

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 418 155**

51 Int. Cl.:

C07D 275/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.04.2007 E 07794378 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2013 EP 2035398**

54 Título: **1,2-Bencisotiazolin-3-Ona inmovilizada**

30 Prioridad:

25.05.2006 US 440965

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

12.08.2013

73 Titular/es:

**TROY CHEMICAL CORPORATION , INC. (100.0%)
SUITE 415 200 WEST NINTH STREET PLAZA
WILMINGTON DE 19801, US**

72 Inventor/es:

LINDNER, WOLFGANG

74 Agente/Representante:

FÀBREGA SABATÉ, Xavier

ES 2 418 155 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

1,2-Bencisotiazolin-3-ona inmovilizada.

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

5 La presente invención proporciona nuevos complejos antimicrobianos inmovilizados de 1,2-bencisotiazolin-3-ona/óxido de zinc útiles como conservantes debido a su resistencia a la lixiviación desde el sustrato al que están unidos. Esta invención también proporciona sustratos que tienen protección antimicrobiana incluyendo aquellos que requieren altas temperaturas en su procesamiento, tales como, pero no limitado a, recubrimientos en polvo, materiales compuestos de madera y plásticos, tales como cloruro de polivinilo (PVC), polietileno de baja densidad (LDPE), espuma de polietileno de baja densidad, plastisoles, y poliuretano.

Descripción de la técnica relacionada

15 Muchos de los materiales que entran en contacto con la humedad son propensos a ataques destructivos por una variedad de microorganismos incluyendo hongos, levaduras, algas y bacterias. Por consiguiente, hay una gran necesidad de un medio eficaz y económico para proteger dichos materiales de tales ataques destructivos para períodos prolongados de tiempo. Materiales comerciales que por lo general requieren tal protección incluyen, por ejemplo, plásticos, madera, productos de madera, compuestos de madera, materiales compuestos de plástico-madera, plásticos moldeados, materiales de construcción, papel, juguetes, recubrimientos, materiales a base de proteínas, composiciones basadas en almidón, tintas, emulsiones, resinas, estuco, hormigón, piedra, adhesivos para madera, calafateo, selladores, cuero, acabados en cuero, envolturas de jabón, materiales de envasado, acabados para hilatura, telas, cuerdas, soportes de alfombras, aislamiento eléctrico, dispositivos médicos, y similares.

20 Además de la protección de materiales comerciales de tales ataques destructivos, también es deseable inhibir el crecimiento de microorganismos en la superficie de los materiales comerciales para mantener las condiciones higiénicas en, por ejemplo, hospitales, guarderías, instituciones de cuidado de ancianos, instalaciones de procesamiento de alimentos, aviones, trenes, autobuses y similares.

25 Ningún compuesto antimicrobiano proporciona protección contra todos los microorganismos o es adecuado para todas las aplicaciones. Además de las limitaciones relativas a la eficacia, otras limitaciones incluyen la estabilidad del compuesto, propiedades físicas, las características toxicológicas, las consideraciones reglamentarias, consideraciones económicas y las preocupaciones ambientales. Los antimicrobianos que son adecuados en muchas aplicaciones pueden no ser adecuados en otras aplicaciones. No es, por lo tanto, una necesidad de desarrollar nuevas composiciones antimicrobianas que proporcionarán protección en una variedad de aplicaciones y bajo una variedad de condiciones para proteger los materiales comerciales de los ataques de microorganismos destructivos e inhibir el crecimiento de microorganismos en la superficie de los materiales comerciales.

30 Un antimicrobiano utilizado ampliamente es el 1,2-bencisotiazolin-3-ona (BIT). BIT y sus sales de metales alcalinos solubles en agua, son a menudo los biocidas de elección cuando se necesita un bactericida industrial para evitar el deterioro microbiano de los sistemas técnicos a base de agua, como lodos minerales, emulsiones de polímeros, tintas, pinturas, estucos, adhesivos y similares. (Véase, por ejemplo, W. Paulus "Dictionary of Microbiocides for the Protection of Materials", pág. 664 a 666 (2005), Springer, Dordrecht.)

35 BIT y sus sales se utilizan principalmente en los sistemas líquidos, tales como en la industria de recubrimientos (pinturas, barnices, etcétera). BIT y sus sales se utilizan casi exclusivamente como conservantes "en bidón" para proteger una pintura líquida, mientras que la pintura está en el recipiente antes y durante la aplicación. BIT no se utiliza para proteger el recubrimiento del crecimiento microbiano después de que se ha aplicado al sustrato ya que el BIT se lixivia con facilidad fuera de la película de recubrimiento seca.

40 La patente de Estados Unidos nº 3.065.123 divulga la adición de 1,2-bencisotiazolin-3-ona a un medio acuoso para proteger los medios acuosos de la infección por microorganismos. La patente de Estados Unidos nº 4.150.026 divulga complejos de sal metálica de 3-isotiazolonas, que presentan propiedades bactericidas, fungicidas y alguicidas. La patente de Estados Unidos nº 4.188.376 describe composiciones biocidas adecuadas para aplicaciones de contacto indirecto con alimentos y en la conservación del producto envasado de pinturas a base de agua que comprenden una solución de una sal de metal alcalino de 1,2-bencisotiazolin-3-ona en un disolvente de alcohol, glicol, o agua. La patente de Estados Unidos nº 4.871.754 describe el uso de formulaciones acuosas de la sal de litio de 1,2-bencisotiazolin-3-ona a

45 Los compuestos antimicrobianos que son eficaces como conservantes de película, tales como Polyphase[®], una composición de butil carbamato de 3-yodo-2-propinilo, permanecen en el recubrimiento seco y de ese modo continúan protegiendo el recubrimiento del crecimiento microbiano. Polyphase[®] es principalmente eficaz contra los hongos y el moho. En consecuencia, hay una necesidad de un conservante antibacteriano de película que tiene el perfil toxicológico de BIT que no perderá su eficacia con el tiempo debido a la evaporación o lixiviación. (Véase W.

Lindner en "Chemisch-Physikalisches Verhalten von Konservierungsmittel in Beschichtungsstoffen" (1998) Expert Verlag, tomo 509, W. Lindner en el "Directory of Microbicides for the Protection of Materials" (2005), W. Paulus (editor) Springer).

Resumen de la invención

5 La presente invención proporciona nuevos complejos antimicrobianos inmovilizados de 1,2-bencisotiazolin-3-ona/óxido de zinc (BIT/ZnO) útiles como agentes antimicrobianos que son resistentes a la lixiviación desde el sustrato al que están unidos. La presente invención también se dirige a procedimientos para la preparación de complejos BIT/ZnO, a los complejos BIT/ZnO preparados por los procedimientos novedosos, a procedimientos para el uso de complejos BIT/ZnO para inhibir el crecimiento microbiano o de reducir el nivel de bacterias en la superficie de los un sustrato, y a los sustratos protegidos del ataque microbiano al ser tratados con los complejos BIT/ZnO. La presente invención se refiere además a composiciones que comprenden 1,2-bencisotiazolin-3-ona, que se ha inmovilizado con óxido de zinc.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un gráfico que muestra el espectro infrarrojo de 1,2-bencisotiazolin-3-ona (BIT).

15 La Figura 2 es un gráfico que muestra el espectro infrarrojo de óxido de zinc (ZnO).

La Figura 3 es un gráfico que muestra el espectro infrarrojo de un complejo BIT/ZnO.

La Figura 4 es un gráfico que muestra el espectro infrarrojo de una sal BIT/Li.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

20 Los solicitantes han descubierto que el agente antimicrobiano 1,2-bencisotiazolin-3-ona (BIT) se puede inmovilizar mediante la mezcla del agente antimicrobiano con una cantidad eficaz de inmovilización de óxido de zinc (ZnO). Si bien no se desea estar ligado por la teoría, los solicitantes creen que el agente antimicrobiano y el agente de inmovilización están sujetos a una interacción atractiva, que ayuda a inmovilizar el agente antimicrobiano de los efectos normalmente deletéreos de lixiviación de los sustratos a los que se aplican. BIT y óxido de zinc pueden formar un complejo de ácido y base, y óxido de zinc adicional puede depositarse alrededor del complejo BIT/ZnO ya que ratios más altas de ZnO a BIT resultan en una mayor tendencia del complejo BIT/ZnO para ser inmovilizado. Esta inmovilización retarda o impide la lixiviación del agente antimicrobiano y resulta en una mayor retención de la protección antimicrobiana en el sustrato final que es el caso cuando el agente de inmovilización no está presente. La combinación del agente antimicrobiano y el agente de inmovilización funciona de una manera inesperada para mejorar la inmovilización del agente antimicrobiano sobre un sustrato.

30 Como se indica en las Figuras 1 a 4, la estructura del complejo BIT/ZnO inmovilizado ha sido analizado por el espectro infrarrojo. La Figura 1 es un gráfico que muestra el espectro infrarrojo de BIT con una banda de carbonilo a 1645 cm^{-1} . La Figura 2 es un gráfico que muestra el espectro infrarrojo de ZnO. La Figura 3 es un gráfico que muestra el espectro infrarrojo de un complejo BIT/ZnO. La Figura 4 es un gráfico que muestra el espectro infrarrojo de una sal BIT/Li. El espectro infrarrojo en la Figura 3 muestra claramente que el complejo BIT/ZnO no es una mezcla física de BIT y ZnO debido a que la banda de carbonilo de BIT a 1645 cm^{-1} (Figura 1) falta. El complejo BIT/ZnO inmovilizado no es una sal alcalina, lo cual es evidente por la comparación con el espectro infrarrojo de una sal BIT/Li (Figura 4). Se esperaría que el espectro infrarrojo del complejo BIT/ZnO inmovilizado y de la sal BIT/Li fuesen muy similares ya que el mismo anión orgánico está involucrado. Pero el espectro infrarrojo del complejo BIT/ZnO inmovilizado y de la sal BIT/Li son diferentes, especialmente en la región "huella dactilar" de 700 cm^{-1} a 1400 cm^{-1} , que representa las resonancias combinadas de la molécula de BIT. En la sal BIT/Li, las bandas del complejo BIT/ZnO a 910 , 899 y 797 cm^{-1} están desaparecidas, mientras que en el complejo BIT/ZnO las bandas de la sal BIT/Li a 1055 cm^{-1} y 880 cm^{-1} faltan. El espectro infrarrojo de ZnO (Figura 2) es nulo en el rango infrarrojo, las bandas presentes son de la humedad (aproximadamente 3300 cm^{-1}) o impurezas orgánicas debido a la alta concentración. La combinación de los espectros infrarrojos en las Figuras 1 a 4, junto con el análisis de HPLC en BIT extraíble por metanol y de BIT total después de la hidrólisis (Ejemplos 2 a 7) sugieren que BIT debe formar un complejo sobre el ZnO.

