

434734

-3 MAR. 1975

P.- 59.597

Case 3221-F.29

Int. Cl.: C09C; C09D

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de TENNECO CHEMICALS, INC.

entidad norteamericana

establecida en Park 80 Plaza West-1, Saddle Brook, Nueva Jersey 07662, Estados Unidos de América

por: "METODO DE REPRIMIR EL CRECIMIENTO DE HONGOS Y BACTERIAS EN UNA COMPOSICION DE RECUBRIMIENTO DE SUPERFICIES"

(Clase Internacional C09D, A01N)

19-2-75.

Esta invención se refiere a composiciones de recubrimiento de superficies que poseen resistencia mejorada al daño que resulta del ataque por bacterias, hongos y otros microorganismos. Más particularmente, se refiere a composiciones de recubrimiento de superficies que contienen una cantidad eficaz como biocida, de una oxazolidina sustituida.

Es bien conocido en la técnica, que las pinturas y los barnices con frecuencia tienen una resistencia inadecuada a la acción de microorganismos. Algunas de estas composiciones de recubrimiento, tales como esmaltes y pinturas de casas, contienen como aglutinantes resinosos aceites secantes, barnices oleo-resinosos, o resinas alquídicas, que están sometidos a ataque por hongos y bacterias. Otros, por ejemplo, dispersiones acuosas de polímeros lineales sintéticos, insolubles en agua, contienen, en general, como plastificantes y espesantes, sustancias de origen animal o vegetal que hacen que las composiciones sean propensas al mildiu. El daño resultante de las composiciones de recubrimiento de superficies, impide gravemente su utilización a toda escala, en particular en aquellos campos y en aquellas aplicaciones que están predispuestas a tal ataque.

Han sido sugeridas diversas sustancias biocidas para usar en composiciones de recubrimiento de superficies.

perficies, pero ninguna ha puesto de manifiesto ser totalmente satisfactoria. Algunas no proporcionan la protección prolongada necesaria contra el ataque por microorganismos, mientras que otras sufren coloración por sulfuros y todavía otras se hidrolizan en sistemas de pinturas acuosas, alcalinos, o se separan del recubrimiento aplicado mediante emigración, volatilización, o lixiviación una vez que el recubrimiento ha sido esparcido en forma de capa delgada sobre la superficie que ha de ser protegida. Algunas sustancias biocidas hacen que las composiciones de recubrimiento gelifiquen o comuniquen color u olor a las mismas.

Esta invención se refiere a biocidas que tienen un valor particular en composiciones de recubrimiento de superficies. Estos biocidas, que son enteramente compatibles con los aglutinantes resinosos que se usan habitualmente en composiciones de recubrimiento de superficies y que son resistentes a la coloración por sulfuros, proporcionan excelente y prolongada resistencia al deterioro resultante del ataque por bacterias, hongos y otros microorganismos sin afectar de modo adverso al color, pH, viscosidad y otras propiedades físicas de las composiciones de recubrimiento de superficies.

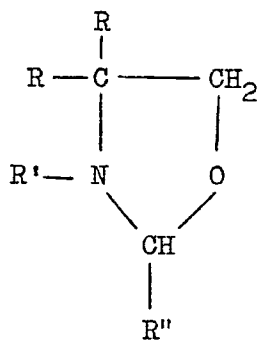
Los compuestos biocidas que se usan en las

19-2-75.

composiciones de recubrimiento de superficies, de esta invención incluyen

(a) compuestos que tienen la fórmula estructural

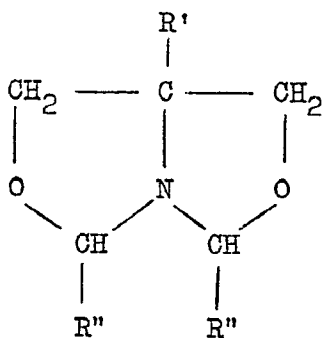
5



10

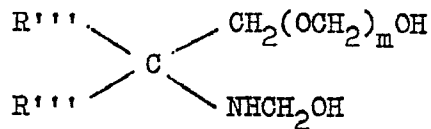
(b) compuestos que tienen la fórmula estructural

15



20

(c) compuestos que tienen la fórmula estructural



25

19-2-75.

en donde cada R representa alcoholo de 1 a 6 átomos de carbono, hidroximetilo, o hidroximetoximetilo; R' representa hidrógeno, alcoholo de 1 a 6 átomos de carbono, fenilo, halofenilo, o  $-(CH_2O)_nCH_2OH$ ; cada R'' representa hidrógeno, alcoholo de 1 a 6 átomos de carbono, cloroalcoholo de 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, halofenilo, hidroximetilo, o  $-(CH_2)_nCHO$ ; cada R''' representa alcoholo de 1 a 6 átomos de carbono; m representa 0 ó 1; y n representa un número comprendido entre 0 y 4; y

5

10 (d) mezclas de estos compuestos.

Ejemplos de los compuestos biocidas mono cíclicos de esta invención incluyen 4,4-dimetiloxazolidina, 4-metil-4-hexiloxazolidina, 4,4-di-terc-butiloxazolidina, 4-metil-4-hidroximetiloxazolidina, 4,4-di(hidroximetil)oxazolidina, 3-hidroximetil-4,4-dimetiloxazolidina, 3-metil-4,4-dietiloxazolidina, 3-fenil-4-metil-4-hidroximetiloxazolidina, 3-p-clorofenil-4,4-diisopropiloxazolidina, 2-metil-3-terc-butil-4,4-di(hidroximetil)oxazolidina, 2-formil-4,4-dimetiloxazolidina, 2-( $\alpha$ -cloroetil)-4,4-dimetiloxazolidina, 2-fenil-4-metil-4-hidroximetiloxazolidina, 2-p-clorofenil-4-metil-4-hidroximetiloxazolidina, y 2-(2,4-diclorofenil)-4,4-dipropiloxazolidina. Ejemplos de las oxazolidinas bicíclicas incluyen las siguientes: 5-metil-1-aza-3,7-dioxabicyclo(3,3,0)octano, 5-(2-etilbutil)-1-aza-3,7-dioxabicyclo(3,3,0)octano.

15

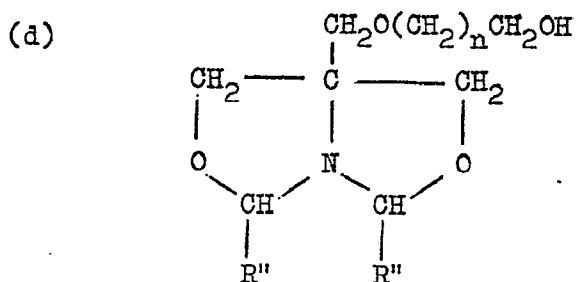
20

25

19-2-75.

clo(3,3,0)octano, 5-hidroximetil-1-aza-3,7-dioxabici-  
 clo(3,3,0) octano, 5-hidroximetoximetil-1-aza-3,7-dio-  
 xabicciclo(3,3,0) octano, 2,5-bis(hidroximetil)-1-aza-  
 -3,7-dioxabicciclo(3,3,0) octano, 2-fenil-5-hidroxime-  
 5 til-1-aza-3,7-dioxabicciclo(3,3,0)octano, 2-( $\alpha$ -cloro-  
 til)-5-metil-1-aza-3,7-dioxabicciclo(3,3,0)octano,  
 2,8-bis(2-etilbutil)-5-metil-1-aza-3,7-dioxabicciclo(3,3,0)  
 octano, 2-fenil-5-etil-1-aza-3,7-dioxabicciclo(3,3,0)octa-  
 no, 2,8-bis(2,6-diclorofenil)-5-isopropil-1-aza-3,7-dio-  
 10 xabicciclo(3,3,0)octano, 2-formil-5-etil-1-aza-3,7-dioxabi-  
 cciclo(3,3,0)octano, 2,5,8-trimetil-1-aza-3,7-dioxabici-  
 clo(3,3,0)octano, y 2,8-dietil-5-hidroximetil-1-aza-3,7-  
 -dioxabicciclo(3,3,0)octano. Son ilustrativos de los com-  
 puestos acíclicos 2-(N-hidroximetilamino)-2-metilpropa-  
 15 nol-1-hemiformal, 2-(N-hidroximetilamino)-2-etilbutanol-1.  
 2-(N-hidroximetilamino)-2-hexiloctanol-1-hemiformal,  
 2-(N-hidroximetilamino)-2-etiloctanol-1, y 2-(N-hidroxi-  
 metilamino)-2-metilhexanol-1.

