society of Testing and Materials", ASTM) disponible en www.astm.com.

35 Se observaron los resultados de las pinturas de la invención y de la pintura que contenía Acticide en placas de prueba con cultivos de *A. niger* o *C. albicans* tras cuatro días de incubación (datos no mostrados) y placas con cultivos de *E. coli* o *S. aureus* tras dos días de incubación (datos no mostrados). Antes de registrar los resultados mediante fotografía, y después de eso durante la incubación continua, se midieron las zonas de inhibición del crecimiento alrededor de los discos pintados. Continuaron las mediciones durante un periodo de hasta 9 días y se muestran gráficamente en las figuras 1, 2, 3 y 4.

40 Puede observarse en la figura 1 que se inhibió *A. niger* por la pintura que contenía o bien el 1,5% v/v de HALS y piritona de zinc o bien el 3% v/v de HALS y piritona de zinc. Tras 48 h de incubación, el 3% v/v de HALS y la piritona de zinc mostraron un efecto antimicrobiano ligeramente mayor que la que contenía el 1,5% v/v de HALS y piritona de zinc, pero no dos veces el efecto. La pintura de control que contenía el 0,2% de Acticide no produjo zona de inhibición del crecimiento para *A. niger*. El género *Aspergillus* incluye algunos mohos domésticos típicos e incluye algunas especies toxigénicas, de modo que este organismo se considera un modelo adecuado para pruebas de pinturas antimicrobianas. Los resultados con *A. niger* confirman las expectativas de que el 1,5% v/v de HALS y piritona de zinc serán suficientes para lograr una inhibición sostenible y activa del crecimiento fúngico mediante la pintura. La zona de inhibición del crecimiento del moho alrededor del disco con el 3% v/v de HALS y piritona de zinc era más grande que aquella alrededor del disco con el 1,5% de HALS y piritona de zinc, pero no dos veces más grande. Por tanto la pintura que contenía el 1,5% v/v de HALS y piritona de zinc puede controlar mohos.

50 Tal como se muestra en la figura 2, tanto la pintura con el 1,5% v/v de HALS como la pintura con el 3% v/v de HALS y piritona de zinc mostraron una inhibición similar de *C. albicans*. La pintura de control que contenía el 0,2% v/v de Acticide mostró menos inhibición del crecimiento que cualquiera de las pinturas que contenían HALS. Los resultados con *C. albicans* muestran que el 1,5% v/v y el 3% v/v de HALS y piritona de zinc tienen mejor actividad antimicrobiana sobre levaduras en comparación con el 0,2% v/v de Acticide, el límite superior para Acticide permitido por las autoridades reguladoras.

60 Tal como se muestra en las figuras 3 y 4, el crecimiento de cada uno de *S. aureus* y *E. coli* se inhibió por una pintura de la invención. Se encontró que la pintura que contenía el 3% v/v de HALS y piritona de zinc producía un área de inhibición del crecimiento ligeramente más grande de tanto *S. aureus* como *E. coli* que la de la pintura con el 1,5% v/v de HALS y piritona de zinc, pero no dos veces más grande. La pintura de control que contenía el 0,2% v/v de Acticide no tuvo efecto sobre estas bacterias. El uso de HALS y piritona de zinc en pintura es eficaz para controlar el crecimiento de *S. aureus* y *E. coli*. Además, las pinturas que contienen el 0,2% de Acticide no pueden controlar estas especies de bacterias.

65 Las pinturas de la invención pueden ser útiles sobre superficies de hospitales, cocinas y otras zonas en las que la higiene es un problema.

Los datos muestran que la aplicación de una pintura de la invención prevendrá el crecimiento adicional de microbios ya presentes en una superficie. No se observó crecimiento de microorganismos bajo o sobre cualquiera de los discos pintados, incluso aunque se habían aplicado esporas o células en los mismos. Debido a que se usaron

5 cultivos de microorganismos, las pruebas imitan la situación de la vida real de los crecimientos ya presentes sobre superficies. Cuando se prepara una superficie para pintarla, es difícil eliminar por limpiado todas las esporas mediante fregado físico o mediante el uso de lejía o jabón y agua. A simple vista, el moho puede haber desaparecido pero a nivel microscópico todavía pueden ser abundantes esporas vivas.