BIT puede inmovilizarse sobre superficies de ZnO por precipitación de sales de BIT solubles en agua, especialmente sales de metales alcalinos, sobre ZnO. Ejemplos no limitativos de sales de zinc solubles en agua de BIT incluyen las formadas con cloruro de cinc, bromuro de cinc, acetato de cinc, formiato de cinc, y nitrato de zinc. El procedimiento para preparar los complejos BIT/ZnO inmovilizados puede variar ampliamente. Una sal de BIT soluble en agua se puede precipitar sobre la superficie de un óxido de zinc preformado por neutralización de la solución. Por ejemplo, una solución acuosa de sal de BIT y potasio se puede mezclar con ZnO y ZnCl_2 y precipitar el BIT después sobre ZnO mediante la neutralización de la mezcla. Alternativamente, BIT y ZnO se pueden mezclar directamente para

formar el complejo BIT/ZnO. Óxido de zinc adicional puede precipitarse sobre los complejos BIT/ZnO preformados. Al elegir las condiciones de precipitación, las propiedades del compuesto antimicrobiano pueden variarse. Los complejos BIT/ZnO se pueden preparar como materiales sólidos o como concentrados para dispersión utilizando tecnologías de dispersión convencionales. La ratio de peso a peso de BIT a ZnO en el complejo se puede ajustar para adaptarse a la aplicación particular del producto final. El tamaño de partícula del complejo BIT/ZnO y la viscosidad del complejo BIT/ZnO en el concentrado de dispersión también se puede ajustar para adaptarse a la aplicación particular del producto final. Ratios mayores de peso a peso de ZnO a BIT resultan en una mayor tendencia del complejo BIT/ZnO a ser inmovilizado. El tamaño de partícula del complejo BIT/ZnO se puede ajustar mediante molienda y puede variar desde la escala nanométrica (aproximadamente 10 nm) a varios cientos de micras. En general, el complejo BIT/ZnO inmovilizado se precipita en un tamaño de partícula, que es suficientemente pequeño para ser utilizado directamente en un material de recubrimiento. La viscosidad del concentrado para dispersión de complejo BIT/ZnO se puede ajustar mediante la adición de un agente de ajuste de viscosidad. Los medios de reacción preferidos son agua, alcoholes inferiores tales como metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, n-butanol, sec-butanol, terc-butanol, y mezclas de los mismos. El complejo BIT/ZnO inmovilizado se puede aislar mediante las técnicas habituales, tales como filtración o secado por pulverización. El complejo BIT/ZnO inmovilizado se puede combinar con agentes antimicrobianos y conservantes fungicidas de película adicionales tales como carbendazima (metilbenzimidazol-2-ilcarbamato), carbamato de 3-yodo-2-propinilo butil, piritionato de zinc, triclosán (5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)fenol), 2-n-octilisotiazolin-3-ona, 4,5-dicloro-2-n-octilisotiazolin-3-ona, clorotalonil (2,4,5,6, tetrachloroisoftalonitrilo), bethoxazin (3-benzo [b]tien-2-il-5,6-dihidro-1,4,2-oxatiazina 4-óxido), ziram (bis(dimetilditiocarbamato de zinc), thiram (disulfuro de tetrametiltiuramo), 2-n-butyl-bencisotiazolin-3-ona, y plata y compuestos de plata tales como plata recubierta sobre óxido de zinc AirQual AQ200, disponible comercialmente de AirQual, compuestos zeolitas de plata y zinc, disponibles comercialmente de Ciba, cloruro de plata sobre dióxido de titanio comercialmente disponible de Clariant, y plata (plata a escala nanométrica), disponible comercialmente de NANUX.

Los complejos BIT/ZnO antimicrobianos inmovilizados de la presente invención proporcionan un complejo en el que BIT es resistente a la evaporación o lixiviación, o cualquier otro proceso, que provocaría BIT a ser reducido de la superficie de un sustrato. Los complejos BIT/ZnO inmovilizados antimicrobianos también proporcionan recubrimientos higiénicos antibacterianos para superficies tales como en hospitales, hogares de ancianos, guarderías, unidades de producción de alimentos, e instalaciones farmacéuticas. Las bacterias que entran en contacto con tales recubrimientos son controlados por la presencia del agente antibacteriano inmovilizado. Tales propiedades antimicrobianas permanentes pueden complementar medidas de limpieza y desinfección en superficies de difícil acceso. Los complejos inmovilizados antimicrobianos también pueden controlar la formación de biopelículas en la superficie de selladores, tales como en los sistemas de abastecimiento de agua. Los complejos inmovilizados antimicrobianos proporcionan además un compuesto antimicrobiano adecuado para su uso en superficies higiénicas que no se carga con propiedades indeseables características de otras sustancias antibacterianas utilizados para tales propósitos. Los materiales adicionales que pueden recubrirse con los complejos BIT/ZnO inmovilizados antimicrobianos incluyen recubrimientos, plásticos, productos de madera, compuestos de madera, materiales compuestos de plástico-madera, plásticos moldeados, materiales de construcción, papel, composiciones a base de almidón, adhesivos, estuco, cemento, calafateo, selladores, telas y cordeles.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para la fabricación de un complejo de 1,2-benzisotiazofin-3-ona/óxido de cinc inmovilizado que comprende las etapas de (a) calentar 1,2-bencisotiazolin-3-ona y cloruro de cinc a reflujo en un alcohol C₁-C₄ ramificado o no ramificado para formar una solución; (b) enfriar la solución y añadir una cantidad eficaz de inmovilización de óxido de zinc a la solución para formar una mezcla; (c) calentar la mezcla a reflujo y después enfriar la mezcla a temperatura ambiente; (d) filtrar la mezcla para obtener el complejo de 1,2-bencisotiazolin-3-ona/óxido de cinc inmovilizado. El procedimiento puede comprender además lavar el material sólido con un alcohol C₁-C₄ ramificado o no ramificado y secar el material sólido bajo vacío. Los alcoholes C₁-C₄ ramificados o no ramificados pueden ser seleccionados de entre el grupo que consiste en metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, sec-butanol, y *terc*-butanol. Preferiblemente, los alcoholes C₁-C₄ ramificados o no ramificados se seleccionan del grupo que consiste en metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol y, más preferiblemente, los alcoholes son metanol o etanol, y lo más preferiblemente metanol.

En otra forma de realización, la presente invención proporciona un procedimiento para la fabricación de un concentrado de dispersión de un complejo de 1,2-bencisotiazolin-3-ona/óxido de zinc inmovilizado que comprende las etapas de (a) formar una solución acuosa de 1,2-bencisotiazolin-3-ona e hidróxido de potasio que tiene un pH de aproximadamente 7 a aproximadamente 8,5; (b) añadir cloruro de zinc y una cantidad eficaz de inmovilización de óxido de zinc a la solución para formar una mezcla; y (c) moler la mezcla para formar el concentrado de dispersión de complejo de 1,2-bencisotiazolin-3-ona/óxido de zinc inmovilizado. El procedimiento puede comprender además la adición de un agente dispersante a la mezcla en la etapa (b) y un agente antiespumante a la mezcla en la etapa (c).

En aún otra realización, la presente invención proporciona un procedimiento para la fabricación de un concentrado de dispersión de un complejo de 1,2-bencisotiazolin-3-ona/óxido de zinc inmovilizado que comprende las etapas de (a) formar una mezcla acuosa de 1,2-bencisotiazolin-3-ona, cloruro de zinc, y una cantidad eficaz de inmovilización de óxido de zinc; (b) ajustar el pH de la mezcla de aproximadamente 7 a aproximadamente 8,5; y (c) moler la mezcla para formar el concentrado de dispersión de complejo de 1,2-bencisotiazolin-3-ona/óxido de zinc inmovilizado. El

procedimiento puede comprender además la adición de un agente dispersante a la mezcla en la etapa (a) y un agente antiespumante a la mezcla en la etapa (c).

5 En todavía otra realización, la presente invención proporciona un procedimiento para la fabricación de un concentrado de dispersión de un complejo de 1,2-bencisotiazolin-3-ona/óxido de zinc inmovilizado que comprende las etapas de (a) formar una mezcla acuosa de 1,2-bencisotiazolin-3-ona y una cantidad eficaz de inmovilización de óxido de zinc; y (b) moler la mezcla para formar el concentrado de dispersión de complejo de 1,2-bencisotiazolin-3-ona/óxido de zinc inmovilizado. El procedimiento puede comprender además la adición de un agente dispersante a la mezcla en la etapa (a) y un agente antiespumante a la mezcla en el paso (b).

10 La presente invención también proporciona un complejo de 1,2-bencisotiazolin-3-ona/óxido de cinc inmovilizado preparado por los procedimientos establecidos anteriormente. La presente invención proporciona además un procedimiento para proteger un sustrato de infestación antimicrobiana que comprende tratar el sustrato con una cantidad antimicrobiana efectiva de un complejo de 1,2-bencisotiazolin-3-ona/óxido de cinc inmovilizado preparado por los procedimientos establecidos anteriormente. La presente invención proporciona además una composición que comprende 1,2-bencisotiazolin-3-ona, que se ha inmovilizado con óxido de zinc.

15 El agente antimicrobiano utilizado en los complejos BIT/ZnO inmovilizados de la presente invención es 1,2-bencisotiazolin-3-ona (1,2-bencisotiazolin-3(2H)-ona, BIT) disponible comercialmente, y las sales de la misma. BIT tiene un peso molecular de 151,19, es soluble en agua caliente y forma sales solubles en agua con metales alcalinos y aminas, y es altamente soluble en disolventes orgánicos especialmente alcoholes y glicoles. BIT, y sus sales de metales alcalinos solubles en agua, son útiles para prevenir el deterioro microbiano de los sistemas técnicos a base de agua como lechadas de minerales, emulsiones de polímeros, tintas, pinturas, estuco, adhesivos, y similares. BIT se divulga en la patente de Estados Unidos nº 3.065.123, cuya descripción se incorpora en este documento por referencia.

20 El agente inmovilizante utilizado en los complejos BIT/ZnO inmovilizados de la presente invención es el óxido de zinc disponible comercialmente (ZnO). El óxido de zinc tiene un peso molecular de 81,38, existe como un polvo blanco o blanco amarillento, inodoro, y es prácticamente insoluble en agua. Nanoestructuras de óxido de zinc también se pueden emplear. Nanoestructuras de óxido de cinc se describen en detalle en Materialstoday, junio (2004), pág. 26-33, cuya descripción se incorpora en este documento por referencia.

25 De acuerdo con la presente invención, una cantidad eficaz de inmovilización de ZnO se mezcla con BIT para formar un complejo BIT/ZnO inmovilizado. Una cantidad eficaz de inmovilización de ZnO es una cantidad eficaz para inmovilizar el agente antimicrobiano BIT en el complejo BIT/ZnO inmovilizado. Se ha encontrado que un exceso de agente de inmovilización inmoviliza de manera más eficiente el agente antimicrobiano. La cantidad apropiada de agente inmovilizante puede depender de un número de factores, incluyendo la naturaleza del sustrato a ser protegido y las condiciones y la duración de tiempo en que será utilizado el sustrato. La cantidad apropiada de agente de inmovilización para un propósito en particular se puede determinar mediante ensayos de rutina de la inmovilización del agente antimicrobiano con cantidades variables de agente inmovilizante añadido. Los procedimientos para ensayar la inmovilidad del agente antimicrobiano, tal como por HPLC, son conocidos y disponibles para un experto en la técnica, y se exponen en la sección de ejemplos de esta descripción. Por lo tanto, dependiendo de tales factores, la relación de peso a peso de BIT:ZnO puede ser muy amplia. En general, la relación de peso a peso de BIT:ZnO será de aproximadamente 1:20 a aproximadamente 3:1. Preferiblemente, la relación de peso a peso de BIT:ZnO será de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 3:1, más preferiblemente de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 1:1, y lo más preferiblemente de aproximadamente 1:3 a aproximadamente 2:3.