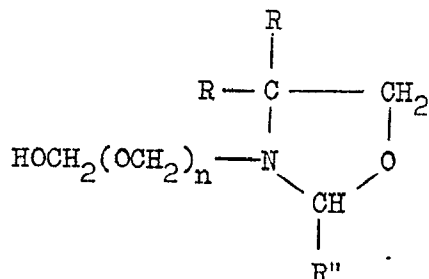
Un grupo preferido de los compuestos bio-  
 20 cidas de esta invención son las polioximetilenoxazolidi-  
 nas que tienen las fórmulas estructurales



25  
 19-2-75.

y (e)

5



10

en donde R, R'', y n tienen los significados anteriormente citados.

15

20

25

19-2-75.

Son ilustrativas de las polioximetilenoxazolidinas bicíclicas las siguientes: 5- $\overline{\text{hidroximetil}}$ -di(oximetilen) $\overline{\text{7}}$ -1-aza-3,7-dioxabicyclo(3,3,0)octano, 5- $\overline{\text{hidroximetil}}$ -tri(oximetilen) $\overline{\text{7}}$ -1-aza-3,7-dioxabicyclo(3,3,0)octano, 2-fenil-5- $\overline{\text{hidroximetil}}$ -tetra(oximetilen) $\overline{\text{7}}$ -1-aza-3,7-dioxabicyclo(3,3,0)octano, 2,8-bis( $\alpha$ -cloroetil)-5- $\overline{\text{hidroximetil}}$ -penta(oximetilen) $\overline{\text{7}}$ -1-aza-3,7-dioxabicyclo(3,3,0)octano, 2,8-bis(p-clorofenil)-5- $\overline{\text{hidroximetil}}$ -tri(oximetilen) $\overline{\text{7}}$ -1-aza-3,7-dioxabicyclo(3,3,0)octano, 2-hidroximetil-5- $\overline{\text{hidroximetil}}$ -tetra(oximetilen) $\overline{\text{7}}$ -1-aza-3,7-dioxabicyclo(3,3,0)octano, 2,8-bis(2-etilbutil)-5- $\overline{\text{hidroximetil}}$ -tri(oximetilen) $\overline{\text{7}}$ -1-aza-3,7-dioxabicyclo(3,3,0)octano, y 2,8-bis(hidroximetil)-5- $\overline{\text{hidroximetil}}$ -di(oximetilen) $\overline{\text{7}}$ -1-aza-3,7-dioxabicyclo(3,3,0)octano. Ejemplos de las polioximetilenoxazolidinas mono-

cíclicas incluyen 3-hidroximetiloximetilen-4,4-dimetiloxazolidina, 3- $\overline{\text{hidroximetil-di(oximetilen)}}$ -4,4-dietiloxazolidina, 3- $\overline{\text{hidroximetil-tri(oximetilen)}}$ -4,4-dietiloxazolidina, 3- $\overline{\text{hidroximetil-tetra(oximetilen)}}$ -4-metil-4-isopropiloxazolidina, 2-hexil-3- $\overline{\text{hidroximetil-tri(oximetilen)}}$ -4,4-di(hidroximetil)oxazolidina, 2-fenil-3- $\overline{\text{hidroximetil-di(oximetilen)}}$ -4-hexil-4-hidroximetiloxazolidina, 2-p-clorofenil-3-(hidroximetiloximetilen)-4,4-(hidroximetil)oxazolidina, 2-hidroximetil-3- $\overline{\text{hidroximetil-di(oximetilen)}}$ -4,4-dibutiloxazolidina, y 2,3-bis(hidroximetiloximetilen)-4,4-dimetiloxazolidina.

Son preferidas en particular para usar en composiciones de recubrimiento de superficies, las polioximetilenoxazolidinas en las que el número total de unidades de oximetileno ( $-\text{CH}_2\text{O}$ ) en uno o más de los sustituyentes en el anillo de oxazolidina no es superior a seis. Aun cuando compuestos que poseen más de seis unidades de oximetileno en sus substituyentes del anillo, son muy efectivos para reprimir el crecimiento de bacterias y hongos, tienden a ser algo inestables en composiciones de recubrimiento de superficies y las comunican el olor del formaldehído. Ejemplos de los compuestos bicíclicos preferidos en particular, incluyen polioximetilenoxazolidinas en las que

25  
19-2-75.

(i) el sustituyente en posición 5 es

$-(\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{O}))_{1-4}-\text{CH}_2\text{OH}$  y los sustituyentes en las posiciones 2 y 8 son hidrógeno, alcoholo, fenilo o halofenilo;

(ii) el sustituyente en posición 5 es  $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{OH}$ , en la posición 2 es  $-(\text{CH}_2\text{O})_{0-2}\text{CH}_2\text{OH}$ , y en la posición 8 es hidrógeno, alcoholo, fenilo o halofenilo;

(iii) el sustituyente en la posición 5 es  $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_{1-2}-\text{CH}_2\text{OH}$ , y los sustituyentes en las posiciones 2 y 8 son  $-\text{CH}_2\text{OH}$ .

Ejemplos de los compuestos monocíclicos particularmente preferidos incluyen polioximetilenoazolidinas en las que

(i) el sustituyente en posición 2 es hidrógeno, alcoholo, fenilo o halofenilo, en la posición 3 es  $-(\text{CH}_2\text{O})_{1-4}-\text{CH}_2\text{OH}$ , y los sustituyentes en posición 4 son alcoholo;

(ii) el sustituyente en posición 2 es  $-(\text{CH}_2\text{O})_{0-3}\text{CH}_2\text{OH}$ , en posición 3 es  $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OH}$ , y en la posición 4 son alcoholo;

(iii) el sustituyente en posición 2 es  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , en posición 3 es  $-(\text{CH}_2\text{O})_{1-2}\text{CH}_2\text{OH}$  y uno o ambos de los sustituyentes en posición 4 son  $-\text{CH}_2\text{OH}$ .

Los compuestos biocidas de esta invención pueden ser preparados mediante cualquier procedimiento

adecuado y conveniente. Por ejemplo, pueden ser preparados por reacción de un aminoalcohol con un aldehído, a una temperatura comprendida entre 20°C y 100°C, aproximadamente. La reacción se lleva a cabo preferiblemente, en solución acuosa, a temperatura ambiente. Son ilustrativos de los aminoalcoholes que pueden ser usados en la reacción, 2-amino-2-metilpropanol-1, 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol, 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol, y tris(hidroximetil)aminometano. El aldehído puede ser un aldehído alifático, tal como formaldehído, acetaldehído, butiraldehído,  $\alpha$ -cloroacetaldehído, o 2-etilbutiraldehído; un aldehído aromático, tal como benzaldehído, p-clorobenzaldehído, o 2,4-diclorobenzaldehído; o un dialdehído tal como glioxal, aldehído succínico o aldehído glutárico. Puede usarse un aldehído único o una mezcla de aldehídos. Alternativamente, las polioximetilenoazolidinas pueden ser preparadas mediante la reacción de una oxazolidina apropiada, con formaldehído y/o paraformaldehído.

Las oxazolidinas sustituidas se preparan preferiblemente, mezclando un aminoalcohol con una solución acuosa que contiene formaldehído y, facultativamente, otro aldehído, a temperatura ambiente, para formar una solución acuosa que contiene de 20 por ciento a 80 por ciento en peso, y, de preferencia, de 40 por ciento

19-2-75.

a 60 por ciento en peso, de una o más de las oxazolidi-  
nas sustituidas anteriormente indicadas. La solución  
acuosa pueden usarse después sin purificación o trata-  
5 miento adicional distinto del ajuste de la concentra-  
ción del producto de reacción, al nivel deseado, para  
proteger las composiciones de recubrimiento de superfi-  
cies del ataque por bacterias y hongos. Además de cos-  
tar menos que las oxazolidinas purificadas y ser más fá-  
ciles de incorporar en las composiciones acuosas de re-  
10 cubrimiento de superficies, las soluciones acuosas de  
oxazolidina proporcionan una mejor actividad biocida pa-  
ra una concentración dada de la oxazolidina en la compo-  
sición de recubrimiento de superficies. A diferencia de  
la mayor parte de las otras composiciones acuosas de  
15 recubrimiento de superficies que contienen un biocida,  
las composiciones de recubrimiento de superficies a las  
que han sido añadidas las soluciones acuosas de polioxi-  
metilenoaxazolidina, tienden a tener un color más ligero  
al envejecer.

20 Las oxazolidinas sustituidas de esta inven-  
ción pueden ser usadas para comunicar resistencia fren-  
te a bacterias y a hongos, a una amplia variedad de com-  
posiciones de recubrimiento de superficies, incluyendo  
sistemas de recubrimiento tanto a base de agua como a  
25 base de disolventes orgánicos.

19-2-75.

