

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 815 680**

51 Int. Cl.:

**A01N 25/28** (2006.01)

**A61K 31/14** (2006.01)

**C09D 5/16** (2006.01)

**C08K 5/17** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2012 E 16199117 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.06.2020 EP 3167714**

54 Título: **Composición de pintura antimicrobiana de alta calidad**

30 Prioridad:

**30.09.2011 US 201161541168 P**

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

**30.03.2021**

73 Titular/es:

**SWIMC LLC (100.0%)  
101 West Prospect Avenue  
Cleveland, Ohio 44115, US**

72 Inventor/es:

**GISSER, KATHLEEN R.;  
SIBBALD, MORGAN S.;  
SMITH, WANDA J.;  
DRESHAR, JANICE K. y  
PROCHAZKA, DONALD A.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 815 680 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**

Composición de pintura antimicrobiana de alta calidad

Esta solicitud reivindica prioridad de la Solicitud Provisional No. 61/541,168 presentada el 30 de septiembre de 2011.

5 Esta invención se realizó con el apoyo del gobierno bajo el número de contrato W911NF09C0025 otorgado por la Oficina de Investigación del Ejército de los EE. UU. El Gobierno tiene ciertos derechos en esta invención.

**Campo de la invención**

Esta invención se refiere a una pintura de látex de alta calidad que contiene un agente antimicrobiano, en particular un compuesto de amonio cuaternario.

**Antecedentes**

10 Las pinturas contienen típicamente cuatro ingredientes esenciales: líquido portador, aglutinante, pigmento y aditivos. Cada uno de tales ingredientes puede comprender un único componente o varios elementos diferentes mezclados en la pintura.

15 El líquido portador es un componente fluido de la pintura que sirve para contener todos los demás componentes de la pintura. El líquido portador es parte de la pintura húmeda, y habitualmente se evapora mientras la pintura forma una película y se seca sobre una superficie. En las pinturas de látex, el líquido portador es habitualmente agua. En pinturas a base de aceite, el líquido portador es habitualmente un disolvente orgánico. La cantidad y tipo de líquido es determinado habitualmente por los rasgos de los otros componentes de la pintura.

20 El componente aglutinante de una pintura es el que causa que la pintura forme una película sobre una superficie y se adhiera a ella. En una pintura de látex, el aglutinante comprende una resina de látex, seleccionada habitualmente de acrílicos, acrílicos de vinilo o acrílicos de estireno. En una pintura de látex, las partículas de la resina de látex están habitualmente en una dispersión con agua como líquido portador.

25 Los pigmentos aportan a la pintura cualidades tanto decorativas como protectoras. Los pigmentos son partículas sólidas usadas para dotar a la pintura de diversas cualidades, que incluyen, pero no se limitan a, color, opacidad y durabilidad. La pintura también puede contener otras partículas sólidas, tales como perlas de poliuretano u otros sólidos. Los pigmentos y otros sólidos añaden volumen a la pintura, y sus niveles están relacionados con el brillo o lisura de la pintura.

Se pueden incluir en las pinturas una multitud de aditivos. Los aditivos se usan típicamente en niveles relativamente bajos en la formulación de la pintura, pero contribuyen a diversas propiedades de las pinturas, que incluyen reología, estabilidad, rendimiento de la pintura y calidad de aplicación.

30 Los biocidas, o específicamente, agentes antibacterianos, son aditivos que tienen propiedades bacteriostáticas y bactericidas. Los biocidas tienen la función de matar las bacterias mediante uno o más de varios mecanismos diferentes, que incluyen, pero no se limitan a, interferir con la síntesis de la pared celular, dañar las membranas celulares, inhibir la síntesis de proteínas, e interferir con la síntesis de ácidos nucleicos. Algunos biocidas también pueden tener efectos antivirales, sirviendo para inactivar virus, tales como los virus del resfriado y de la gripe.

35 Se conocen bien diversos agentes biocidas, y se usan para diversos fines. Tales biocidas incluyen agentes biocidas inorgánicos, por ejemplo, los que contienen iones metálicos, tales como plata, cinc y cobre. Otros biocidas inorgánicos incluyen fosfatos, zeolitas o hidroxapatitas que contienen iones metálicos, metales u otros biocidas. Hay también biocidas orgánicos, que incluyen ácidos orgánicos, fenoles, alcoholes y compuestos de amonio cuaternario.