30 Para los fines de esta invención, "BIT inmovilizada" y "BIT libre" se definen en términos operativos basados en el hecho de que BIT *por sí* es soluble en metanol a mayor que 5%, es decir, 5 gramos de BIT pura será completamente soluble en 100 ml de metanol. Cuando un complejo BIT/ZnO sólido hecho de acuerdo con esta invención se agita a temperatura ambiente (de habitación) con veinte (20) veces de su peso de metanol, cualquier BIT que entra en solución, es decir, que no permanece unido al ZnO, se define como BIT "libre" o "no inmovilizada" mientras que la BIT que permanece unido al ZnO como parte del complejo BIT/ZnO sólido, no disuelto se define como "BIT inmovilizado." En consecuencia, la diferencia entre la cantidad total de BIT en el complejo BIT/ZnO y la cantidad de BIT "libre" (es decir, la cantidad de BIT soluble en una cantidad predeterminada de metanol) es la cantidad de "BIT inmovilizada" en el complejo BIT/ZnO.

35 Los procedimientos analíticos de HPLC descritos en la sección de ejemplos de esta descripción proporcionan una manera conveniente para analizar un complejo BIT/ZnO para determinar qué cantidad de BIT en ello es "libre" y qué cantidad de BIT en ello es "inmovilizada". (Por ejemplo, si una muestra de 500 mg de un complejo BIT/ZnO que fue de aproximadamente 33% en peso de BIT se agita con 100 ml de metanol, por ejemplo una muestra contendría 55 tiene menos de 170 mg de BIT, y si fuera todo BIT libre, se disolvería todo en el metanol formando una solución con menos del 0,2%. Dado que la solubilidad de BIT en metanol a temperatura ambiente es mayor que el 5%, tal análisis ilustra claramente cualquier inmovilización del BIT en que cualquier BIT que no se disuelve en el metanol está claramente inmovilizado en el complejo BIT/ZnO.

En general, es deseable maximizar la cantidad de BIT que es "BIT inmovilizada" en el complejo BIT/ZnO y reducir al mínimo la cantidad de "BIT libre" para los fines de esta invención, en el entendimiento de que por circunstancias especiales puede ser preferible tener mezclas en oposición a la maximización de la "BIT inmovilizado" en el complejo. Un complejo en el que ZnO/BIT se inmoviliza aproximadamente el 40% a aproximadamente el 100% del BIT sería adecuado para muchas aplicaciones con aproximadamente el 50% a aproximadamente el 100% siendo preferible, con aproximadamente el 70% a aproximadamente el 100% siendo más preferible y con desde aproximadamente el 90% a aproximadamente el 100% siendo el más preferible.

En general, el complejo BIT/ZnO inmovilizado se prepara por precipitación en un concentrado de dispersión en un tamaño de partícula, que es suficientemente pequeño para ser utilizado directamente en un material de recubrimiento. El tamaño de partícula deseado del complejo BIT/ZnO puede depender de un número de factores, incluyendo la naturaleza del sustrato a ser protegido y las condiciones y la duración de tiempo en que será utilizado el sustrato. El tamaño de partícula del complejo BIT/ZnO se puede ajustar mediante molienda, tal como en un molino de perlas, y puede variar desde la escala nanométrica (aproximadamente 10 nm) a varios cientos de micras. El tamaño de partícula del complejo BIT/ZnO puede variar de 0,8µm 50% / 10µm 95%. Preferiblemente, el tamaño de partícula del complejo BIT/ZnO puede variar de 1µm 50% / 8µm 95%, más preferiblemente de 1,5µm de 50% / 6µm 95%, y lo más preferiblemente de 2,5µm 50% / 4µm 95%.

La viscosidad del concentrado de dispersión de complejo BIT/ZnO se puede ajustar para ser utilizado directamente en un material de recubrimiento. La viscosidad del complejo BIT/ZnO puede depender de un número de factores que incluyen la naturaleza del recubrimiento y el sustrato a proteger. La viscosidad del concentrado de dispersión de complejo BIT/ZnO se puede ajustar para adaptarse a la aplicación particular del producto final. La viscosidad del concentrado de dispersión de complejo BIT/ZnO se puede ajustar mediante la adición de un agente de ajuste de viscosidad. Un agente de ajuste de viscosidad preferido es goma de xantano (Kelzan®). La viscosidad del concentrado de dispersión de complejo de BIT/ZnO puede variar de aproximadamente 400 a aproximadamente 1200mPas, preferiblemente de aproximadamente 400 a aproximadamente 1100mPas, más preferiblemente de aproximadamente 400 a aproximadamente 1000mPas, y lo más preferiblemente de aproximadamente 400 a aproximadamente 900mPas.

De acuerdo con la invención, el complejo BIT/ZnO antimicrobiano inmovilizado puede ser incluido en una formulación final para uso en aplicaciones de uso final tales como pinturas, recubrimientos, plásticos, productos de madera, compuestos de madera, materiales compuestos de plástico-madera, plásticos moldeados, materiales de construcción, papel, composiciones basadas en almidón, adhesivos, estuco, hormigón, calafateo, selladores, telas, cuerdas, textiles, y similares, en un amplio intervalo de aproximadamente el 0,004% al 2,0% de concentración activa. Tales composiciones se pueden preparar a partir de composiciones altamente concentradas del complejo inmovilizado por dilución apropiada. El intervalo útil óptimo es del 0,01% al 1,0% de complejo inmovilizado en las formulaciones finales para tales sistemas de uso final. Con el uso de tales formulaciones modificadas en sistemas de uso final, es posible proteger los sustratos durante períodos de tiempo prolongados contra el crecimiento de microorganismos.

Las composiciones de la presente invención se formularán generalmente mezclando o dispersando el complejo inmovilizado en una proporción seleccionada con un vehículo líquido para disolver o suspender los componentes activos. El vehículo puede contener un diluyente, un emulsionante y un agente humectante. Usos esperados del complejo inmovilizado antimicrobiano incluyen la protección de pinturas y recubrimientos basados en agua, adhesivos, cementos para juntas, selladores, compuestos de calafateo, tintas de impresión, fluidos de trabajo de metales, emulsiones de polímeros, dispersiones de pigmentos, productos industriales acuosas, lubricantes, calafateos, y similares. El complejo inmovilizado antimicrobiano puede proporcionarse como mezclas líquidas, como polvos humectables, dispersiones o en cualquier otro tipo de producto adecuado, lo cual es deseable. En este sentido, la composición de la presente invención se puede proporcionar como un producto-para-uso listo en forma de dispersiones acuosas, dispersiones en aceite, o como un concentrado.

Los disolventes útiles que se pueden utilizar en la preparación de productos que comprenden el complejo inmovilizado antimicrobiano son varios éteres glicólicos y ésteres como propilenglicol n-butil éter, propilenglicol terc-butil éter, 2-(2-metoxietoxi)-tripropilenglicol metil éter, propilenglicol metil éter, dipropilenglicol metil éter, tripropilenglicol metil éter, propilenglicol n-butil éter y los ésteres de los compuestos mencionados anteriormente. Otros disolventes útiles son n-metil pirrolidona, n-pentil propionato y ésteres dibásicos de varios ácidos dicarboxílicos, y mezclas de los mismos. Los disolventes preferidos para estos productos son propilenglicol n-butil éter, 1-metoxi-2-propanol, y la mezcla de éster dibásico de isobutilo de los ácidos succínico, glutárico y adípico.

En la preparación de formulaciones de la presente invención para aplicaciones específicas, la composición probablemente también se proporcionará con adyuvantes empleados convencionalmente en composiciones destinadas a aplicaciones tales como agentes de unión orgánicos, antimicrobianos adicionales, disolventes auxiliares, aditivos de procesamiento, fijadores, plastificantes, estabilizadores UV o potenciadores de estabilidad, colorantes solubles en agua o insolubles en agua, pigmentos de color, secantes, inhibidores de corrosión, agentes antisedimentantes, agentes anti-formación de piel y similares.

La inmovilización de BIT sobre ZnO se puede controlar aún más mediante la adición de sales básicas de los complejos de ácidos carboxílicos, por ejemplo ácidos grasos. Los ácidos grasos preferidos son el ácido benzoico, ácido octanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico, ácido undecanoico, ácido decanoico, ácido esteárico, ácido oleico, y mezclas de los mismos.

5 De acuerdo con la presente invención, los sustratos se protegen de la contaminación por microorganismos simplemente tratando el sustrato con una composición que contiene el complejo BIT/ZnO antimicrobiano inmovilizado de la presente invención. Tal tratamiento puede implicar mezclar la composición con el sustrato, recubrimiento o ponerse en contacto de otro modo el sustrato con la composición y similares.

10 Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar y explicar la invención. A menos que se indique lo contrario, todas las referencias a las partes y porcentajes aquí y en toda la aplicación se basan en el peso.

EJEMPLOS

Procedimiento analítico para determinar la cantidad de BIT inmovilizada en un complejo BIT/ZnO

15 Este análisis determina la cantidad total de BIT y la cantidad de BIT "libre" en un complejo BIT/ZnO. La diferencia entre la cantidad total de BIT en el complejo BIT/ZnO y la cantidad de BIT "libre" (es decir, la cantidad de BIT soluble en una cantidad predeterminada de metanol) se define como la cantidad de "BIT inmovilizada" en el complejo BIT/ZnO.

1. Análisis de la cantidad total de BIT en un complejo BIT/ZnO.

Para el análisis de la cantidad total de BIT en un complejo BIT/ZnO, el complejo BIT/ZnO debe ser hidrolizado para liberar el BIT para que pueda ser analizado por técnicas convencionales de HPLC.

20 Hidrólisis.

25 Aproximadamente 200 mg del complejo BIT/ZnO inmovilizado se pesa exactamente (peso exacto puede variar dependiendo de la cantidad total esperada de BIT en el complejo que se analiza) en un matraz de 100 ml. A continuación se añade una cantidad de 20 ml de metanol (grado HPLC) y 5 ml de ácido clorhídrico (1 mol/l). El matraz se calentó a aproximadamente 50 °C durante 15 minutos. Después de enfriarse a temperatura ambiente, el matraz se llenó con metanol hasta la marca de 100 ml. La mezcla de reacción se filtra a continuación sobre un filtro de membrana de 0,25µ (por ejemplo, Millipore) y está listo para ser inyectado en una columna de HPLC.