- 10 Pintar sobre la superficie en esta etapa puede sólo ocultar el problema temporalmente. El curado de viejas infestaciones que están bajo la superficie de la pintura fresca necesita ir de la mano de la prevención de la aparición de nuevas infestaciones. Tal como se muestra en las pruebas, el reabastecimiento activo de piritiona de zinc de la superficie desde debajo de la superficie de la pintura proporciona una protección continua frente a colonizaciones microbianas adicionales.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Pintura antimicrobiana que comprende entre el 0,5% v/v y el 5% v/v de uno o más estabilizadores de luz UV, o una sal, derivado o policondensado de los mismos y al menos el 0,4% v/v de piritiona de zinc.
2. Pintura antimicrobiana según la reivindicación 1, en la que el absorbente de luz UV es un estabilizador de luz de amina impedida (HALS), o una sal, derivado o policondensado del mismo.
- 10 3. Pintura antimicrobiana según la reivindicación 2, en la que el HALS, o una sal, derivado o policondensado del mismo, tiene un resto de piperazina y/o un resto de piperidina.
- 15 4. Pintura antimicrobiana según la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en la que el HALS es uno o más de sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinilo), (3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)butilpropanodioato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinilo) y 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinilsebacato de metilo, o una sal o derivado o policondensado de los mismos.
- 20 5. Pintura antimicrobiana según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en la que el HALS es sebacato de bis(1,2,2,6,8-pentametil-4-piperidinilo) en combinación con 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinilsebacato de metilo, o una sal, derivado o policondensado de los mismos.
- 25 6. Pintura antimicrobiana según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el estabilizador de luz UV está a entre el 1% v/v y el 3,5% v/v.
7. Pintura antimicrobiana según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el estabilizador de luz UV está a entre el 1,5% v/v y el 3% v/v.
- 30 8. Pintura antimicrobiana según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la piritiona de zinc es al menos el 0,5% v/v.
- 35 9. Pintura antimicrobiana según la reivindicación 5, en la que dicho HALS tiene una concentración total del 1,5% v/v o el 3% v/v y en la que la razón de HALS con respecto a piritiona de zinc es de 1:1.
- 40 10. Pintura antimicrobiana según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende adicionalmente uno o más óxido(s) metálico(s).
- 45 11. Pintura antimicrobiana según la reivindicación 5, que comprende sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinilo) y 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinilsebacato de metilo en una razón de 1:4 y piritiona de zinc a una concentración de desde el 0,2 hasta el 3,0% v/v y en la que dicho HALS tiene una concentración total del 1,5% v/v o el 3% v/v.
12. Artículo que se pinta con pintura antimicrobiana según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
13. Método de fabricación de una pintura antimicrobiana, que comprende la etapa de mezclar entre el 0,5% v/v y el 5% v/v de uno o más estabilizadores de luz UV, o una sal, derivado o policondensado de los mismos y al menos el 0,4% v/v de piritiona de zinc, con un vehículo líquido adecuado.