En una realización preferida de la inven  
ción, las oxazolidinas sustituidas se usan como biocida  
en composiciones acuosas de recubrimiento de superficies  
que contienen de 10 por ciento a 60 por ciento en peso,  
5 aproximadamente, de un aglutinante resinoso formador de  
películas, insoluble en agua, que es un aglutinante  
oleo-resinoso, un polímero de adición lineal sintético,  
o una mezcla de estos aglutinantes. Las dispersiones  
acuosas útiles de polímeros de adición lineales sintéti  
10 cos, se preparan habitualmente mediante polimerización  
en emulsión de monómeros con insaturación etilénica. Son  
ilustrativos de estos polímeros los compuestos poli(ace  
tato de vinilo), poli(butirato de vinilo), poli(cloruro  
de vinilo), copolímeros de acetato de vinilo con cloruro  
15 de vinilo o acrilonitrilo, copolímeros de cloruro de vi  
nilo con cloruro de vinilideno, polietileno, poliisobu  
tileno, poliestireno, copolímeros de estireno con anhi  
drido maleico o butadieno, copolímeros de acrilonitrilo  
con butadieno, copolímeros de ésteres del ácido metacrí  
20 lico de alcoholes que tienen de 1 a 8 átomos de carbono,  
con acetato de vinilo, cloruro de vinilo, acrilonitrilo,  
o estireno, copolímeros de ésteres del ácido acrílico  
de alcoholes que tienen de 1 a 8 átomos de carbono con  
acetato de vinilo, cloruro de vinilo, acrilonitrilo o  
25 estireno, y sus mezclas. Los aglutinantes oleo-resinosos

19-2-75.

adecuados incluyen aceites secantes, tales como aceite de linaza, aceite de madera, aceite de soja, aceite de ricino deshidratado, aceite de cártamo o aceite de pescado, aceites secantes con cuerpo, mezclas de aceites se-  
5 cantes o aceites secantes con cuerpo, con un componente resinoso tal como resina tratada con cal, una goma de tipo éster o una resina fenólica; barnices oleo-resino-  
sos formados mediante calentamiento de una de las resi-  
nas antes citadas con uno o más aceites secantes o acei-  
10 tes secantes con cuerpo; resinas alquídicas, que son productos resinosos que resultan de la reacción de un alcohol polivalente, tal como pentaeritrita o glicerina, con un ácido dicarboxílico, tal como el anhídrido ftáli-  
co, y ácidos grasos; y mezclas de los mismos.

15 Las oxazolidinas sustituidas pueden ser usadas también como biocidas en sistemas a base de disolventes orgánicos que contienen un aglutinante oleo-re-  
sinoso tal como se ha definido anteriormente en esta me-  
moria.

20 La adición a composiciones de recubrimien-  
to de superficies de una cantidad tan pequeña como 0,10 por ciento en peso de uno o más de los compuestos bio-  
cidas de esta invención, ocasionará una mejora aprecia-  
ble en la resistencia de la composición al ataque por  
25 hongos y bacterias. Puede usarse tres por ciento o más

19-2-75.

de los compuestos biocidas, pero estas cantidades mayores ordinariamente no proporcionan una mejora adicional en las propiedades de las composiciones de recubrimientos de superficies y, por esta razón, no se utilizan habitualmente. La cantidad del compuesto biocida que proporciona una protección óptima para las composiciones de recubrimiento de superficies, depende de factores tales como la elección del compuesto biocida, la elección del aglutinante resinoso y de otros ingredientes de la composición y de la cantidad de cada una de estas sustancias que se usa, así como de la aplicación a que se destina la composición de recubrimiento. En la mayor parte de los casos se usa de 1 por ciento a 2 por ciento de una oxazolidina, basado en el peso de la composición, para proteger las composiciones de recubrimiento de superficies del ataque por hongos. De preferencia se incorpora en las composiciones acuosas de recubrimiento de superficies de 0,1 por ciento a 0,5 por ciento de las oxazolidinas, basado en el peso de la composición, para protegerlas del ataque por bacterias.

Además del aglutinante resinoso y el compuesto biocida, las composiciones de recubrimiento de superficies pueden contener diversas sustancias auxiliares, tales como pigmentos, diluyentes, disolventes, colorantes, agentes desespumantes, desecantes, espesantes,

25.  
19-2-75.

emulgentes, plastificantes, y semejantes, en las cantidades usadas habitualmente para estos fines.

5 Los compuestos biocidas pueden ser incorporados a las composiciones de recubrimiento de superficies mediante cualquier procedimiento conveniente. Según se ha indicado anteriormente en esta memoria, pueden mezclarse soluciones acuosas que contienen las oxazolidinas, con la composición acuosa de recubrimiento de superficies. Alternativamente, los compuestos biocidas  
10 pueden combinarse con los pigmentos y otros componentes para formar una fase de pigmento que se mezcla con el aglutinante resinoso y el agua o el disolvente orgánico, para formar la composición de recubrimiento de superficies.

15 La invención se ilustra adicionalmente mediante los ejemplos siguientes.

Ejemplo 1

A. Se preparó una pintura de látex de poliacetato de vinilo, mezclando los productos siguientes:  
20

19-2-75.

		<u>Partes en peso</u>
	Agua	481,5
5	Solución acuosa al 25% de sal sódica de copolímero de anhídrido maléico/diisobutileno	24
	Pirofosfato de potasio	3
	Alcanolamida de ácido graso de cadena larga	9
	Desespumante	6
10	Etilenglicol	75
	Solución acuosa al 1-1/4% de hidroxietilcelulosa	375
	Emulsión acuosa conteniendo 55% de poli(acetato de vinilo)	1299
15	Eter dietílico del dietilenglicol	30
	Dióxido de titanio	690
	Talco	345
	Metasilicato de calcio	150

20 Esta pintura tenía las propiedades siguientes determinadas mediante procedimientos tipo de ensayo de pinturas:

	Viscosidad	65 U.K.
	Viscosidad Brookfield (Huso Nº 4, 60 rpm)	800 cps
	pH	7,8
25	Indice de amarillez	3,0

19-2-75.

Se añadieron a porciones de esta pintura pequeñas cantidades de los compuestos biocidas de esta invención o de biocidas comparativos.

5 B. Se preparó una pintura de látex acrílico mezclando los productos siguientes:

	<u>Partes en peso</u>
	168
	6
10	27
	12
	300
	60
15	750
	90
	375
	6
20	1642

24 Esta pintura tenía las propiedades siguientes:

19-2-75.

	Viscosidad	72 U.K.
	Viscosidad Brookfield (Huso No 3, 60 rpm)	1250 cps.
	pH	9,2
5	Indice de amarillez	2,6

Se añadieron a porciones de esta pintura cantidades pequeñas de los compuestos biocidas de esta invención o biocidas comparativos.

10 C. Se preparó una pintura de casas, para exterior, mezclando los productos siguientes:

		<u>Partes en peso</u>
	Carbonato básico de plomo	288
	Oxido de zinc	232
	Dióxido de titanio (rutilo)	140
15	Talco	260
	Aceite de linaza	242
	Aceite de linaza con cuerpo	114
	Alcoholes minerales	114
	Agente anti-desconchamiento	2
20	Naftenato de manganeso (6%)	2,27
	Naftenato de plomo (24%)	11,3

Se añadieron a porciones de esta pintura, pequeñas cantidades de los compuestos biocidas de esta invención o biocidas comparativos.

25 D. La pintura de látex de poli(acetato de  
19-2-75.

vinilo), la pintura de látex acrílico y la pintura a base de aceite, se evaluaron por medio de un ensayo de difusión en ágar. En este ensayo, se inocula ágar con el organismo de ensayo, se coloca la pintura tratada en una perforación en el ágar y después de incubar a 28°C y 85-95% de humedad relativa, se mide la actividad del biocida mediante zonas de inhibición. Los compuestos biocidas ensayados y los resultados obtenidos se indican en la Tabla I. En esta tabla

- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 19-2-75.
- ZO = Zona de crecimiento inhibido en mm.  
O = Sin zona de inhibición; no hay crecimiento  
Tr = Zona de indicios de crecimiento inhibido
- = No se ensayó
- Bacteria A - Cepas mixtas de corrupción de la pintura  
B - Pseudomonas aeruginosa  
C - Aerobacter aerogenes
- Hongos D - Pullularia pullulans  
E - Penicillium crustosum  
F - Aspergillus niger

#### Ejemplo 2

Se evaluó una serie de los compuestos biocidas de esta invención al nivel de 2% en una pintura

de látex de poli(acetato de vinilo), una pintura de látex acrílico y una pintura a base de aceite, mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 1D. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla II.

5

#### Ejemplo 3

Se preparó una serie de soluciones acuosas de los biocidas de esta invención mezclando un aminoalcohol con una solución acuosa de formaldehído al 37%, a temperatura ambiente. Los aminoalcoholes usados, las cantidades de formaldehído añadidas y la composición de las soluciones que resultan se indican en la Tabla III.

10

#### Ejemplo 4

a) Se evaluaron las soluciones acuosas descritas en el Ejemplo 3 como biocidas para pinturas, mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 1D. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla IV.