Condiciones de HPLC

Instrumento	Aparato Shimadzu A6
Columna:	Nucleosil 100-5 C18 HD (Macherey-Nagel)
30 Flujo de gradiente de disolvente:	1,3ml/min
Detector UV de longitud de onda:	312 nm
Eluyente A:	agua + acetonitrilo al 5% (vol:vol)
Eluyente B:	acetonitrilo

Tiempo de flujo (mín.)	Gradiente de disolvente*
0,1	10% de Eluyente B + 90% Eluyente A
3,0	10% de Eluyente B + 90% Eluyente A
8,0	70% de Eluyente B + 30% Eluyente A
10,0	70% de Eluyente B + 30% Eluyente A
11,0	90% de Eluyente B + 10% Eluyente A

Tiempo de flujo (mín.)	Gradiente de disolvente*
12,0	90% de Eluyente B + 10% Eluyente A
13,0	10% de Eluyente B + 90% Eluyente A
15,0	10% de Eluyente B + 90% Eluyente A
17,0	detener
* = vol:vol	

La cantidad total de BIT en el complejo BIT/ZnO se determina por comparación con un patrón externo (150 mg BIT/1 litro de metanol).

2. Análisis de BIT "libre".

- 5 BIT es muy soluble en metanol y se puede extraer del complejo BIT/ZnO para determinar la cantidad de BIT "libre".

Aproximadamente 500 mg del complejo BIT/ZnO se pesa exactamente (peso exacto puede variar dependiendo del contenido esperado de BIT "libre" del complejo que se analiza) en un matraz de 100 ml. Se añade una cantidad de 50 ml de metanol (grado HPLC). El matraz que contenía la mezcla se sometió a ultrasonidos en un baño de agua durante aproximadamente 15 minutos. Después de enfriarse a temperatura ambiente, el matraz se llenó con metanol hasta la marca de 100 ml. La mezcla de reacción se filtra a continuación sobre un filtro de membrana de 0,25µ (por ejemplo, Millipore) y está listo para ser inyectado en una columna de HPLC.

Las condiciones de HPLC para el análisis de la BIT "libre" es la misma que figura en la parte 1 anterior. La cantidad de BIT "libre" en el complejo BIT/ZnO se determina por comparación con un patrón externo (150 mg BIT/1 litro de metanol).

15 Ejemplo 1

Ejemplo Comparativo

Cloruro de bis-(1,2-bencisotiazolin-3-ona) de cinc (II)

Cloruro de bis-(1,2-bencisotiazolin-3-ona) de cinc (II) se preparó de acuerdo con el ejemplo 53 de la patente de Estados Unidos nº 4.150.026.

- 20 1,5 g de 1,2-bencisotiazolin-3-ona (grado analítico puro) se disolvió en 75 ml de metanol absoluto. Se añadió una cantidad de 0,68 g de cloruro de zinc para proporcionar una solución clara. Después, el disolvente se evaporó a vacío y el residuo se secó. Se obtuvo una cantidad de 2,1 g de cloruro de bis-(1,2-bencisotiazolin-3-ona) de cinc (II). La relación molar de BIT:Zn = 2: 1.

- 25 El 1,2-bencisotiazolin-3-ona no se inmovilizó como un complejo de sal de cloruro de bis-(1,2-bencisotiazolin-3-ona) de cinc (II) debido a que el complejo es casi completamente soluble en metanol. El análisis por HPLC mostró que el 63% del complejo de sal era 1,2-bencisotiazolin-3-ona obtenida a partir del extracto de metanol.

Ejemplo 2

Concentrado de dispersión de BIT/ZnO a partir de la sal de potasio BIT

- 30 Una cantidad de 300 g de agua del grifo se mezcló con 26,7 g de gránulos de hidróxido de potasio y 74,1 g de 1,2-bencisotiazolin-3-ona (90%) comercialmente disponible (disponible de Aldrich) hasta que resultó una solución transparente. Una cantidad de 270 g de agua del grifo, 40 g de Emulsogen TS 200 (un agente dispersante disponible en Clariant), 40 g de Atlox® 4913 (un dispersante no iónico disponible de Unigema), 155,7g de óxido de zinc (disponible de Aldrich), y 30,1g de cloruro de zinc (disponible de Aldrich) se añadieron a continuación y el lote se molió en un molino de perlas. La espuma se controló mediante la adición de 0,5 g de Rhodorsil 416 (un antiespumante basado en silicio disponible de Rhodia). El pH fue de 7. La mezcla se hizo pasar 3 veces a través de un molino de perlas para reducir el tamaño de partícula. El producto se ajustó a una viscosidad de 420 mPas (husillo 4, Brookfield) mediante la adición y dispersión de 4 g de goma xantana (Kelzan ®) y 59 g de agua del grifo. La relación de peso/peso ZnO: BIT = 2,6:1 y la relación molar BIT:Zn = 0,20.

5 Una cantidad de 1000 g de óxido de zinc de 1,2-bencisotiazolin-3-ona se obtuvo. Distribución del tamaño de las partículas: 1,3 micrómetros 50% / 5,5 micrómetros 95%. Análisis: 6,7% total de 1,2-bencisotiazolin-3-ona por HPLC después de la hidrólisis ácida (descomposición en ácido clorhídrico al 10%, neutralizar, diluir con metanol, análisis por HPLC de BIT). Análisis de BIT soluble a partir de extracto de metanol: 2,4%. (64% del total de BIT está fijado sobre la superficie de ZnO)

Ejemplo 3

Concentrado de dispersión de BIT/ZnO a partir de BIT-ZnCl₂

10 Una cantidad de 90 g de agua del grifo se mezcló con 22,2 g de 1,2-bencisotiazolin-3-ona (90%) comercialmente disponible, 12 g de Emulsogen TS 200, 12 g de Atlox® 4913, 46,7 g de óxido de zinc, y 9,0 g de cloruro de zinc. El lote se neutralizó a pH 8,5 mediante la adición lenta con agitación de 16 g de una solución de hidróxido de potasio al 50% (p/p). El lote se hace pasar 3 veces a través de un molino de perlas para reducir el tamaño de partícula. Espuma se controló mediante la adición de 0,5 g de Rhodorsil 416. El producto se ajustó a una viscosidad de 720 mPas (husillo 3, Brookfield, 100 rpm) mediante la adición y dispersión de 1,6 g de goma de xantano y 121 g de agua del grifo. La relación de peso/peso ZnO:BIT = 2,6:1 y la relación molar BIT:Zn = 0,20.

15 Se obtuvo una cantidad de 400 g de un concentrado de dispersión de óxido de zinc de 1,2-bencisotiazolin-3-ona. Distribución del tamaño de las partículas: 0,8 micrómetros 50% / 3,5 micrómetros 95%. Análisis: 6,7% total de 1,2-bencisotiazolin-3-ona por HPLC después de la hidrólisis ácida (se descomponen en ácido clorhídrico al 10%, neutralizar, diluir con metanol, análisis por HPLC de BIT). Análisis de BIT soluble a partir de extracto de metanol: 1,1%. (84% del total de BIT está fijado sobre la superficie de ZnO)

20 Ejemplo 4

Concentrado de dispersión de BIT/ZnO a partir de BIT-ZnCl₂

25 Una cantidad de 90 g de agua del grifo se mezcló con 22,2 g de 1,2-bencisotiazolin-3-ona (90%) comercialmente disponible, 12 g de Emulsogen TS 200, 12 g de Atlox® 4913, 20,6 g de óxido de zinc, y 9,0 g de cloruro de zinc. El lote se neutralizó a pH 8,5 mediante la mezcla de 16 g de una solución de hidróxido de potasio al 50% (p/p). El lote se hace pasar 3 veces a través de un molino de perlas para reducir el tamaño de partícula. Espuma se controló mediante la adición de 0,2 g de Rhodorsil 416. El producto se ajustó a una viscosidad de 950 mPas (husillo 3, Brookfield, 100 rpm) mediante la adición y dispersión de goma de xantano 1,8 g y 147 g de agua del grifo. La relación de peso/peso ZnO:BIT = 1,6:1 y la relación molar BIT:Zn = 0,35)

30 Se obtuvo una cantidad de 400 g de un concentrado de dispersión de óxido de zinc de 1,2-bencisotiazolin-3-ona. Distribución del tamaño de las partículas: 1,3 micrómetros 50% / 6,0 micrómetros 95%. Análisis: 6,7% total de 1,2-bencisotiazolin-3-ona por HPLC después de la hidrólisis ácida (se descomponen en ácido clorhídrico al 10%, neutralizar, diluir con metanol, análisis por HPLC de BIT). Análisis de BIT soluble a partir de extracto de metanol: 1,6%. (76% del total de BIT está fijado sobre la superficie de ZnO).

Ejemplo 5

35 Concentrado de dispersión de BIT/ZnO por precipitación directa en un molino de perlas

40 Una cantidad de 166,2g de agua del grifo se mezcló con 33,3 g de 1,2-bencisotiazolin-3-ona (90%) comercialmente disponible, 3 g de Emulsogen TS 200, 6 g de Atlox® 4913, y 70,1g de óxido de zinc. El lote se molió en un molino de perlas durante 30 minutos. La espuma se controló mediante la adición de 0,3 g de Rhodorsil 416. El producto se ajustó a una viscosidad de 1.180 mPas (husillo 3, Brookfield, 100 rpm) mediante la adición de goma de xantano 0,6 g y 21 g de agua del grifo. La relación de peso/peso ZnO:BIT = 2,3:1 y la relación molar BIT:Zn = 0,24.

45 Se obtuvo una cantidad de 300 g de un concentrado de dispersión de óxido de zinc de 1,2-bencisotiazolin-3-ona. Distribución de tamaño de partícula: 2,4 micrómetros 50% / 10 micrómetros 95%. Análisis: 9,9% total de 1,2-bencisotiazolin-3-ona por HPLC después de la hidrólisis ácida (se descomponen en ácido clorhídrico al 10%, neutralizar, diluir con metanol, análisis por HPLC de BIT). Análisis de BIT soluble a partir de extracto de metanol: 2,8%. (72% del total de BIT está fijado sobre la superficie de ZnO)

Ejemplo 6

Concentrado de dispersión de BIT/ZnO por precipitación directa en un molino de perlas

El producto del Ejemplo 5 se molió durante 4 horas. Se obtuvo una cantidad de 300 g de un concentrado de dispersión de óxido de zinc de 1,2-bencisotiazolin-3-ona.