40 Los compuestos de amonio cuaternario actúan como biocidas dañando las membranas celulares y matando las bacterias. Este mecanismo es debido probablemente a la carga positiva sobre los compuestos de amonio cuaternario, que interactúa con los sitios de carga negativa de las bacterias.

45 Típicamente no se añaden compuestos de amonio cuaternario a las pinturas de látex, debido a un efecto negativo sobre la calidad de la pintura. La técnica anterior ha reconocido que cuando se añaden a las pinturas de látex, los compuestos de amonio cuaternario causan un indeseable aumento en la viscosidad, y causan que el polímero y los pigmentos precipiten. Sin estar limitado a ninguna teoría particular, se cree que la naturaleza catiónica de los compuestos de amonio cuaternario no es compatible con la naturaleza generalmente aniónica de las formulaciones de pinturas de látex, lo que da como resultado la precipitación de los componentes desde la dispersión. La precipitación causa que la pintura tenga una apariencia indeseable, ya que las partículas del precipitado causan que la película de pintura seca tenga una apariencia o textura granuda.

50 El documento US 5 096 488 A describe un método para formar una composición antiincrustante que comprende mezclar lentamente a bajo cizallamiento dos soluciones separadas, comprendiendo la primera un compuesto de dialquildimetil amonio cuaternario, y la segunda un polímero de emulsión parcialmente reticulado seleccionado de homopolímero de acetato de vinilo, copolímero de acetato de vinilo-acrílico, copolímero de acetato de vinilo-etileno, y

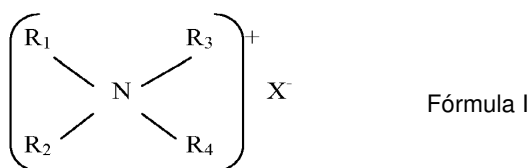
copolímero de acrílico-cloruro de polivinilo. El documento US 2006/287218 A1 describe una composición fungicida acuosa de larga duración que comprende un compuesto de amonio cuaternario, un látex de copolímero que contiene un tensioactivo no iónico y un absorbente de UV. El documento WO 2011/032845 A2 describe una composición acuosa que comprende un componente aglutinante que comprende al menos un alcoxisilano y una dispersión polimérica, un agente antimicrobiano, y de 10% a 70% en peso de cargas inorgánicas y/o pigmentos inorgánicos. .

**Descripción detallada de la invención**

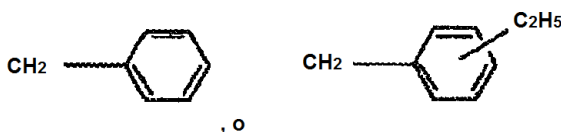
La presente invención describe una composición de pintura como se define en la reivindicación 1, que comprende un líquido portador, de al menos 20% a 30% en peso de dióxido de titanio, un polímero aglutinante de látex seleccionado de aglutinante acrílico, aglutinante acrílico de vinilo o aglutinante acrílico de estireno que tiene una puntuación de compatibilidad de 0,7 o menos, en donde la compatibilidad del aglutinante se determina como se describe en la presente memoria, y 0,25 a 3% en peso de un compuesto de amonio cuaternario. La resina aglutinante de látex tiene una puntuación de compatibilidad menor que 0,7 g, por ejemplo, menor que 0,5 g, y además, por ejemplo, menor que 0,35 g, medida por el Ensayo de Compatibilidad de Polímero/Compuesto de Amonio Cuaternario (en lo sucesivo "Ensayo de Compatibilidad") descrito en la presente memoria. Preferiblemente, la composición de pintura de alta calidad tiene capacidades biocidas de amplio espectro. En una realización útil, la película de pintura seca es capaz de reducir bacterias gram positivas, bacterias gram negativas y virus en más de 3 logs a las 2 horas de la aplicación de las bacterias o los virus a la superficie revestida. La reducción bacteriana y vírica se mide en un ensayo basado en la Norma Industrial Japonesa (JIS) Z 2801 como se describe en la presente memoria, y se compara con una pintura de control que no contiene un compuesto de amonio cuaternario.