15

(b) Las pinturas que contienen las soluciones acuosas del Ejemplo 3 se almacenaron durante 4 semanas a 49°C y después se evaluaron. Los resultados obtenidos, que se indican en la Tabla V, indican que las soluciones habían perdido poco o nada de su actividad biocida en el almacenamiento.

20

#### Ejemplo 5

A porciones de la pintura de látex de

25

19-2-75.

poli(acetato de vinilo) cuya preparación se describe en el Ejemplo 1A, se añadieron pequeñas cantidades de las soluciones biocidas acuosas cuya preparación se describe en el Ejemplo 3. Las pinturas tratadas que resultan se evaluaron mediante el procedimiento siguiente:

Un inóculo bacteriano mixto constituido por Pseudomonas aeruginosa ATCC 10445, Aerobacter aerogenes ATCC 7256, Bacillus subtilis, Bacillus megsterium y Bacillus licheniformis, fue preparado mediante incubación de frascos de dilución de leche inoculados (0,5 ml) que contenían 50 ml de Trypticase-Soy Agar solidificado.

Después de incubar durante 18 a 24 horas a 35°C, se separaron los cultivos de la superficie del ágar, se diluyó a un volumen apropiado en solución amortiguadora de fosfato (0,05 M, pH 7,0), y se inoculó en porciones de 300 g de las pinturas de ensayo. La cantidad del cultivo añadido a la pintura era tal que el nivel final de bacterias estaba comprendido entre  $0,5 \times 10^6$  y  $3 \times 10^6$  por gramo de pintura. Después de mezclar a fondo, se incubaron las pinturas a 35°C a humedad relativa de 90 por ciento. A intervalos, durante la incubación, se efectuaron medidas de viabilidad de las bacterias y de viscosidad de la pintura. El ensayo de viabilidad se llevó a cabo añadiendo una parte alícuota de

19-2-75.

la pintura de Trypticase-Soy Broth, incubando durante 48 horas a 35°C y después sembrando la misma por rayado en una placa de Trypticase-Soy Agar. Después de un período de incubación de 34 horas a 35°C, se examinaron las placas para apreciar el crecimiento a lo largo de la raya. Los resultados obtenidos se describen en la Tabla VI + (crecimiento presente) o - (crecimiento ausente). La viscosidad de las muestras de pinturas se midió con un Viscosímetro Brookfield usando un huso del No 3 a 60 rpm. El tanto por ciento de disminución de la viscosidad de cada una de las pinturas tratadas durante el periodo de incubación se relaciona en la Tabla VI.

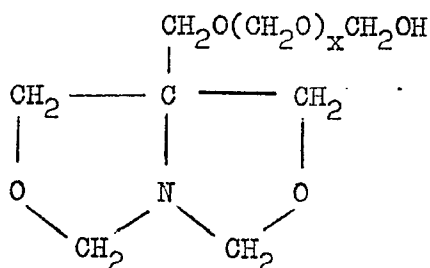
#### Ejemplo 6

Una mezcla de 60,5 gramos (0,5 moles) de tris(hidroximetil)aminometano, 121,5 gramos (1,5 moles) de solución acuosa de formaldehído al 37%, y 31,6 gramos (1,0 mol) de paraformaldehído de 95%, fue agitada y calentada a la temperatura de reflujo hasta que se obtuvo una solución homogénea. La solución se enfrió y se filtró. Se obtuvieron 213 gramos de una solución de color amarillo, clara, que contenía 43,1% de agua y 56,9% de sólidos. El pH de una solución 0,1 M del producto era de 6,6. Se puso de manifiesto mediante análisis de RMN, IR y CG de sus éteres silílicos, que el producto era una mezcla de 5-hidroximetil-1-aza-3,7-dio

19-2-75.

xabicyclo(3,3,0)octano, 5-hidroximetoximetil-1-aza-3,7-dioxa  
 bicyclo(3,3,0)octano y 5-hidroximetilpolioximetilen-1-  
 -aza-3,7-dioxabicyclo(3,3,0)octanos, que tenían la fórmu  
 la estructural

5



10

en donde x representa números comprendidos entre 1 y 3.

#### Ejemplo 7

Una mezcla de 60,5 gramos (0,5 moles) de  
 15 tris(hidroximetil)-aminometano, 121,5 gramos (1,5 moles)  
 de solución acuosa de formaldehído al 37%, y 47,3 gra-  
 mos (1,5 moles) de paraformaldehído de 95%, fue agitada  
 y calentada a la temperatura de reflujo hasta que se ob  
 tuvo una solución homogénea. La solución se enfrió y  
 20 filtró. Se obtuvieron 229,3 gramos de una solución ama-  
 rilla, clara, que contenía 40,1% de agua y 59,9% de só-  
 lidos. El pH de una solución 0,1 M del producto era 6,6.  
 Se puso de manifiesto mediante análisis de RMN, IR y de  
 CG de sus éteres silícicos, que el producto era una mez  
 25 cla que contenía aproximadamente 20% de

19-2-75.

5-hidroxi $\overline{\text{metil-1-aza-3,7-dioxabicyclo(3,3,0)octano}}$ , 37%  
de 5-hidroxi $\overline{\text{metoximetil-1-aza-3,7-dioxabicyclo(3,3,0)oc}}$   
tano, 14% de 5- $\overline{\text{hidroximetil-di(oximetilen)7-1-aza-3,7}}$   
dioxabicyclo(3,3,0)octano, 21% de 5- $\overline{\text{hidroximetil-tri(oxi}}$   
5  $\overline{\text{metilen)7-1-aza-3,7-dioxabicyclo(3,3,0)octano}}$ , y 8% de  
5- $\overline{\text{hidroximetil-tetra(oximetilen)7-1-aza-3,7-dioxabici}}$ -  
clo(3,3,0)octano.

#### Ejemplo 8

Se agitó a temperatura ambiente, hasta  
10 que se obtuvo una solución homogénea, una mezcla de  
29,0 gramos (0,2 moles) de 5-hidroxi $\overline{\text{metil-1-aza-3,7-dio}}$   
xabicyclo(3,3,0)octano y 32,4 gramos (0,4 moles) de so-  
lución acuosa de formaldehído al 37%. El producto era  
una solución acuosa que contenía 26,1% de agua y 73,9%  
15 de 5- $\overline{\text{hidroximetil-di(oximetilen)7-1-aza-3,7-dioxabici}}$ -  
clo(3,3,0)octano. El pH de una solución 0,1M del produc-  
to era 6,9.

#### Ejemplo 9

Se agitó a temperatura ambiente hasta que  
20 se obtuvo una solución homogénea, una mezcla de 20,2 gra-  
mos (0,2 moles) de 4,4-dimetiloxazolidina y 32,4 gramos  
(0,4 moles) de solución acuosa de formaldehído al 37%.  
El producto era una solución acuosa que contenía 31,5%  
de agua y 68,5% de 3-hidroxi $\overline{\text{metiloximetilen-4,4-dimeti}}$   
25  $\overline{\text{loxazolidina}}$ . El pH de una solución 0,1 M del producto  
19-2-75.

era 9,8.

#### Ejemplo 10

Una mezcla de 20,2 gramos (0,2 moles) de 4,4-dimetiloxazolidina, 32,4 gramos (0,4 moles) de solución acuosa de formaldehído al 37% y 6,3 gramos (0,2 moles) de paraformaldehído del 95%, fue agitada y calentada a su temperatura de reflujo hasta que se obtuvo una solución homogénea. La solución se enfrió y filtró. La solución transparente resultante contenía 36,6% de agua y 63,4% de sólidos. El pH de una solución 0,1M del producto era 10,7. Se puso de manifiesto mediante análisis de RMN que el producto era una mezcla de poli(oximetileno)-4,4-dimetiloxazolidinas que contenía una cantidad principal de 3-hidroxi-metil-di(oximetileno)-4,4-dimetiloxazolidina.

#### Ejemplo 11

Una mezcla de 20,2 gramos (0,2 moles) de 4,4-dimetiloxazolidina, 48,7 gramos (0,6 moles) de solución acuosa al 37% de formaldehído, y 6,3 gramos (0,2 moles) de paraformaldehído de 95%, fue agitada y calentada a la temperatura de reflujo hasta que se obtuvo una solución homogénea. La solución se enfrió y filtró. Contenía 40,4% de agua y 59,6% de sólidos. El pH de una solución 0,1 M del producto era 10,3. Mediante análisis se puso de manifiesto que el producto era una mezcla de

19-2-75.

poli(oximetilen)-4,4-dimetiloxazolidinas que contenía una cantidad principal de 3-hidroximetil-tri(oximetilen)7-4,4-dimetiloxazolidina.

Ejemplo 12

5

Los productos de los Ejemplos 6-11 fueron evaluados como biocidas para pinturas, mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 1D. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla VII.

19-2-75.