50 Distribución del tamaño de las partículas: 1,0 micrómetros 50% / 4,5 micrómetros 95%. Análisis: 9,8% total de 1,2-bencisotiazolin-3-ona por HPLC después de la hidrólisis ácida (se descomponen en ácido clorhídrico al 10%,

neutralizar, diluir con metanol, análisis por HPLC de BIT). Análisis de BIT soluble a partir de extracto de metanol: 0,8%. (92% del total de BIT está fijado sobre la superficie de ZnO)

Ejemplo 7

Concentrado de dispersión de BIT/ZnO por precipitación directa en un molino de perlas

- 5 Una cantidad de 140 g de agua del grifo se mezcló con 6,7 g de 1,2-bencisotiazolin-3-ona (90%) comercialmente disponible, 3 g de Emulsogen TS 200, 6 g de Atlox 4913, y 134 g de óxido de zinc. El lote se molió en un molino de perlas durante 4 horas. La espuma se controló mediante la adición de 0,1 g de Rhodorsil 416. El producto se ajustó a una viscosidad de 1.180 mPas (husillo 3, Brookfield, 100 rpm) mediante la adición de goma de xantano 0,6 g y 10 g de agua del grifo. La relación de peso/peso ZnO:BIT = 20:1 y la relación molar BIT:Zn = 0,028.
- 10 Se obtuvo una cantidad de 300 g de un concentrado de dispersión de óxido de zinc de 1,2-bencisotiazolin-3-ona. Distribución del tamaño de las partículas: 1,5 micrómetros 50% / 7,7 micrómetros 95%. Análisis: 2,0% total de 1,2-bencisotiazolin-3-ona por HPLC después de la hidrólisis ácida (se descomponen en ácido clorhídrico al 10%, neutralizar, diluir con metanol, análisis por HPLC de BIT). Análisis de BIT soluble a partir de extracto de metanol: 0,1%. (95% del total de BIT está fijado sobre la superficie de ZnO)

15 Ejemplo 8

BIT/ZnO sólido inmovilizado

- 20 Una cantidad de 30 g (198 mmol) de 1,2-bencisotiazolin-3-ona y 15 g (110 mmol) de cloruro de zinc se calentó a reflujo en 250 ml de metanol. La solución transparente resultante se enfrió a aproximadamente 50 °C y se añadieron 70 g (860 mmol) de óxido de zinc. Después, la mezcla se calentó a reflujo durante 1 hora con agitación y después se enfrió a temperatura ambiente. El material sólido se separó por filtración y se lavó con porciones de 250 ml de metanol hasta que no se pudo detectar cloruro en el filtrado mediante el ensayo con nitrato de plata en ácido sulfúrico. El complejo BIT/ZnO se secó bajo vacío hasta peso constante para dar 90 g de un polvo blanco. La relación de peso/peso ZnO:BIT = 2,57:1 y la relación molar BIT:ZnO = 0,20.

- 25 El producto BIT/ZnO se analizó calentando 300 mg a 60 °C durante 10 minutos con 50 ml de una solución al 5% de hidróxido de sodio en metanol. Se añadió metanol suficiente para llevar la solución a 100 ml y la solución resultante se filtró a través de un filtro de 0,45 micras y se inyectó en una columna de HPLC RP-18 (eluyente era una mezcla de acetonitrilo/agua.) La cantidad de BIT se determinó utilizando un estándar externo y un detector de UV funcionando a 310 nm. El rendimiento teórico de 96% basado en BIT se logró de un complejo BIT/ZnO que se probó exento de cloruros. (96% del total de BIT está fijado sobre la superficie de ZnO)

30 Ejemplo 9

Concentrado de dispersión de BIT/ZnO inmovilizado a partir de la sal de potasio de BIT

- 35 Una cantidad de 45 g de gránulos de hidróxido de potasio, 125 g de 1,2-benzisotiazofin-3-ona (80% BIT, Mergal® BIT técnica, comercialmente disponible de Troy GmbH), y 20 g de Emulsogen TS 200 se mezclaron en 440 g de agua del grifo hasta que se obtuvo una solución clara. 234 g de óxido de zinc se mezclaron y se añadieron 12,5 g de Emulsogen TS 200. La espuma se controló mediante la adición de 0,5 g de Rhodorsil 416. A continuación, se añadieron 45 g de cloruro de cinc y la temperatura se elevó a 40 °C. El pH se ajustó a 8 mediante la adición de ácido clorhídrico 30 g (16%). La mezcla se hizo pasar 3 veces a través de un molino de perlas para reducir el tamaño de partícula. El producto se ajustó a una viscosidad de 440 mPas (husillo 4, Brookfield) mediante la adición de 2 g de goma de xantano. La relación de peso/peso ZnO:BIT = 2,6:1 y la relación molar BIT:ZnO = 0,20.

- 40 Se obtuvo una cantidad de 1000 g de óxido de zinc de 1,2-bencisotiazolin-3-ona. Distribución del tamaño de las partículas: 19 micrómetros 50% / 79 micrómetros 95%. Análisis: 10,0% de 1,2-benzisotiazolin-3-ona por HPLC después de la hidrólisis alcalina.

Ejemplo 10

Espectro infrarrojo de BIT

- 45 La muestra BIT empleada para el análisis del espectro de infrarrojos en la Figura 1 era el estándar analítico Mergal (99,56%) de Troy Corporation. La muestra se preparó de acuerdo con los procedimientos estándar como una píldora prensada (10 a 20%) de KBr (99%) utilizando un Instrumento Perkin-Elmer, sistema 2000 FT-IR.

Ejemplo 11

Espectro infrarrojo de ZnO

La muestra de ZnO empleada para el análisis del espectro de infrarrojos en la Figura 2 era de grado analítico (99+%). El procedimiento para llevar a cabo el análisis del espectro de infrarrojos es el mismo tal como se establece en el Ejemplo 10.

Ejemplo 12

5 Espectro infrarrojo del complejo BIT/ZnO

La muestra BIT/ZnO empleada para el análisis del espectro de infrarrojos en la Figura 3 era el complejo preparado en el ejemplo 8. El procedimiento para llevar a cabo el análisis del espectro de infrarrojos es el mismo tal como se establece en el Ejemplo 10.

Ejemplo 13

10 Espectro infrarrojo de la sal BIT/Li

15 La muestra de sal de BIT/Li empleada para el análisis del espectro de infrarrojos en la Figura 4 fue un estándar de grado analítico (99%) de Mergal. Una cantidad de 202 g (1 mol) de BIT ("Proxel Press Paste", Arco) en forma de una torta húmeda al 75% (siendo el resto agua) y 45 g (1,07mol) de hidrato de hidróxido de litio se calentó a reflujo durante una hora en 700 ml de metanol. Después, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente para precipitar la sal de BIT-litio, que se aisló por filtración y se secó hasta peso constante. El procedimiento para llevar a cabo el análisis del espectro de infrarrojos es el mismo tal como se establece en el Ejemplo 10.

Ejemplo 14

Actividad del complejo BIT/ZnO inmovilizado en una pintura plana a base de agua contra *Pseudomonas aeruginosa* usando una prueba de norma suizo SNV195120 modificada

20 La actividad del complejo BIT/ZnO inmovilizado del Ejemplo 8 como un bactericida de película seca contra *Pseudomonas aeruginosa* DSM 939 se determinó en una pintura mate diamante de ICI, Reino Unido, una pintura plana interior a base de agua disponibles en el comercio (aglutinante acrílico al 40%) de acuerdo con la Norma Suiza SNV195120 modificada, que se describe a continuación

Preparación de la muestra:

25 El complejo BIT/ZnO inmovilizado del ejemplo 8 se incorporó en la pintura plana interior a base de agua en los niveles mostrados en la Tabla a continuación. Las pinturas se dejaron equilibrar durante una semana a temperatura ambiente.

30 Una cantidad de 50 mg del complejo BIT/ZnO se mezcló con 100 g de la pintura (que resulta en 0,05% de la muestra 1 en la tabla de abajo, las otras muestras se prepararon como corresponde). Papeles de filtro redondo (5,5 cm de diámetro) se recubrieron con el material de ensayo con un espesor de 150g/m² húmedo y las muestras resultantes se secaron a temperatura ambiente.

35 Una mitad de la muestra de ensayo se lixivia por el agua del grifo (9 litros por m²) en un vaso de precipitados. Las muestras se secaron a temperatura ambiente y se esterilizaron por radiación gamma a partir de una fuente de cobalto 60 (25 kGy). En el análisis microbiológico, *Pseudomonas aeruginosa* DSM 939 se utilizó como fuente de bacterias.

Los cultivos líquidos de cada cepa bacteriana se incubaron durante la noche a temperaturas apropiadas y después se diluyeron 1:100.000 para dar lugar a un recuento de 104 ufc por ml. 0,1 ml de estas culturas diluidas se sembró en nutrientes bacterianos en placas de Petri. Las probetas de ensayo se colocaron con el recubrimiento hacia abajo sobre el nutriente inoculado y se incubaron durante 1 día a 29 °C.

40 El crecimiento de las bacterias en el agar debajo de la muestra de ensayo fue evaluado de la siguiente manera:

0H No hay crecimiento bacteriano debajo de la muestra, la zona de inhibición en el nutriente.

0 No hay crecimiento de bacterias debajo de la muestra.

G Crecimiento de bacterias debajo de la muestra.

45 El crecimiento de bacterias debajo de la muestra se observó bajo el material de control sin protección. Se proporciona protección bactericida si no hay crecimiento de bacterias debajo de la muestra.

ES 2 418 155 T3

Prueba n°	Indicación de prueba	Conc. activa antimicrobiana %	Peso de película (g/m ²)	Psa no lixiviado	Psa lixiviado 24h	Observaciones
1	Pintura plana Interior** + 0,05% de BIT inmovilizado / ej. 8	BIT* 0,016%	182	0	G	
2	Pintura plana Interior** + 0,1% de BIT inmovilizado / ej. 8	BIT* 0,032%	212	0	0	
3	Pintura plana Interior** + Thiram	Thiram 0, 1%	223	0	G	Ejemplo Comparativo
4	Pintura plana Interior** + Thiram	Thiram 0,2%	195	0	G	Ejemplo Comparativo
5.	Interior de pintura plana + Ziram	Ziram 0,1%	209	0	G	Ejemplo Comparativo
6	Pintura plana Interior** + Ziram	Ziram 0,2%	186	0H	G	Ejemplo Comparativo
7	Pintura plana Interior** control	- ninguno	255	G	G	Control del crecimiento

*BIT = concentración total de 1,2-bencisotiazolin-3-ona

**Pintura plana Interior = Mate diamante de ICI Reino Unido,

Thiram = disulfuro de tetrametiluram

Ziram = (T-4)-bis(dimetilditio-carbamato-S,S')zinc

5 Este ensayo demostró la eficacia del complejo BIT/ZnO inmovilizado del Ejemplo 8 en muy baja concentración en contra *Pseudomonas aeruginosa* en una pintura plana interior a base de agua (aglutinante acrílico al 40%) con la prueba de norma suiza SNV195120 modificada. El efecto era todavía presente después de un proceso de envejecimiento artificial (24 horas lixiviados, sumergida en agua), lo que demuestra la durabilidad del sustrato antimicrobiano con 1,2-bencisotiazolin-3-ona inmovilizada, mientras que las muestras de pintura convencionalmente protegidas fallaron después de la lixiviación.

Ejemplo 15

10 Actividad del complejo BIT/ZnO inmovilizado en una pintura semi-mate a base de agua contra *Pseudomonas aeruginosa* usando una prueba de norma suiza SNV195120 modificada

15 La actividad del complejo BIT/ZnO inmovilizado del Ejemplo 8 como un bactericida de película seca contra *Pseudomonas aeruginosa* DSM 939 se determinó en una pintura semi-mate interior a base de agua disponibles en el comercio (aglutinante acrílico al 40% con un promotor de adherencia) de acuerdo con la Norma Suiza modificada SNV195120. La composición de la pintura, que se aplica típicamente en cuartos húmedos, se expone a continuación.