En una realización particularmente útil, la composición de pintura de la presente invención tiene una o más de las siguientes características: concentración en volumen de pigmento (PVC) menor que 60, aproximadamente 25% a aproximadamente 65% en peso de sólidos, y al menos 17% en peso de aglutinante hasta aproximadamente 55% en peso de sólidos de polímero aglutinante. En una realización útil de la invención, los pigmentos usados en la composición de pintura tienen una finura de molienda mínima por calibrador Hegman de al menos 4, por ejemplo, al menos 5. Además, la composición de pintura puede tener una o más de las siguientes cualidades: buena aplicación y apariencia, buena estabilidad y buena durabilidad. Buena aplicación y apariencia se refiere a una o más de las siguientes propiedades: fluidez y nivelación, uniformidad de color, durabilidad del revestimiento coloreado al cizallamiento, relación de contraste, poder colorante, y cubrimiento aplicado. Buena durabilidad se refiere a una o más de las siguientes propiedades: resistencia al frotamiento abrasivo, medida por ASTM Método de Ensayo D 2486-74A (>400 frotamientos), resistencia al bloqueo, medida por ASTM-D 4946-89 (>6 después de 1 día y 7 días), y adhesión, medida por ASTM-D3359 Método de Ensayo A (mayor que 3 A). En otra realización útil, la composición de pintura, cuando se aplica a una superficie y se seca, tiene un Brillo a 60º de 5-85 unidades, por ejemplo, por encima de 5 hasta 85 unidades.

La expresión "compuestos de amonio cuaternario", como se emplea en la presente memoria, se refiere a agentes bacterianos de sales de amonio cuaternario que tienen la fórmula estructural:

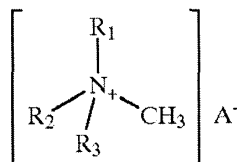


en donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son grupos o mezclas de grupos alquilo de cadena lineal o ramificada que tienen 1-7 carbonos, R<sub>3</sub> es un grupo o mezclas de grupos alquilo de cadena lineal o ramificada que contienen 6-20 carbonos, y R<sub>4</sub> se selecciona de grupos o mezclas de grupos alquilo de cadena lineal o ramificada que tienen 6-20 carbonos, grupos bencilo o alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-bencilo, o

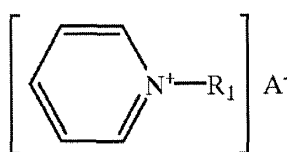


donde R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> pueden ser los mismos o diferentes uno del otro, y X representa un haluro, en particular cloruro, bromuro o yoduro, carbonato, metosulfato, o sacarinato. En una realización particularmente útil el compuesto de amonio cuaternario no contiene o está sustancialmente exento de especies de silicio. Los ejemplos útiles de compuestos de amonio cuaternario incluyen, pero no se limitan a, cloruros de n-alquil-(C8-C18)-dimetilbencilamonio, cloruro de benzalconio (donde la cadena lateral de alquilo es C8, C10, C12, C14, C16 o C18 o mezclas de los mismos), cloruros de n-alquil-(C8-C18)-dimetiletilbencilamonio, cloruros de dialquildimetilamonio (donde la cadena

lateral de alquilo es C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>), cloruro de n-alquil-dimetilbencilamonio, y cloruro de didecildimetilamonio, cloruro de octildecildimetilamonio, cloruro de dioctildimetilamonio, cloruro de didecildimetilamonio, y mezclas de los mismos. Están disponibles en el mercado diversos compuestos de amonio cuaternario útiles, que incluyen, pero no se limitan a, los compuestos de amonio cuaternario Barquat®MB-50, Barquat®MB-80, y Bardac® 2250, disponibles en Lonza, Inc, BTC®1010, BTC®2125, y BTC®818-80%, disponibles en Stepan Company. Otros compuestos de amonio cuaternario útiles pueden incluir compuestos que tienen las siguientes estructuras:



Fórmula II



Fórmula III

donde R<sub>1</sub> es alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> o alqueno C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, por ejemplo, alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, donde R<sub>2</sub> es alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> o alqueno C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, por ejemplo, alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, arilo o aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>, en el que los anillos aromáticos pueden estar adicionalmente sustituidos, por ejemplo por cloro y/o bromo, donde R<sub>3</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, por ejemplo, metilo, y pueden ser idénticos o diferentes, donde R<sub>4</sub> es H o metilo, y donde A es un anión de un ácido orgánico o inorgánico. Los aniones A posibles son, por ejemplo, cloruro, bromuro, acetato, propionato, benzoato o 1 equivalente de sulfato. Los radicales R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> en la Fórmula II pueden ser idénticos o diferentes. Por ejemplo, en una realización útil, se pueden usar compuestos de Fórmula II en los que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub> o ambos radicales R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub>. Los compuestos de las Fórmulas II y III son, por ejemplo, bromuro de octiltrimetilamonio, cloruro de deciltrimetilamonio, cloruro de didecildimetilamonio, propionato de didecilmetilhidroxietilamonio, cloruro de lauriltrimetilamonio, cloruro de laurilpiridinio, cloruro de hexadeciltrimetilamonio, cloruro de esteariltrimetilamonio y cloruro de estearildimetilbencilamonio. Las composiciones de pintura de acuerdo con la presente invención pueden contener un único compuesto de amonio cuaternario, como se describen anteriormente, o mezclas de dos o más compuestos de amonio cuaternario.

Una composición de pintura preparada de acuerdo con la presente invención comprende de aproximadamente 0,25% en peso a aproximadamente 3% en peso, por ejemplo, aproximadamente 0,5% a aproximadamente 1,5% en peso de al menos un compuesto de amonio cuaternario.

Las composiciones de pintura de acuerdo con la presente invención comprenden generalmente al menos aproximadamente 17%, por ejemplo, de al menos aproximadamente 17,5% en peso a aproximadamente 55% en peso de sólidos de polímero aglutinante. Los aglutinantes se seleccionan a partir de aglutinantes acrílicos, acrílicos de vinilo, o acrílicos de estireno. En la presente invención, la composición de pintura se formula para tener un aglutinante que es particularmente compatible con el compuesto de amonio cuaternario para evitar la precipitación.

#### Ensayo de Compatibilidad de Polímero/Compuesto de Amonio Cuaternario

Preparación del polímero: Se diluyeron polímeros seleccionados disponibles en el mercado y de propietario hasta 23,5% en peso de sólidos en agua.

Preparación del compuesto de amonio cuaternario: Se diluyeron compuestos de amonio cuaternario seleccionados disponibles en el mercado hasta 50% de su concentración original en agua para potenciar una entrega precisa. (Los compuestos de amonio cuaternario BTC®2125M-80, BTC®1210, BTC®1010 y BTC®818 de Stepan Company y los compuestos de amonio cuaternario Barquat®MB-50 y Bardac® 2250 de Lonza).

Se mezclaron a mano 20,0 g de polímero diluido con suficiente compuesto de amonio cuaternario diluido para dar una concentración de 0,28% de compuesto de amonio cuaternario activo en los 20,0 g de polímero. Se agitó lentamente la mezcla durante 5 minutos y se dejó reposar a temperatura ambiente, tapada, durante 1 hora. Se escurrió del recipiente cualquier líquido. Los sólidos remanentes se dejaron secar durante una noche a 21-25°C (70-77°F), después se pesaron. Se preparó un control para cada polímero sin compuesto de amonio cuaternario y se restó el peso de los sólidos del control del peso de las muestras de polímero/compuesto de amonio cuaternario correspondientes, a fin de dar cuenta de cualquier pérdida durante la manipulación. El peso de los sólidos observado menos el peso de los sólidos del control da como resultado la puntuación de compatibilidad. Los polímeros aglutinantes ensayados se enumeran en la Tabla 1. Los compuestos de amonio cuaternario ensayados se enumeran en la Tabla 2. Los resultados del ensayo de compatibilidad para pares seleccionados de

polímero/compuesto de amonio cuaternario se enumeran en la Tabla 3. La expresión “puntuación de compatibilidad” para un polímero, como se emplea en la presente memoria, se refiere a la puntuación de compatibilidad media para ese polímero con los seis compuestos de amonio cuaternario ensayados y enumerados en la Tabla 3.