Tabla I  
Actividad de oxazolinas como biocidas en Pinturas

Biocida (Compuesto activo de 100%)	Pintura	Nivel de en sayo (%)	pH	Efecto sobre la pintura líquida			Actividad Biocida						
				Olor	Color	Viscosidad	Bacterias			Hongos			
							A	B	C	D	E	F	
4,4-Dimetiloxazolidina	PAV	2	8,9	Ninguno	Ninguno	Ninguna	ZO-13	ZO-6	ZO-7	ZO-13	ZO-9	ZO-1	
		1	8,8	"	"	"	ZO-13	ZO-7	ZO-7	ZO-7	ZO-6	ZO-6	
	Acrílica	0,5	8,5	"	"	"	ZO-7	ZO-6	ZO-5	ZO-3	ZO-1	0	
		0,1	8,0	"	"	Aumentada	ZO-2	ZO-2	ZO-1	0	0	0	
	Al aceite	2	9,4	"	"	Ninguna	ZO-16	ZO-6	ZO-7	ZO-8	ZO-7	Tr	
		1	9,2	"	"	"	ZO-10	ZO-4	ZO-5	ZO-3	ZO-1	Tr	
	Al aceite	0,5	9,0	"	"	"	ZO-1	Tr	Tr	0	0	0	
		0,1	8,8	"	"	"	0	0	0	0	0	0	
	Al aceite	2	-	Ligero	"	"	--	--	--	--	ZO-12	ZO-7	ZO-2
		2	7,9	Ninguno	Ninguno	Ninguna	ZO-12	ZO-6	ZO-6	ZO-6	ZO-13	ZO-9	ZO-2
4-Hidroximetil-4-metiloxazolidina	PAV	1	7,9	"	"	"	ZO-13	ZO-6	ZO-6	ZO-9	ZO-6	ZO-1	
		0,5	7,7	"	"	"	ZO-9	ZO-4	ZO-5	ZO-6	ZO-3	Tr	
	Acrílica	0,1	7,5	"	"	"	ZO-2	ZO-1	Tr	Tr	Tr	0	
		2	8,4	"	"	"	ZO-10	ZO-5	ZO-6	ZO-12	ZO-10	Tr	
	Al aceite	1	8,5	"	"	"	ZO-10	ZO-6	ZO-6	ZO-9	ZO-5	Tr	
		0,5	8,4	"	"	"	ZO-7	ZO-2	Tr	0	0	0	
Al aceite	0,1	8,4	"	"	"	ZO-1	0	0	0	0	0		
	2	-	"	"	"	--	--	--	--	ZO-12	ZO-7	ZO-3	
4,4-Bis(hidroximetil)oxazolidina	PAV	2	8,2	Ninguno	Ninguno	Ninguna	ZO-4	ZO-2	ZO-2	ZO-6	ZO-4	0	
		1	8,2	"	"	"	ZO-7	Tr	ZO-1	0	0	0	
	Acrílica	0,5	8,0	"	"	"	ZO-2	Tr	Tr	0	0	0	
		0,1	7,5	"	"	"	Tr	0	0	0	Tr	0	
	Al aceite	2	8,7	"	"	"	ZO-9	ZO-2	ZO-1	Tr	0	0	
		1	8,7	"	"	"	ZO-8	Tr	Tr	0	0	0	
Al aceite	0,5	8,5	"	"	"	ZO-5	Tr	Tr	0	0	0		
	0,1	8,5	"	"	"	0	0	0	0	0	0		
Al aceite	2	-	"	"	"	--	--	--	--	ZO-2	Tr	0	
	2	-	"	"	"	--	--	--	--	0	0	0	

(continúa)

Tabla I (continuación)

Biocida (Compuesto activo de 100%)	Pintura	Nivel de en sayo (%)	Efecto sobre la pintura líquida			Actividad Biocida						
			pH	Olor	Color	Viscosidad	A	B	C	D	E	F
5-Metil-1-aza-3,7-dioxabicyclo(3,3,0)octano	PAV	2	7,7	Ninguno	Ninguno	Ninguna	ZO-13	ZO-9	ZO-15	ZO-13	ZO-11	ZO-2
	Acrílica	2	8,3	"	"	"	ZO-10	ZO-8	ZO-14	ZO-12	ZO-8	ZO-2
	Al aceite	2	--	"	"	"	--	--	--	ZO-10	ZO-8	ZO-4
3-Hidroximetil-4,4-dimetiloxazolidina	PAV	2	8,4	Ninguno	Ninguno	Ninguna	ZO-16	ZO-10	ZO-10	ZO-12	ZO-10	ZO-2
		1	8,4	"	"	"	ZO-13	ZO-8	ZO-9	ZO-10	ZO-8	ZO-1
		0,5	8,3	"	"	"	ZO-10	ZO-7	ZO-8	ZO-7	ZO-6	0
		0,1	7,7	"	"	"	ZO-5	ZO-2	ZO-1	0	0	0
	Acrílica	2	8,7	"	"	"	ZO-17	ZO-10	ZO-16	ZO-10	ZO-8	ZO-1
Al aceite		1	8,5	"	"	"	ZO-12	ZO-8	ZO-8	ZO-2	Tr	0
		0,5	8,4	"	"	"	ZO-4	ZO-1	Tr	0	0	0
		0,1	8,4	"	"	"	Tr	0	0	0	0	0
		2	--	"	"	"	--	--	--	ZO-12	ZO-9	ZO-3

Tabla II  
Actividad de Oxazolidinas sustituidas a nivel del 2% como Biocidas en pinturas

Ej. N°	Biocida	(Compuesto activo de 100%)	Pintura	Efecto sobre la pintura líquida			Actividad Biocida					
				pH	Olor	Color	Viscosidad	Bacterias			Hongos	
2A	2-Fenil-4-hidroxi- <u>metil-4-metiloxazolidina</u>	PAV Acrilica Al aceite	7,7 8,8 --	Ligero " Ninguno	Ninguno "	Ninguna "	ZO-17 ZO-13 --	ZO-8 ZO-5 --	ZO-13 ZO-10 --	ZO-7 Tr ZO-5	ZO-5 Tr ZO-5	ZO-1 Tr Tr
2B	2-p-Clorofenil-4-hi- <u>droximetil-4-metiloxazolidina</u>	PAV Acrilica Al aceite	7,7 9,0 --	Ninguno " "	Ninguno "	Ninguna "	ZO-15 ZO-13 --	ZO-7 ZO-4 --	ZO-10 ZO-7 --	ZO-15 ZO-15 ZO-5	ZO-4 ZO-1 ZO-3	ZO-1 Tr ZO-2
2C	2-Formil-4,4-dimetil- <u>oxazolidina</u>	PAV Acrilica Al aceite	8,6 9,4 --	Ligero Moderado Ninguno	Ninguno "	Ninguna "	0 0 --	0 0 --	0 0 --	0 0 0	0 0 0	0 0 0
2D	2-Fenil-5-hidroxi- <u>metil-1-aza-3,7-dioxabicyclo(3,3,0)octano</u>	PAV Acrilica Al aceite	8,0 9,4 --	Ligero " Ninguno	Ninguno "	Ninguna "	ZO-12 ZO-7 --	ZO-4 ZO-1 --	ZO-7 ZO-5 --	0 0 Tr	0 0 0	0 0 0
2E	2-(2-Etilbutil)-5-me- <u>til-1-aza-3,7-dioxabicyclo(3,3,0)octano</u>	PAV Acrilica Al aceite	8,5 9,2 --	Moderado " Ligero	Ninguno "	Ninguna "	ZO-13 ZO-10 --	ZO-6 ZO-3 --	ZO-9 ZO-8 --	ZO-8 ZO-1 Tr	ZO-4 ZO-1 ZO-2	ZO-2 Tr ZO-4
2F	2-( $\alpha$ -Cloroetil)-5-me- <u>til-1-aza-3,7-dioxabicyclo(3,3,0)octano</u>	PAV Acrilica Al aceite	6,2 7,8 --	Ninguno " "	Pardo Beige Ninguno	Ninguna "	ZO-7 ZO-2 --	ZO-3 Tr --	ZO-2 Tr --	0 0 0	0 0 0	0 0 0

(continúa)

Tabla II (continuación)