Componente	Cantidad
Agua	16g
Hidroximetilcelulosa	0,2 g

ES 2 418 155 T3

Componente	Cantidad
Calgon N	0,1 g
Dióxido de titanio (rutilo)	15g
Silicato de magnesio aluminio	3g
Arcilla de China B	5g
Carbonato de calcio Calcit	12,5 g
Óxido de hierro	3g
Mowilith DM 772 (dispersión de poliacrilato Celanese (antes Clariant)	40g
Texanol	4g
Mergal K14 (conservante en-lata)	0,2 g
el pH se ajustó a 8,5 con hidróxido de amonio (25%)	

El análisis microbiológico se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 14.

Prueba n°	Indicación de prueba	Conc. activa antimicrobiana %	Peso de película (g/m ²)	Psa no lixiviado	Psa lixiviado 24h	Observaciones
1	Pintura semi-mate Interior + 0,05% de BIT/ex 8 inmovilizada	BIT* 0,016%	229	G	0	soluble en agua Crecimiento Ingredientes de soporte de pintura se lavan.
2	Pintura semi-mate Interior + 0,1% de BIT/ex 8 inmovilizada	BIT* 0,032%	231	0	0H	
3	Pintura semi-mate Interior + Thiram	Thiram 0,1%	221	G	G	Ejemplo Comparativo
4	Pintura semi-mate Interior + Thiram	Thiram 0,2%	222	G	G	Ejemplo Comparativo
5	Pintura semi-mate Interior - control		221	G	G	Control del crecimiento
*BIT = concentración total de 1,2-bencisotiazolin-3-ona Thiram = disulfuro de tetrametiltiuram						

5 Este ensayo demostró la eficacia del complejo BIT/ZnO inmovilizado del Ejemplo 8 en muy baja concentración en contra *Pseudomonas aeruginosa* en una pintura semi-mate interior a base de agua (aglutinante acrílico al 40% con un promotor de adhesión) usando la prueba de norma suiza SNV195120 modificada.

Ejemplo 16

Actividad del complejo BIT/ZnO inmovilizado en una pintura plana a base de agua contra *Escherichia coli* usando una prueba de JIS Z2801:2000 (E)

5 La actividad del complejo BIT/ZnO inmovilizado del Ejemplo 9 como un bactericida de película seca contra *Escherichia coli* se determinó en la pintura mate diamante de ICI Reino Unido, una pintura disponible comercialmente a base de agua interior plana (aglutinante acrílico al 40%) de acuerdo con la prueba de norma JIS Z2801:2000 (E) (prueba de Norma Industrial Japonesa Z2801:2000 (E), productos antimicrobianos - Prueba para la actividad antimicrobiana y eficacia).

10 El complejo fue aplicado como recubrimiento sobre paneles de ensayo de resistencia al frote Leneta, con un espesor de película seca de 200 micrómetros, con un rodillo de espuma que permite un tiempo de secado de 18 horas entre capas. Los paneles se equilibraron en la oscuridad durante 7 días. Se cortaron submuestras (cada una 50 mm x 50 mm). Las muestras se inocularon con una suspensión de las bacterias de ensayo y después se incubaron en cámaras (1 por especie) a 20 °C y 65% de humedad relativa.

15 Se emplean hisopos para la recuperación de las bacterias. De la muestra de control se recuperaron $1,8 \times 10^5$ ufc/cm². Este número se tomó como la carga bacteriana de partida en la superficie.

Prueba nº	Indicación de prueba	Conc. activa antimicrobiana %	Tiempo de contacto horas	Log (Ufc/cm ²)	% de tasa de muerte relacionada con la pintura de control	Observaciones
1a	Pintura interior - control	blanco	0	5,26		Inóculo recuperado
1b	Pintura interior - control	blanco	8	5,20	0%	control
2	Pintura interior + 0,15% de BIT inmovilizado / ej. 9	BIT* 0,05%	8	2,57	99,8%	
3	Pintura interior + 0,05% de ZPT	ZPT 0,05%	8	3,76	96,4%	Ejemplo Comparativo
4	Pintura interior 2,5% de dispersión de IPBC	IPBC 1,0%	8	5,04	31,3%	Ejemplo Comparativo

ZPT = Zinc piritiona

IPBC = dispersión: concentrado de suspensión de 3-Iodopropinoxi-builacarbamato al 40%

*BIT = concentración total de 1,2-bencisotiazolin-3-ona

20 Este ensayo demostró la eficacia del complejo BIT/ZnO inmovilizado del Ejemplo 9 en muy baja concentración en contra *Escherichia coli* en una pintura plana interior a base de agua (aglutinante acrílico al 40%) con la prueba de JIS Z2801:2000 (E). Los datos muestran que *Escherichia coli* sobrevivió durante 8 horas en la pintura plana interior a base de agua (aglutinante acrílico al 40%) no tratado con el complejo BIT/ZnO inmovilizado. El complejo BIT/ZnO inmovilizado redujo el nivel de bacterias en un 99,8%, mientras que los materiales comparativos disponibles comercialmente fueron significativamente inferiores.

Ejemplo 17

25 Actividad del complejo BIT/ZnO inmovilizado en una pintura plana a base de agua contra *Pseudomonas aeruginosa* usando una prueba de JIS Z2801:2000 (E)

ES 2 418 155 T3

Prueba n°	Indicación de prueba	Conc. activa antimicrobiana %	Tiempo de contacto horas	Log (Ufc/cm ²)	% de tasa de muerte relacionada con la pintura de control	Observaciones
1a	Pintura interior - control	blanco	0	5,11	-	Inóculo recuperado
1b	Pintura interior - control	blanco	8	4,69	0%	control
2	Pintura interior + 0,15% de BIT inmovilizada / ej. 8	BIT* 0,05%	8	3,56	92,70%	
3	Pintura interior + 0,05% de ZPT	ZPT 0,05%	8	4,18	69,40%	Ejemplo Comparativo
4	Pintura interior 2,5% de dispersión de IPBC*	IPBC 1,00%	8	4,53	30,60%	Ejemplo Comparativo

La actividad del complejo BIT/ZnO inmovilizado del Ejemplo 8 como un bactericida de película seca contra *Pseudomonas aeruginosa* DSM 939 se determinó en Pintura mate diamante de ICI, Reino Unido, una pintura plana interior disponible comercialmente a base de agua (aglutinante acrílico al 40%) de acuerdo con la prueba de norma JIS Z2801:2000 (E). El análisis microbiológico se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 16.

5

ZPT = Zinc piritiona

IPBC = dispersión: concentrado de suspensión de 3-Iodopropinoxi-builacarbamato al 40%

*BIT = concentración total de 1,2-bencisotiazolin-3-ona

Este ensayo demostró la eficacia del complejo BIT/ZnO inmovilizado del Ejemplo 8 en muy baja concentración en contra *Pseudomonas aeruginosa* en una pintura plana interior a base de agua (aglutinante acrílico al 40%) con la prueba de JIS Z2801:2000 (E).

10

Ejemplo 18

Actividad del complejo BIT/ZnO inmovilizado en una pintura plana a base de agua contra *Pseudomonas aeruginosa* usando una prueba de JIS Z2801

15

Prueba n°	Indicación de prueba	Conc. activa antimicrobiana %	Tiempo de contacto horas	Log (Ufc/cm ²)	% de tasa de muerte relacionada con la pintura de control	Observaciones
1a a	Pintura de la pared interior - control	Blanco	0	4,18	-	Inóculo recuperado
1b	Pintura de la pared interior - control	Blanco	8	4,69	0%	control
2	Pared interior de pintura + 0,15% de BIT inmovilizado / ej. 8	BIT* 0,05%	8	1,08	99,98%	
3	Pared interior de pintura + 0,05% de	ZPT 0,05%	8	4,66	39,5%	Ejemplo

ES 2 418 155 T3

Prueba n°	Indicación de prueba	Conc. activa antimicrobiana %	Tiempo de contacto horas	Log (Ufc/cm ²)	% de tasa de muerte relacionada con la pintura de control	Observaciones
	ZPT					Comparativo
4	Pared interior de pintura 0,25% de dispersión de IPBC*	IPBC 0,1%	8	4,34	71,1%	Ejemplo Comparativo

5 La actividad del complejo BIT/ZnO inmovilizado del Ejemplo 8 como un bactericida de película seca contra *Pseudomonas aeruginosa* DSM 939 se determinó en la pintura que se describe en el ejemplo 15 de acuerdo con la prueba de JIS Z2801. El análisis microbiológico se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 16.

ZPT = Zinc piritiona

IPBC = dispersión: concentrado de suspensión de 3-Iodopropoxi-builacarbamato al 40%

*BIT = concentración total de 1,2-benzisothiazoiin-3-ona

10 Este ensayo demostró la eficacia del complejo BIT/ZnO inmovilizado del Ejemplo 8 en muy baja concentración en contra *Pseudomonas aeruginosa* en una pintura acrílica de pared interior usando el JIS Z2801.

Ejemplo 19

Actividad del complejo BIT/ZnO inmovilizado en una pintura plana a base de agua contra *Pseudomonas aeruginosa* usando una prueba de JIS Z2801 para simular condiciones ambientales severas

15 La actividad del complejo BIT/ZnO inmovilizado del Ejemplo 8 como un bactericida de película seca después del envejecimiento contra *Pseudomonas aeruginosa* DSM 939 se determinó en la pintura que se describe en el ejemplo 15 de acuerdo con la prueba de JIS Z2801. El análisis microbiológico se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 16. Después de equilibrarlas, las muestras se lixivian en agua (24 horas) para simular las condiciones de utilización en un ambiente severo. La película de pintura se limpió con un chorro de agua.

Prueba n°	Indicación de prueba	Conc. activa antimicrobiana %	Tiempo de contacto horas	Log (Ufc/cm ²)	% de tasa de muerte relacionada con la pintura de control	Observaciones
1a	Pintura de pared interior – control	blanco	0	4,18		Inóculo recuperado
1b	Pintura de pared interior - control	blanco	24	3,88	0%	control
2	Pintura de pared interior + 0,15% de BIT inmovilizado /ej. 8	BIT* 0,05%	24	2,52	95,7%	
3	Pintura de pared interior 0,05% de (ZPT)	ZPT 0,05%	24	3,04	85,5%	Ejemplo Comparativo
4	Pintura de pared interior 0,25% de dispersión de IPBC*	IPBC 0,1%	24	3,76	25,0%	Ejemplo Comparativo

ZPT = Zinc piritiona

ES 2 418 155 T3

IPBC = dispersión: concentrado de suspensión de 3-Iodopropinoxi-builacarbamato al 40%

*BIT = concentración total de 1,2-bencisotiazolin-3-ona

5 Este ensayo demostró la eficacia del complejo BIT/ZnO inmovilizado del Ejemplo 8 en muy baja concentración en contra *Pseudomonas aeruginosa* en una pintura acrílica de pared interior con la prueba de JIS Z2801 simulando condiciones ambientales severas.

Ejemplo 20

Actividad del complejo BIT/ZnO inmovilizado en una pintura plana a base de agua contra *Escherichia coli* usando una prueba de JIS Z2801 para simular condiciones ambientales severas

10 La actividad del complejo BIT/ZnO inmovilizado del Ejemplo 8 como un bactericida de película seca después de envejecimiento artificial contra *Escherichia coli* se determinó en una pintura mate diamante de ICI Reino Unido, una pintura plana interior a base de agua disponible comercialmente (aglutinante acrílico al 40%) de acuerdo con la prueba de JIS Z2801. Las muestras de pintura se prepararon como se describe en el ejemplo 19. El análisis microbiológico se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 16. Después de equilibrarlas, las muestras se lixiviaron en agua (24 horas) para simular las condiciones de utilización en un ambiente severo. La película de pintura se limpió con un chorro de agua.