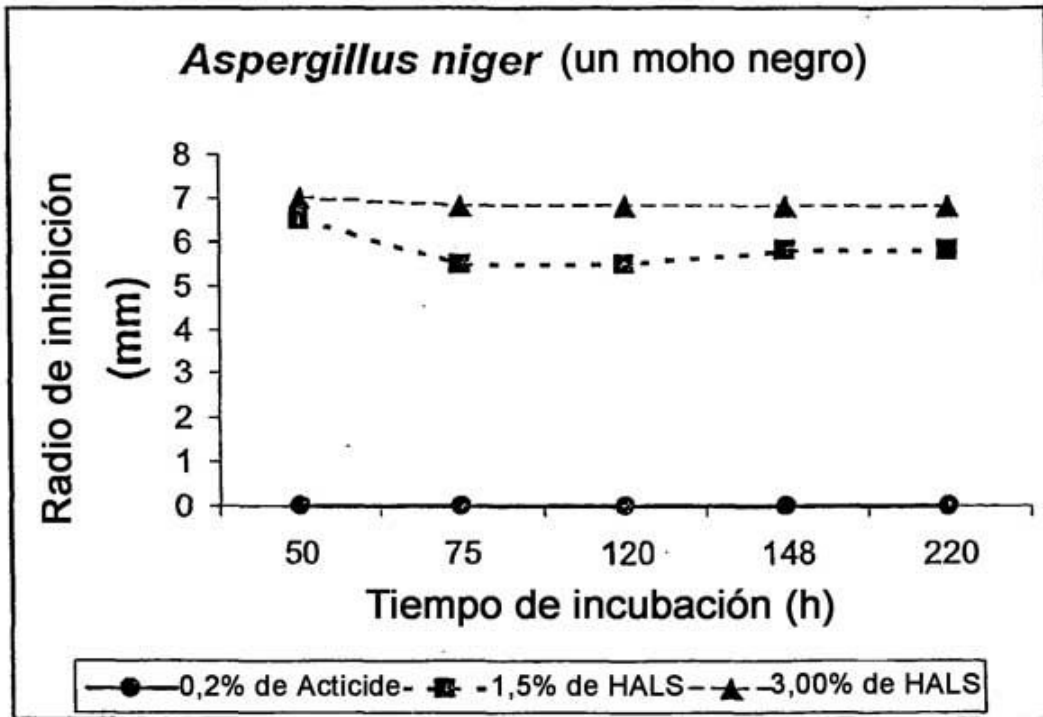


FIGURA 1

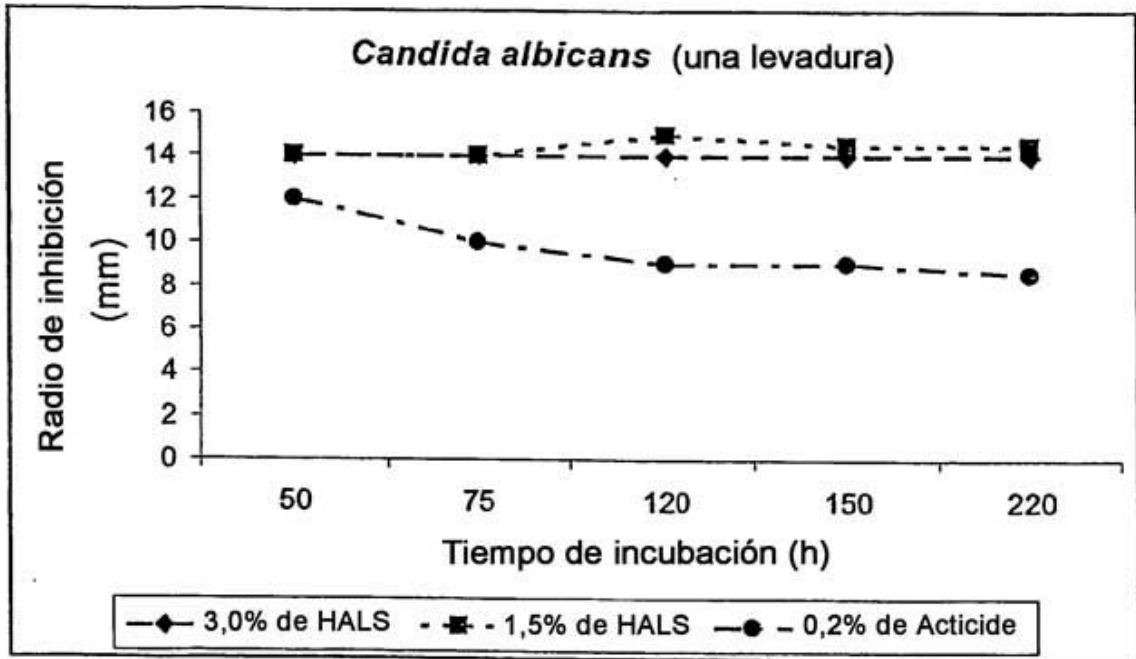


FIGURA 2