Ej. No	Biocida	(Compuesto activo de 100%)	Pintura	Efecto sobre la pintura líquida			Actividad Biocida						
				pH	Olor	Color	Viscosidad	Bacterias			Hongos		
2G	2-fenil-5-etil-1-aza-3,7-dioxabicyclo-(3,3,0)octano	PAV Acrílica Al aceite	7,9 9,0 --	Ligero " " Ninguno	Ninguno " " " "	Ninguna " " " "	0 0 --	0 0 --	0 0 --	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0
2H	2-o-clorofenil-5-metil-1-aza-3,7-dioxabicyclo(3,3,0)octano	PAV Acrílica Al aceite	7,9 9,0 --	Moderado Ligero Ninguno	Ninguno " " " "	Ninguna " " " "	ZO-8 ZO-5 --	ZO-5 ZO-2 --	ZO-4 ZO-3 --	0 Tr Tr	0 Tr Tr	0 Tr Tr	0 Tr Tr
2I	2-p-clorofenil-5-metil-1-aza-3,7-dioxabicyclo(3,3,0)octano	PAV Acrílica Al aceite	8,1 9,4 --	Ligero " " Ninguno	Ninguno " " " "	Ninguna " " " "	ZO-7 ZO-8 --	ZO-4 ZO-3 --	ZO-4 ZO-5 --	Tr Tr Tr	Tr ZO-1 ZO-1	0 Tr Tr	0 Tr Tr
Comp. Ej. A	S-13 (Dow Chemical Co.)	PAV Acrílica Al aceite	7,5 9,1 --	Ninguno " " " "	Ninguno " " " "	Ninguna " " " "	ZO-13 ZO-13 --	0 0 --	0 0 --	ZO-14 ZO-10 ZO-20	ZO-19 ZO-11 ZO-10	ZO-12 ZO-5 ZO-6	
B	Dodecenil succinato de bis(fenilmercuri co) (Super Ad-it)	PAV Acrílica Al aceite	7,0 9,0 --	Ninguno " " " "	Ninguno " " " "	Ninguna " " " "	ZO-19 ZO-17 --	ZO-11 ZO-13 --	ZO-9 ZO-8 --	ZO-10 ZO-10 ZO-17	ZO-10 ZO-3 ZO-6	ZO-15 ZO-10 ZO-14	
C	Ninguno	PAV Acrílica Al aceite	7,5 9,3 --	Ninguno " " " "	Ninguno " " " "	Ninguna " " " "	0 0 --	0 0 --	0 0 --	0 0 0	0 0 0	0 0 0	

Tabla III

Ej. No	Aminoalcohol	Moles de Formaldehído por mol de aminoalcohol	Análisis		Compuesto(s) de oxazolidina en la solución*	pH de la solución 0,1 M
			% de agua (Método de Karl Fischer)	% Sólidos		
3A	Trimetilolaminometano	1,0	55,4	44,6	4,4-Bis(hidroxitometil)oxazolidina	10,1
3B	Trimetilolaminometano	2,0	48,8	51,2	5-Hidroxitometil-1-aza-3,7-dioxabicyclo(3,3,0)octano	7,7
3C	Trimetilolaminometano	3,0	52,3	47,7	54% 5-Hidroxitometil-1-aza-3,7-dioxabicyclo(3,3,0)octano 19% 5-Hidroxitometil-1-aza-3,7-dioxabicyclo(3,3,0)octano	6,2
3D	Trimetilolaminometano	4,0	54,8	45,2	27% 2,5-Bis(hidroxitometil)-1-aza-3,7-dioxabicyclo(3,3,0)octano 38% 5-Hidroxitometil-1-aza-3,7-dioxabicyclo(3,3,0)octano 29% 5-Hidroxitometil-1-aza-3,7-dioxabicyclo(3,3,0)octano	5,9
3E	2-Amino-2-metil propanol-1	1,0	39,15	60,85	33% 2,5-Bis(hidroxitometil)-1-aza-3,7-dioxabicyclo(3,3,0)octano 82% 4,4-Dimetiloxazolidina 11% 3-Hidroxitometil-4,4-dimetiloxazolidina 7% Compuestos cíclicos estrechamente relacionados	10,95

(continúa)

Tabla III (continuación)

Ej. No	Aminoalcohol	Moles de Formaldehído por mol de aminoalcohol	Análisis		Compuesto(s) de oxazolidina en la solución <sup>e</sup>	pH de la solución 0,1 M
			% de agua (Método de Karl Fischer)	% Sólidos		
3F	2-Amino-2-metilpropanol-1	2,0	48,8	51,2	11% 4,4-Dimetiloxazolidina 46% 3-Hidroximetil-4,4-dimetiloxazolidina 43% Compuestos cíclicos estrechamente relacionados	10,3
3G	2-Amino-2-metil-1,3-propanodiol	1,0	39,6	60,4	4-Hidroximetil-4-metiloxazolidina	10,6
3H	2-Amino-2-metil-1,3-propanodiol	2,0	53,2	46,8	5-Metil-1-aza-3,7-dioxabicyclo(3,3,0)octano	9,5

<sup>e</sup>Determinado por RMN

Tabla IV  
Actividad de Soluciones acuosas de oxazolidinas como biocidas en Pinturas

Ej. N°	Pintura	Nivel de en sayo (%)	Efecto sobre la pintura líquida			Viscosidad	Actividad Biocida						
			pH	Olor	Color		Bacterias		Hongos				
3A	PAV Acrílica Al aceite	2	8,0	Ninguno	Ninguno	Ninguna	ZO-3	ZO-1	0	0	0	0	0
			8,9	"	"	"	ZO-10	0	0	0	0	0	0
			-	"	"	"	--	--	--	0	0	0	0
3B	PAV Acrílica Al aceite	2	7,5	Ninguno	Ninguno	Ninguna	ZO-3	ZO-4	ZO-1	ZO-2	0	0	0
			8,4	"	"	"	ZO-11	ZO-3	ZO-4	ZO-6	0	0	0
			-	"	"	"	--	--	--	0	Tr	0	0
3C	PAV Acrílica Al aceite	2	7,4	Ninguno	Ninguno	Ninguna	ZO-9	ZO-6	ZO-3	ZO-4	ZO-5	ZO-4	0
			7,6	"	"	"	ZO-12	ZO-4	ZO-1	ZO-5	Tr	0	0
			-	"	"	"	--	--	--	0	Tr	0	0
3D	PAV Acrílica Al aceite	2	7,3	Ninguno	Ninguno	Ninguna	ZO-10	ZO-8	ZO-5	ZO-6	ZO-6	ZO-6	0
			7,5	"	"	"	ZO-12	ZO-4	ZO-3	ZO-6	ZO-2	0	0
			-	"	"	"	--	--	--	Tr	ZO-2	0	0
3E	PAV Acrílica Al aceite	2	8,9	Ninguno	Ninguno	Ninguna	ZO-10	ZO-6	ZO-4	ZO-1	ZO-1	ZO-1	0
			8,4	"	"	"	ZO-10	ZO-3	ZO-3	ZO-1	0	0	0
			-	"	"	"	--	--	--	ZO-5	ZO-2	0	0
3F	PAV Acrílica Al aceite	2	8,5	Ninguno	Ninguno	Ninguna	ZO-12	ZO-8	ZO-4	0	ZO-2	ZO-2	0
			8,8	"	"	"	ZO-12	ZO-5	ZO-6	ZO-5	ZO-1	0	0
			-	"	"	"	--	--	--	ZO-3	Tr	0	0

(continúa)

Tabla IV (continuación)

Ej. No	Pintura	Nivel de en sayo (%)	Efecto sobre la pintura líquida				Actividad Biocida						
			pH	Olor	Color	Viscosidad	Bacterias		Hongos				
3G	PAV	2	8,4	Ninguno	Ninguno	Ninguna	ZO-8	ZO-4	ZO-7	ZO-7	ZO-5	Tr	
		1	7,9	"	"	"	ZO-9	ZO-4	ZO-4	ZO-4	ZO-3	Tr	
		0,5	7,4	"	"	"	ZO-2	Tr	Tr	Tr	Tr	O	
		0,1	7,4	"	"	"	ZO-8	ZO-4	ZO-7	ZO-3	Tr	O	
		2	9,3	"	"	"	ZO-4	ZO-2	ZO-2	O	O	O	
		1	8,8	"	"	"	Tr	Tr	O	O	O	O	
	Al aceite	Al aceite	0,5	8,9	"	"	"	Tr	O	O	O	O	O
			0,1	8,5	"	"	"	---	---	ZO-5	ZO-3	Tr	Tr
			2	---	"	"	"	---	---	ZO-5	ZO-1	Tr	Tr
			1	---	"	"	"	---	---	Tr	Tr	O	O
			0,5	---	"	"	"	---	---	O	O	O	O
			0,1	---	"	"	"	---	---	O	O	O	O
3H	PAV	2	7,5	Ninguno	Ninguno	Ninguna	ZO-12	ZO-7	ZO-8	ZO-9	ZO-6	Tr	
		1	7,5	"	"	"	ZO-11	ZO-4	ZO-6	ZO-7	ZO-3	Tr	
		0,5	7,5	"	"	"	ZO-9	ZO-4	ZO-3	ZO-2	ZO-1	Tr	
		0,1	7,5	"	"	"	ZO-2	ZO-1	ZO-1	Tr	Tr	O	
		2	8,4	"	"	Gelificada	ZO-12	ZO-7	ZO-8	ZO-5	ZO-6	Tr	
		1	8,5	"	"	Ninguna	ZO-8	ZO-3	ZO-2	Tr	Tr	Tr	
	Al aceite	Al aceite	0,5	8,6	"	"	"	ZO-2	Tr	O	O	O	O
			0,1	8,6	"	"	"	Tr	O	O	O	O	O
			2	---	"	"	"	---	---	ZO-7	ZO-3	Tr	Tr
			1	---	"	"	"	---	---	ZO-4	ZO-1	ZO-1	Tr
			0,5	---	"	"	"	---	---	Tr	Tr	Tr	O
			0,1	---	"	"	"	---	---	O	O	O	O