Prueba n°	Indicación de prueba	Conc. activa antimicrobiana %	Tiempo de contacto horas	Log (Ufc/cm ²)	% de tasa de muerte relacionada con la pintura de control	Observaciones
1a	Pintura de pared interior – control	blanco	0	3,04		Inóculo recuperado
1b	Pintura de pared interior – control	blanco	24	3,30	0%	control
2	Pintura de pared interior + 0,15% de BIT inmovilizada / ej. 8	BIT* 0,05%	24	2,73	73%	
3	Pintura de pared interior + 0,05% de ZPT	ZPT 0,05%	24	3,04	20%	Ejemplo Comparativo
4	Pintura de pared interior 0,25% de dispersión de IPBC*	IPBC 0,1%	24	3,76	35%	Ejemplo Comparativo

ZPT = Zinc piritiona

IPBC = dispersión: concentrado de suspensión de 3-Iodopropinoxi-builacarbamato al 40%

*BIT = concentración total de 1,2-bencisotiazolin-3-ona

20 Este ensayo demostró la eficacia de complejo BIT/ZnO inmovilizado del Ejemplo 8 en muy baja concentración en contra *Escherichia coli* en una pintura plana interior a base de agua (aglutinante acrílico al 40%) mediante la prueba de JIS Z2801 simulando condiciones ambientales severas.

Ejemplo 21

La lixiviación del complejo BIT/ZnO inmovilizado en una pintura VOC a base de agua

25 Una pintura de compuesto orgánico de baja volatilidad a base de agua (VOC) se preparó de acuerdo con la siguiente fórmula:

ES 2 418 155 T3

Ingrediente:	% en peso	comentario
Agua	21,75	
Walocel XM 30.000 PV	0,20	MHEC modificado
Calgon N nuevo	0,20	Polifosfato
Hidróxido de sodio 25%	0,10	regulador de pH
Borchigel 76	0,25%	
Borchigen NA40	0,50%	
Kronos 2160	10,00%	pigmento de rutilo
Finntalc M 30 SL	5,00%	dilatador
Coalín	4,00%	dilatador
Omyacarb 10 GU	19,60%	dilatador
Omyacarb 5 GU	10,00%	dilatador
Molino de base de 30 min a 2000 ciclos/min		
Mowilith LDM 1871	23,00%	copolímero aglutinante de vinilo etileno
Agua	5,40%	

Preparación de la muestra de ensayo:

5 El complejo BIT inmovilizado del ejemplo 9 (10% BIT) se constituyó como el último componente de la pintura en los niveles indicados en la tabla siguiente. Como compuesto comparativo, se incorporó una solución comercialmente disponible de BIT-litio (Mergal® K10N) en la pintura (muestras 2 y 4) de la misma manera. Las pinturas de prueba se dejaron equilibrar durante una semana a temperatura ambiente. Papel de filtro redondo (5,5 cm de diámetro) se recubrió con las pinturas de prueba y las muestras resultantes se secaron a temperatura ambiente. Las muestras de ensayo se lixivian por el agua del grifo (9 litros por m²) en un vaso de precipitados. Después de los tiempos indicados en la Tabla a continuación, se tomaron y se secaron a temperatura ambiente, las muestras de ensayo. La concentración total de BIT en las películas de pintura de prueba se analizó por HPLC después de una hidrólisis alcalina y extracción de las películas de pintura lixiviados.

10

Muestra n°	Antimicrobiana a la pintura añadido	Sustancia antimicrobiana activa BIT % en peso/peso húmedo de pintura	% de lixiviación de 8 horas de BIT*	% de lixiviación de 24 horas de BIT*	Comentario
1	0,3% de BIT inmovilizada ej. 9	0,03%	42	17	
2	0,3% de una solución acuosa de sal de litio de BIT al 10%	0,03%	2	1	Ejemplo Comparativo
3	0,5% de BIT inmovilizada	0,05%	49	24	

Muestra nº	Antimicrobiana añadido a la pintura	Sustancia antimicrobiana activa BIT % en peso/peso húmedo de pintura	% de lixiviación de 8 horas de BIT*	% de lixiviación de 24 horas de BIT*	Comentario
	ej. 9				
4	0,5% de una solución acuosa de sal de litio de BIT al 10%	0,05%	1	1	Ejemplo Comparativo

Los resultados se expresan como % de la cantidad que se encuentra a partir de la muestra de la pintura original ("no lixiviado"). Esto elimina el error de las variaciones en el procedimiento de extracción y las tasas de recuperación.

Este ejemplo demuestra la inmovilización del complejo BIT/ZnO en una película de pintura VOC a base de agua.

5 Ejemplo 22

La lixiviación del complejo BIT/ZnO inmovilizado en una pintura de aglutinante alquídico-acrílico

10 La pintura de ensayo era Larco Tipo 147 (Dinamarca) disponible comercialmente, un recubrimiento superior reducible por agua para superficies de madera basado en un aglutinante híbrido alquido-acrílico. El complejo BIT inmovilizado del ejemplo 9 se incorporó en la pintura y las muestras de ensayo de película de pintura se prepararon como se describe en el ejemplo 21. Después de la equilibración, las muestras de pintura se lixiviaron como se describe en el ejemplo 21. El agua de lixiviación se cambió después de 24 horas.

Muestra nº	Antimicrobiano	Sustancia antimicrobiana activa BIT % en peso/peso húmedo de pintura	% de lixiviación de 24 horas de BIT*	% de lixiviación de 48 horas de BIT*	Comentario
1	0,3% de BIT inmovilizada ej. 9	0,03%	50	27	
2	0,3% de una solución acuosa de sal de litio de BIT al 10%	0,03%	7	0	Ejemplo Comparativo
3	0,5% de BIT inmovilizada ej. 9	0,05%	47	36	
4	0,5% de una solución acuosa de sal de litio de BIT al 10%	0,05%	10	2	Ejemplo Comparativo

Este ejemplo demuestra la inmovilización del complejo BIT/ZnO en una pintura de recubrimiento superior reducible por agua disponible comercialmente para superficies de madera basado en un aglutinante híbrido alquido-acrílico.

15 Si bien la invención se ha ilustrado por referencia a realizaciones específicas y preferidas, los expertos en la técnica entenderán que las variaciones y modificaciones pueden hacerse a través de la experimentación de rutina y práctica de la invención. Por lo tanto, la invención no pretende estar limitada por la descripción anterior, sino que se define por las reivindicaciones adjuntas y sus equivalentes.

REIVINDICACIONES

1. 1,2-Bencisotiazolin-3-ona o una sal del mismo caracterizado porque está inmovilizado sobre óxido de zinc.
- 5 2. Composición según la reivindicación 1, en el que la relación de peso a peso de 1,2-bencisotiazolin-3-ona:óxido de zinc es de 1:20 a 3:1.
3. Composición según la reivindicación 1 ó 2 en el que la cantidad de 1,2-bencisotiazolin-3-ona inmovilizado es del 40% al 100% de la cantidad total de 1,2-bencisotiazolin-3-ona.
4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el espectro infrarrojo incluye bandas a 910, 899 y 797 cm^{-1} .
- 10 5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el espectro infrarrojo no incluye bandas a 1645, 1055 y 880 cm^{-1} .
6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el que el complejo de 1,2-bencisotiazolin-3-ona/óxido de zinc inmovilizado tiene una distribución de tamaño de partículas de 0,8 μm 50%/10 μm 95%.
- 15 7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende además un componente del grupo que consiste en agentes antimicrobianos y conservantes de película fungicidas.
8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende además adyuvantes seleccionados del grupo que consiste en agentes aglutinantes orgánicos, disolventes auxiliares, aditivos de procesamiento, fijadores, plastificantes, estabilizadores UV o potenciadores de estabilidad, colorantes solubles en agua o insolubles en agua, pigmentos de color, secantes, inhibidores de corrosión, agentes antisedimentantes, agentes en contra de la formación de piel, y sales básicas complejas de ácidos carboxílicos.
- 20 9. Procedimiento de preparación de un complejo de 1,2-bencisotiazolin-3-ona/óxido de cinc inmovilizado que comprende las etapas de:

25 proporcionar una mezcla que incluye una cantidad eficaz de inmovilización de óxido de zinc; una fase líquida que incluye agua, un alcohol $\text{C}_1\text{-C}_4$ ramificado o no ramificado, o una mezcla de los mismos; y un agente antimicrobiano disuelto en la fase líquida y seleccionado del grupo que consiste en 1,2-bencisotiazolin-3-ona, sales de 1,2-bencisotiazolin-3-ona, y mezclas de los mismos; y

precipitar el agente antimicrobiano para producir un complejo de 1,2-bencisotiazolin-3-ona/óxido de cinc inmovilizado.
- 30 10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que la relación de peso a peso del agente antimicrobiano:óxido de zinc es de 1:20 a 3:1.
11. El procedimiento de la reivindicación 9 ó 10 en el que la fase líquida incluye agua.
12. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que la fase líquida tiene un pH de 7 a 8,5.
- 35 13. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que la mezcla incluye un compuesto de cinc seleccionado de entre el grupo que consiste en cloruro de cinc, bromuro de cinc, acetato de cinc, formiato de cinc, y nitrato de cinc y mezclas de los mismos.
14. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que el agente antimicrobiano se precipita por enfriamiento de la mezcla, mediante la neutralización de la mezcla, o por molienda de la mezcla.
- 40 15. El procedimiento de la reivindicación 9 en el que el complejo de 1,2-bencisotiazolin-3-ona/óxido de cinc inmovilizado se prepara como material sólido o como concentrado para dispersión.
16. Complejo inmovilizado de 1,2-bencisotiazolin-3-ona/óxido de zinc que se puede preparar por cualquiera de los procedimientos de las reivindicaciones 9 a 15.
17. Uso de una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 ó 16 como agente antimicrobiano.
- 45 18. Uso según la reivindicación 17 en el que la composición se utiliza para la protección de pinturas y recubrimientos de base acuosa, adhesivos, cementos para juntas, selladores, compuestos de calafateo, tintas de impresión, fluidos para trabajo de metales, emulsiones de polímeros, dispersiones de pigmentos, productos industriales acuosos, lubricantes, o calafateos.