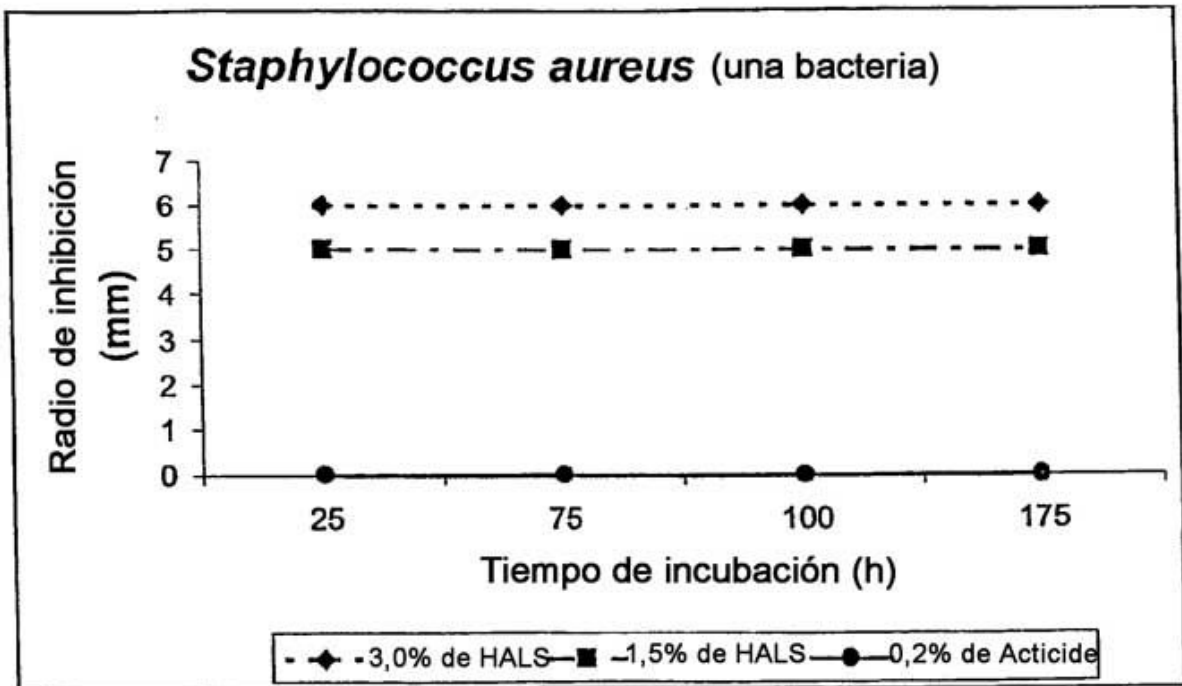


FIGURA 3

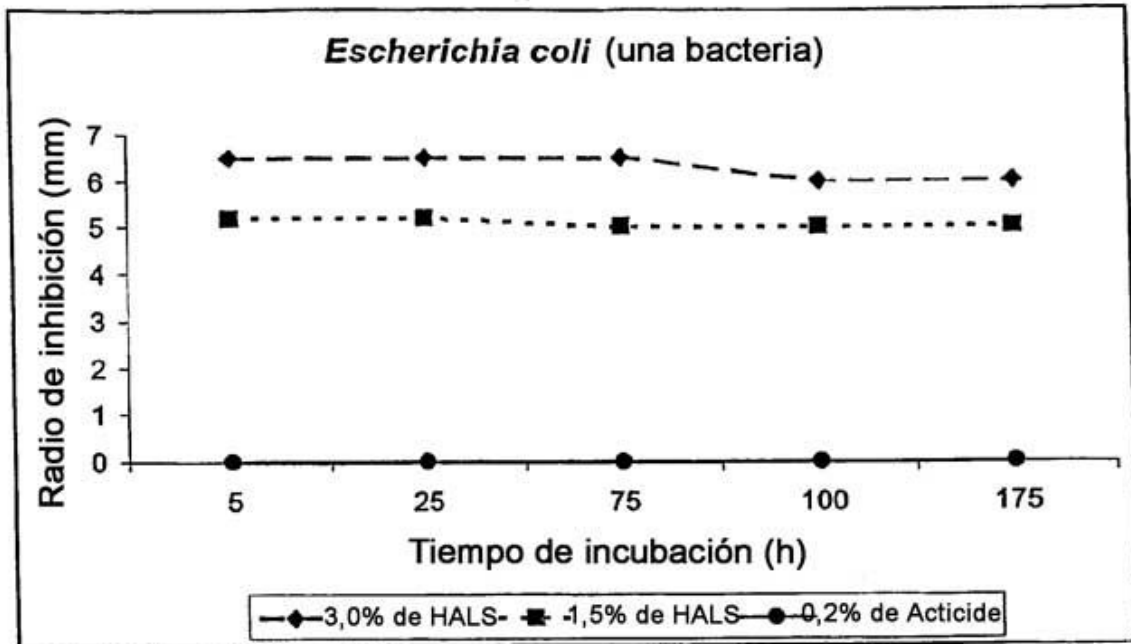


FIGURA 4