Tabla V  
 Actividad de soluciones acuosas de oxazolindinas como biocidas en pinturas después de cuatro semanas de almacenamiento a 49°C

Ej. No.	Pintura	Nivel de en sayo (%)	Efecto sobre la pintura líquida				Actividad Biocida					
			pH	Olor	Color	Viscosidad	Bacterias			Hongos		
3B	PAV Acrílica Al aceite	2	6,5	Ninguno	Ninguno	Ninguna	ZO-10	ZO-1	ZO-3	ZO-9	ZO-6	Tr
			8,3	"	"	"	--	--	--	--	--	--
			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3C	PAV Acrílica Al aceite	2	6,3	Ninguno	Ninguno	Ninguna	ZO-12	ZO-5	ZO-6	ZO-10	ZO-7	Tr
			8,0	"	"	Aumentada	--	--	--	--	--	--
			-	-	-	Ninguna	-	-	-	-	-	-
3D	PAV Acrílica Al aceite	2	6,2	Ninguno	Ninguno	Ninguna	ZO-14	ZO-5	ZO-6	ZO-12	ZO-9	Tr
			7,8	"	"	"	ZO-10	ZO-2	ZO-4	ZO-10	ZO-6	Tr
			-	-	-	"	--	--	--	Tr	Tr	O
3E	PAV Acrílica Al aceite	2	7,9	Ninguno	Ninguno	Ninguna	ZO-8	ZO-6	ZO-3	ZO-8	ZO-5	Tr
			9,2	"	"	"	ZO-7	ZO-3	ZO-2	ZO-3	ZO-3	Tr
			-	-	-	"	--	--	--	O	O	O
3F	PAV Acrílica Al aceite	2	7,3	Ninguno	Ninguno	Ninguna	ZO-9	ZO-5	ZO-6	ZO-9	ZO-7	Tr
			8,7	"	"	"	ZO-6	ZO-5	ZO-5	ZO-7	ZO-5	Tr
			-	-	-	"	--	--	--	O	O	O

Tabla VI

Soluciones acuosas de oxazolindinas como Preservadores para Pinturas de látex de Poli(acetato de vinilo).

Ej. No	Biocida	Concentración de Biocida (%) <sup>Ⓢ</sup>	Viabilidad <sup>ⓈⓈ</sup> Periodo de incubación (días)				% de disminución total de Viscosidad Periodo de incubación (Días)		
			1	2	5	9			
5A	Solución del Ej. 3C	0,25 0,10	+	+	-	-	7	14	21
5B	Solución del Ej. 3D	0,25 0,10	+	+	-	-	19	20	20
5C	Solución del Ej. 3E	0,25 0,10	+	+	-	-	14	11	11
5D	Solución del Ej. 3F	0,25 0,10	+	+	-	-	18	18	7
Comp. Ej. D	Acetato fenilmercurico	0,05	+	+	-	-	14	10	5
Comp. Ej. E	Ninguno	-----	+	+	+	+	17	11	9
							14	15	6
							14	11	10
							16	17	17
							25	29	33

<sup>Ⓢ</sup> Niveles basados en compuesto activo de 100%

<sup>ⓈⓈ</sup> Respuestas de viabilidad: + = crecimiento en los medios de recuperación  
- = no hay crecimiento en los medios de recuperación.

Tabla VII  
Actividad de Polioximetilenoazolidinas como Biocidas en pinturas

Biocida	Producto del Ej.	Pintura	Nivel de ensayo (%)	Efecto sobre la pintura líquida				Actividad Biocida					
				pH	Olor	Color	Viscosidad	Bacterias		Hongos			
Producto del Ej. 6	PAV		2	7,3	Ninguno	Ninguno	Ninguna	ZO-20	ZO-10	ZO-14	ZO-20	ZO-9	ZO-2
			1	7,4	"	"	"	ZO-17	ZO-8	ZO-10	ZO-10	ZO-8	ZO-1
	Acrílica		0,5	7,4	"	"	"	ZO-15	ZO-5	ZO-8	ZO-5	ZO-5	0
			0,1	7,4	"	"	"	ZO-7	ZO-3	ZO-1	0	0	0
			2	7,7	"	"	Gelificada	ZO-24	ZO-9	ZO-10	ZO-19	ZO-7	ZO-1
			1	7,9	"	"	Ninguna	ZO-11	ZO-2	ZO-4	ZO-3	ZO-4	Tr
			0,5	8,5	"	"	"	ZO-5	Tr	ZO-1	0	0	0
			0,1	9,1	"	"	"	0	0	0	0	0	0
	Al aceite		2	-	"	"	"	--	--	--	ZO-4	ZO-3	ZO-2
			1	-	"	"	"	--	--	--	ZO-4	ZO-3	ZO-2
Producto del Ej. 7	PAV		2	7,3	Ninguno	Ninguno	Ninguna	ZO-22	ZO-14	ZO-14	ZO-30	ZO-11	ZO-3
			1	7,4	"	"	"	ZO-18	ZO-8	ZO-14	ZO-10	ZO-8	ZO-2
	Acrílica		0,5	7,4	"	"	"	ZO-15	ZO-7	ZO-11	ZO-5	ZO-5	Tr
			0,1	7,4	"	"	"	ZO-7	ZO-4	ZO-5	Tr	ZO-1	0
			2	7,6	"	"	"	ZO-20	ZO-9	ZO-13	ZO-21	ZO-9	ZO-3
			1	7,8	"	"	"	ZO-12	ZO-4	ZO-7	ZO-5	ZO-4	Tr
			0,5	8,4	"	"	"	ZO-7	ZO-2	ZO-1	Tr	0	0
			0,1	9,1	"	"	"	Tr	0	0	0	0	0
	Al aceite		2	-	"	"	"	--	--	--	ZO-7	ZO-5	ZO-3
			1	-	"	"	"	--	--	--	ZO-7	ZO-5	ZO-3
Producto del Ej. 8	PAV		2	6,8	Ninguno	Ninguno	Gelificada	ZO-15	ZO-8	ZO-10	ZO-20	ZO-8	ZO-1
			1	7,2	"	"	Ninguna	ZO-15	ZO-9	ZO-9	ZO-14	ZO-5	Tr
	Acrílica		0,5	7,3	"	"	"	ZO-13	ZO-7	ZO-8	ZO-8	ZO-2	Tr
			0,1	7,5	"	"	"	ZO-6	ZO-2	Tr	0	0	0
			2	7,3	"	"	"	ZO-14	ZO-7	ZO-9	ZO-15	ZO-8	ZO-2
			1	7,5	"	"	"	ZO-11	ZO-5	ZO-8	ZO-8	ZO-3	0
			0,5	8,1	"	"	"	ZO-5	ZO-1	ZO-3	0	0	0
			0,1	8,6	"	"	"	Tr	0	0	0	0	0
	Al aceite		2	-	"	"	"	--	--	--	ZO-7	ZO-7	ZO-1
			1	-	"	"	"	--	--	--	ZO-7	ZO-7	ZO-1

(continúa)

Tabla VII (continuación)