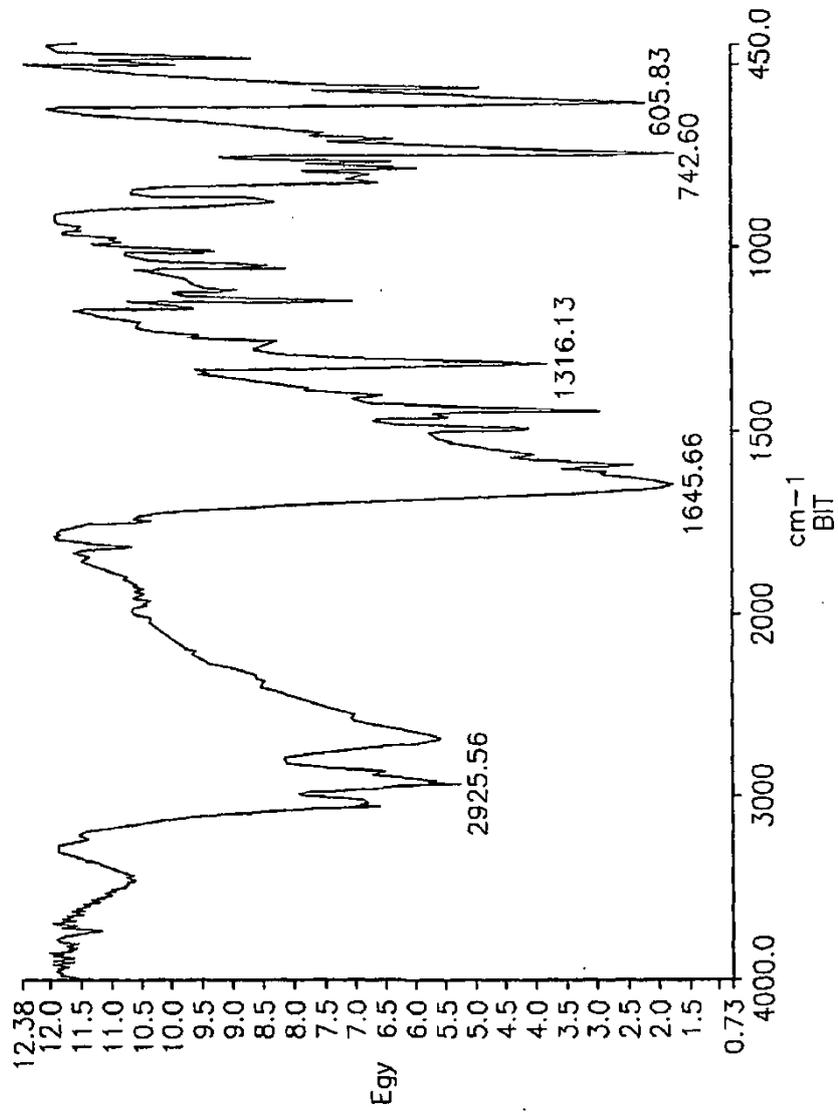


FIG. 1

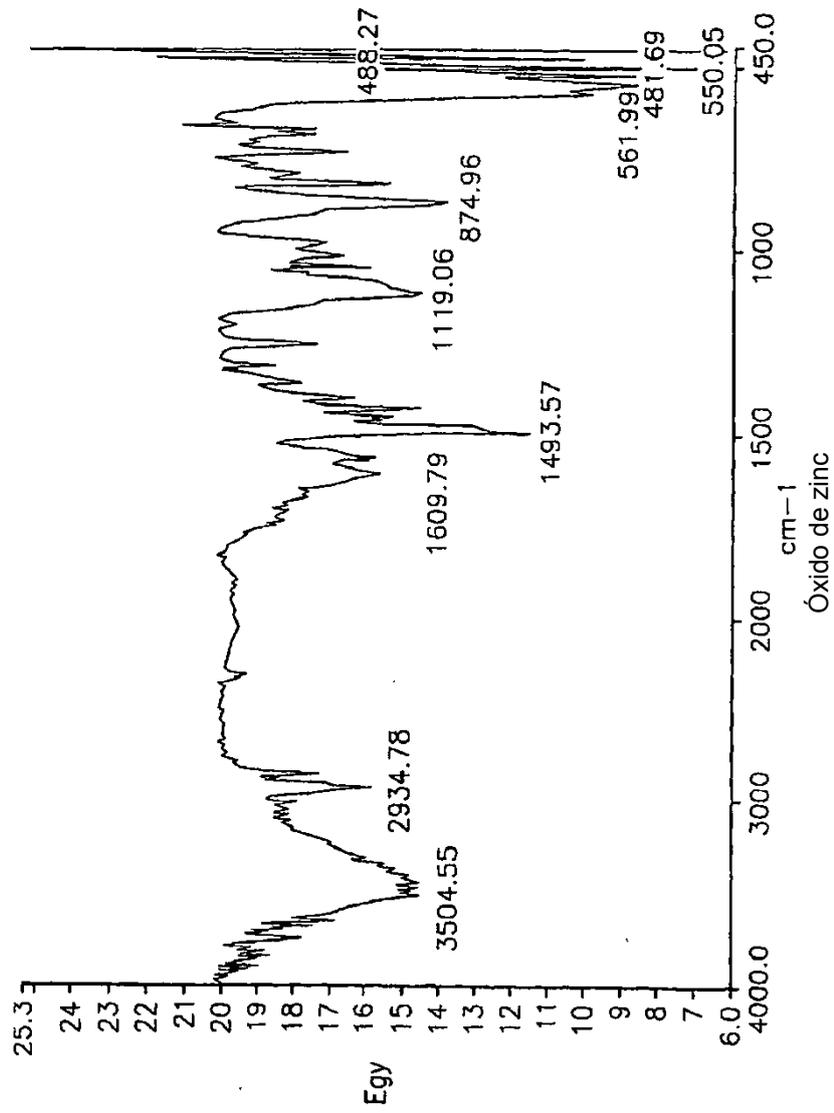


FIG. 2

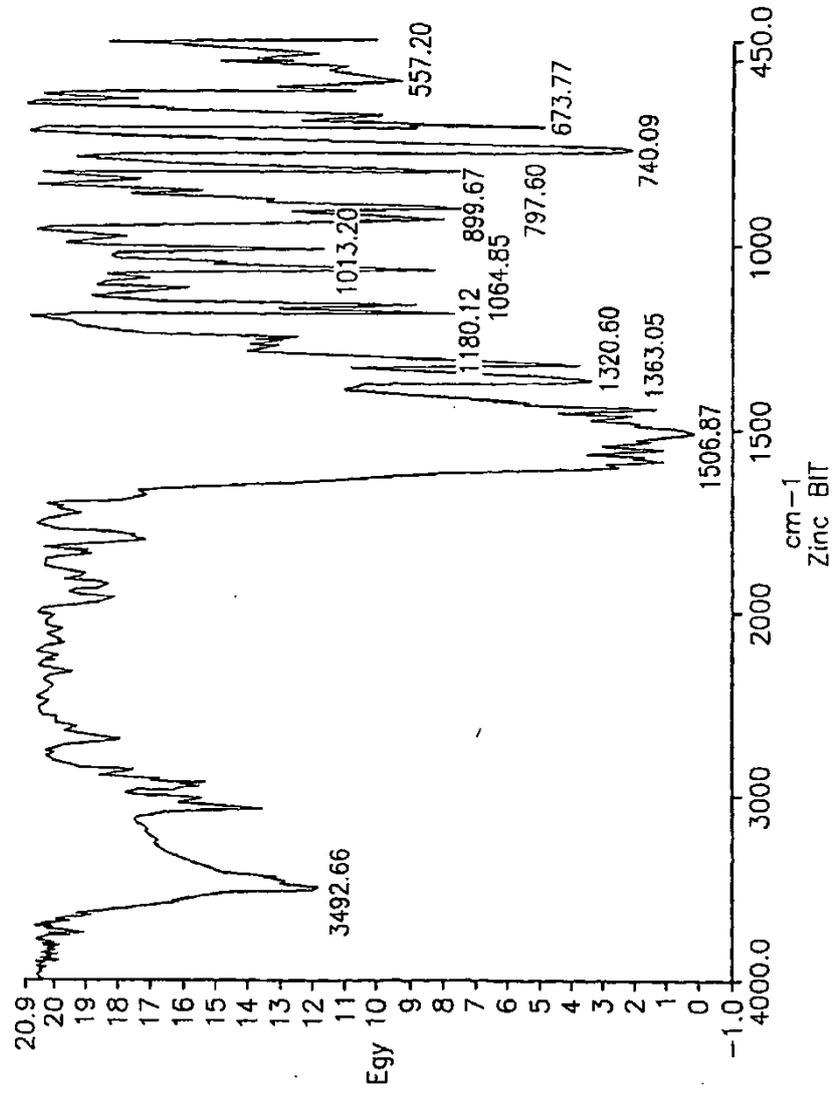
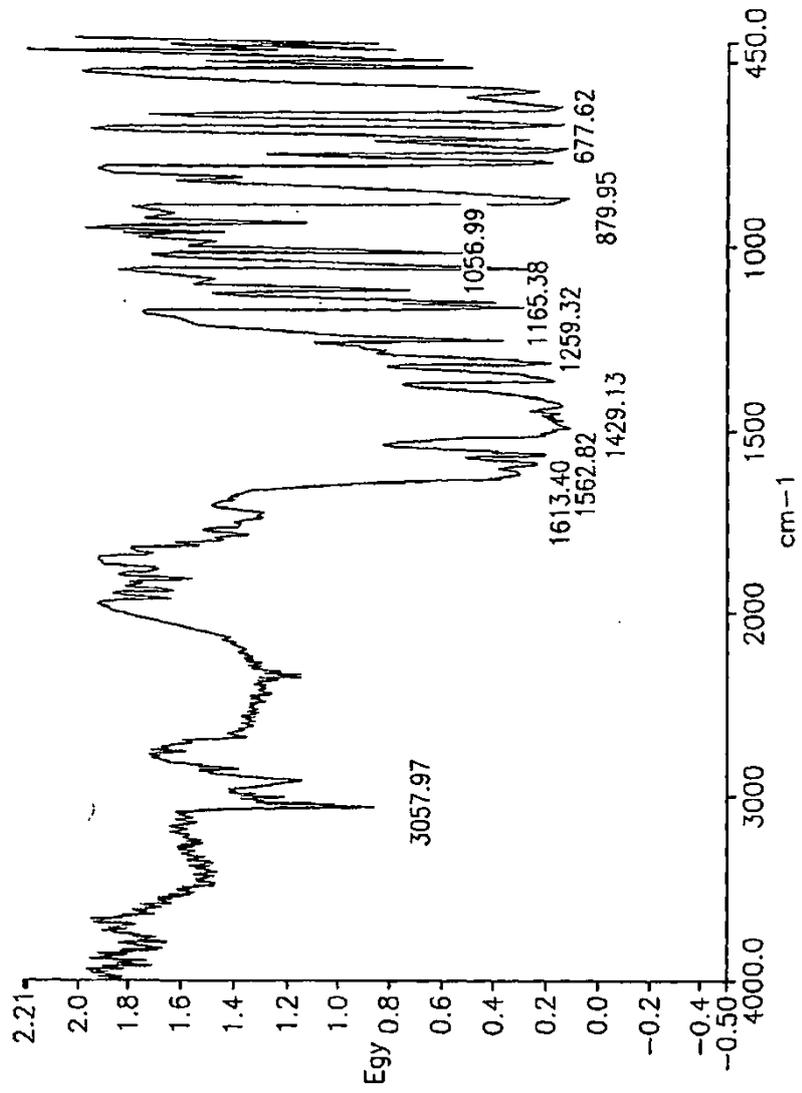


FIG. 3



Litio BIT

FIG. 4