Biocida	Pintura	Nivel de en sayo (%)	Efecto sobre la pintura líquida				Actividad Biocida					
			pH	Olor	Color	Viscosidad	A	Bacterias	Bacterias	C	D	E
Producto del Ej. 9	PAV	2	8,2	Ninguno	Ninguno	Ninguna	ZO-17	ZO-10	ZO-11	ZO-20	ZO-9	ZO-2
		1	8,0	"	"	"	ZO-11	ZO-9	ZO-10	ZO-11	ZO-4	Tr
		0,5	7,7	"	"	"	ZO-10	ZO-6	ZO-9	ZO-5	Tr	0
	Acrílica	0,1	7,6	"	"	"	ZO-5	ZO-3	ZO-2	Tr	0	0
		2	8,3	"	"	"	ZO-15	ZO-8	ZO-10	ZO-14	ZO-6	ZO-2
		1	8,4	"	"	"	ZO-6	ZO-2	ZO-2	0	0	0
Producto del Ej. 10	Al aceite	0,5	8,6	"	"	"	ZO-1	0	0	0	0	0
		2	-	"	"	"	--	--	ZO-8	ZO-8	ZO-8	ZO-7
	PAV	2	8,4	Ligero	Ninguno	Ninguna	ZO-18	ZO-9	ZO-10	ZO-15	ZO-15	ZO-5
	Acrílica	2	8,5	"	"	"	ZO-13	ZO-9	ZO-10	ZO-16	ZO-11	ZO-5
	Al aceite	2	-	Ninguno	Ninguno	"	--	--	ZO-10	ZO-10	ZO-10	ZO-3
		2	8,3	Ninguno	Ninguno	Ninguna	ZO-16	ZO-9	ZO-12	ZO-17	ZO-15	ZO-7
Producto del Ej. 11	Acrílica	2	8,1	"	"	"	ZO-15	ZO-9	ZO-12	ZO-17	ZO-14	ZO-5
	Al aceite	2	-	"	"	"	--	--	ZO-8	ZO-8	ZO-8	ZO-4
		2	7,5	Ninguno	Ninguno	Ninguna	ZO-3	ZO-4	ZO-1	ZO-4	ZO-2	0
Ejemplos comparati- vos	PAV	2	8,4	"	"	"	ZO-11	ZO-3	ZO-4	ZO-6	0	0
	Acrílica	2	-	"	"	"	--	--	--	0	Tr	0
	Al aceite	2	-	"	"	"	--	--	--	0	0	0
5-Hidroximetil-1-aza-3,7-dioxabici- clo(3,3,0)octano (Solución acuosa al 51,2%)	PAV	2	7,5	Ninguno	Ninguno	Ninguna	ZO-13	0	0	ZO-14	ZO-19	ZO-12
	Acrílica	2	9,1	"	"	"	ZO-13	0	0	ZO-20	ZO-11	ZO-5
	Al aceite	2	-	"	"	"	--	--	ZO-20	ZO-20	ZO-10	ZO-6
S-13 (Dow Chemical Co.)	PAV	2	7,5	Ninguno	Ninguno	Ninguna	ZO-13	0	0	ZO-14	ZO-19	ZO-12
	Acrílica	2	9,1	"	"	"	ZO-13	0	0	ZO-20	ZO-11	ZO-5
	Al aceite	2	-	"	"	"	--	--	ZO-20	ZO-20	ZO-10	ZO-6

(continúa)

Tabla VII (continuación)

Biocida	Pintura	Nivel de en sayo (%)	Efecto sobre la pintura líquida				Actividad Biocida					
			pH	Olor	Color	Viscosidad	Bacterias			Hongos		
Dodecenilsuccinato Bis(fenilmercúrico) (Super Ad-it) (Tenneco Chemicals, Inc.)	PAV Acrílica Al aceite	2	7,0	Ninguno	Ninguno	Ninguna	ZO-19	ZO-11	ZO-9	ZO-13	ZO-10	ZO-15
			9,0	"	"	"	ZO-17	ZO-13	ZO-8	ZO-10	ZO-3	ZO-10
			--	"	"	"	--	--	--	ZO-17	ZO-6	ZO-14
Ninguno	PAV Acrílica Al aceite	-	7,5	Ninguno	Ninguno	Ninguna	0	0	0	0	0	0
			9,3	"	"	"	0	0	0	0	0	0
			--	"	"	"	--	--	--	0	0	0

La superioridad como biocidas para composiciones de recubrimiento de superficies, de las polioximetilenoxazolidinas preferidas sobre una oxazolidina sustituida estrechamente relacionada, resulta evidente de la comparación de los datos biocidas de los productos de los Ejemplos 6-9 con los del 5-hidroximetil-1-aza-3,7-dioxabicyclo(3,3,0)octano. Los productos de los Ejemplos 6 y 7, que son mezclas de oxazolidinas sustituidas que contienen el comparador 5-hidroximetil-1-aza-3,7-dioxabicyclo(3,3,0)octano, así como también los 5-hidroximetilpolioximetilen-1-aza-3,7-dioxabicyclo(3,3,0)octanos, eran sustancialmente más eficaces contra bacterias y hongos que el comparador. De modo semejante, se pone de manifiesto en la Tabla VII que el producto del Ejemplo 8, es más activo al nivel de 0,5% en la pintura de PAV y en la proporción del 1% en la pintura acrílica, que el comparador al nivel de 2%.

Cada una de las otras oxazolidinas sustituidas descritas en esta Memoria pueden ser usadas de modo semejante para proteger composiciones de recubrimiento de superficies del ataque por bacterias y hongos.

La presente solicitud que corresponde a las presentadas en los Estados Unidos de América, el 15 de Febrero de 1974, bajo el No 443.044 y 4 de Marzo de 19-2-75.

de 1974, bajo el Nº 447.797, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

#### REIVINDICACIONES

10

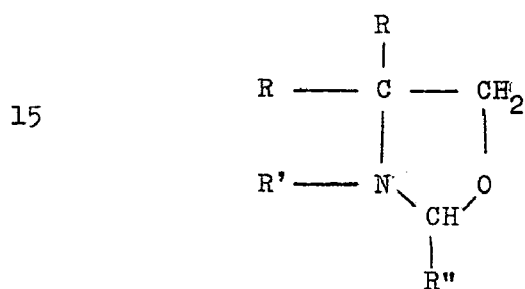
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.- Método de reprimir el crecimiento de hongos y bacterias en una composición de recubrimiento de superficies que comprende un aglutinante resinoso que forma películas, insoluble en agua, seleccionado del grupo que consta de polímeros de adición lineales sintéticos, preparados mediante la polimerización en emulsión de monómeros con insaturación etilénica, aglutinantes oleo-resinosos y sus mezclas, que comprende preparar un componente biocida haciendo reaccionar un aminoalcohol  
20 con un aldehído, a una temperatura comprendida entre  
25

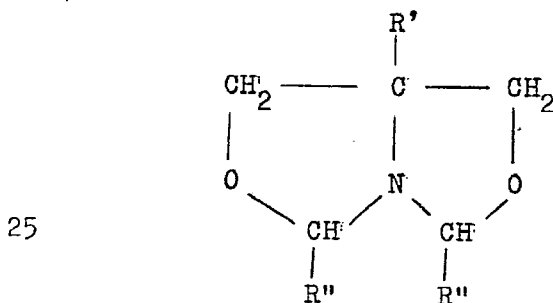
20°C y 100°C, aproximadamente, preferiblemente en solución acuosa y a temperatura ambiente, o bien haciendo reaccionar una oxazolidina apropiada con formaldehído y/o paraformaldehído, o bien mezclando un aminoalcohol

5 con una solución acuosa que contiene formaldehído y, facultativamente, otro aldehído, a temperatura ambiente; e incorporar en dicha composición de recubrimiento de superficies de 0,1 por ciento a 3,0 por ciento, basado en el peso de dicha composición, del componente biocida

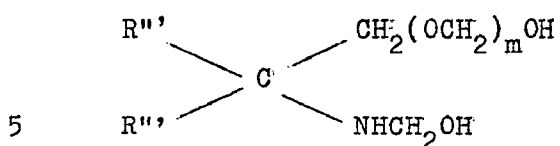
10 obtenido seleccionado del grupo que consta de (a) compuestos que tienen la fórmula estructural



20 (b) compuestos que tienen la fórmula estructural



(c) compuestos que tienen la fórmula estructural



en donde cada R representa alcohol de 1 a 6 átomos de carbono, hidroximetilo, o hidroximetoximetilo; R' representa hidrógeno, alcohol de 1 a 6 átomos de carbono, fe  
10 nilo, halofenilo, o  $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ ; cada R'' representa hi  
drógeno, alcohol de 1 a 6 átomos de carbono, cloroalco  
hilo de 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, halófenilo,  
15  $-(\text{CH}_2)_n\text{CHO}$ , o hidroximetilo; cada R''' representa alcohilo  
de 1 a 6 átomos de carbono; m representa 0 ó 1; y n  
representa un número comprendido entre 0 y 4; y (d) mez  
clas de los mismos.

2<sup>a</sup>.- Método según la reivindicación 1<sup>a</sup>, en el  
que se incorpora a la composición acuosa de recubrimien  
20 to de superficies de 0,1 por ciento a 0,5 por ciento del  
componente biocida.

3<sup>a</sup>.- Método según la reivindicación 1<sup>a</sup>, en el  
que el componente biocida se añade en forma de solución  
acuosa que contiene de 20 por ciento a 80 por ciento en  
25 peso de dicho componente biocida.

4ª.- Método según la reivindicación 1ª, en el que el componente biocida se añade en forma de solución acuosa que contiene de 40 por ciento a 60 por ciento en peso de dicho componente biocida.

5 5ª.- Método de reprimir el crecimiento de hongos y bacterias en una composición de recubrimiento de superficies.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

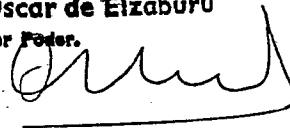
10 Esta Memoria consta de cuarenta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16. NOV. 1975

P.A.

15

Oscar de Elizaburu  
Por Poder.



20

25

15-11-76

MPB.-