Tabla 1

Polímero	Química del monómero	Química de estabilización	Potencial Zeta (mV)	pH	Diámetro* (nm)
UCAR™ 6045 <sup>1</sup>	Acrílico de vinilo	No iónico	-7,75	4,79	220
UCAR™ 461 <sup>2</sup>	Acrílico de estireno	No iónico	-7,08	9,03	98,5
ROVACE™ 661 <sup>3</sup>	Acetato de vinilo/acrilato de butilo	No iónico	-2,6	4,33	328
JONCRYL® 537 <sup>4</sup>	Acrílico	Aniónico/No iónico	-13,14	9,08	64
JONCRYL® 1530 <sup>5</sup>	Acrílico	Aniónico/No iónico	-24,77	8,14	135
VINNAPAS® EF-811 <sup>6</sup>	Acrílico de vinilo	Aniónico	-20,66	4,15	214
ACRONAL OPTIVE® 130 <sup>7</sup>	Acrílico	Aniónico	-14,82	7,98	162
Polímero de propietario A <sup>8</sup>	Acrílico de vinilo	Aniónico/No iónico	-10,1	4,76	277
Polímero de propietario B <sup>8</sup>	Acrílico	Aniónico/No iónico	-5,49	8,79	89,6
Polímero de propietario C <sup>8</sup>	Alquido acrílico de látex	Aniónico	-20,69	7,89	111,3
Polímero de propietario D <sup>8</sup>	Estireno-acrílico	Aniónico	-13,71	8,55	93,1
Polímero de propietario E <sup>8</sup>	Estireno-acrílico	Aniónico	-21,75	8,36	89,9
Polímero de propietario F <sup>8</sup>	Estireno-acrílico	Aniónico	-7,75	4,79	220
Polímero de propietario G <sup>8</sup>	Estireno-acrílico	Aniónico	-17,26	7,98	87,4
Polímero de propietario H <sup>8</sup>	Estireno-acrílico	Aniónico/No iónico	-22	7,96	153
Polímero de propietario I <sup>8</sup>	Acrílico de vinilo	No iónico	-3,22	5,15	311
Combinación de UCARTM6045/Prop B (75/25)		No iónico	-4,3	5,15	
Combinación de Prop D y Prop E (50/50)		Aniónico	-18,64	8,46	

5 \***Diámetro medio por intensidad** medido por un instrumento de dispersión de luz Malvern Zetasizer Nano-S Dynamic

<sup>1</sup> Disponible en Arkema, Inc.

<sup>2</sup> Disponible en Arkema, Inc.

<sup>3</sup> Disponible en Dow.

10 <sup>4</sup> Disponible en BASF.

<sup>5</sup> Disponible en BASF.

<sup>6</sup> Disponible en Wacker Chemie.

<sup>7</sup> Disponible en BASF.

<sup>8</sup> Polímeros de propietario preparados por el cesionario de la presente solicitud.

15

Tabla 2

Nombre comercial del compuesto de amonio cuaternario	Estructura química (% Activo)
BTC® 2125 M	Cloruro de n-alquil-(60% C14, 30% C16, 5% C12, 5% C18)-dimetilbencilamonio (40%) Cloruro de n-alquil-(68% C12, 32% C14)-dimetiletilbencilamonio (40%)
BTC® 1210	Cloruro de didecildimetilamonio (48,0%) Cloruro de alquil-(50% C14, 40% C12, 10% C16)-dimetilbencilamonio (32,0%)

ES 2 815 680 T3

BARQUAT® MB-50	Cloruro de alquil-(C14 50%, C16 10%, C12 40%)-dimetilbencilamonio (50%)
BTC® 1010	Cloruro de didecildimetilamonio (80%)
BARDAC® 2250	Cloruro de didecildimetilamonio (50%)
BTC® 818	Cloruro de octildecildimetilamonio (80%)

Tabla 3

	BTC2125 M	BTC 1210	BARQUAT MB-50	BTC 1010	BARDAC 2250	BTC 818		
Polímero	Puntuación (g)	Puntuac. (g)	Puntuac. (g)	Puntuac. (g)	Puntuac. (g)	Puntuac. (g)	Media	Desviación estándar
PropI	0,06	0,02	0,07	0,04	0,01	0,01	<b>0,04</b>	0,03
UCAR™ 6045/PropB (75/25)	0	0,05	0,04	0,1	0	0,07	<b>0,04</b>	0,04
PropA	0,06	0,04	0,01	0	0,07	0,1	<b>0,05</b>	0,04
PropB	0	0,04	0,05	0,11	0,04	0,08	<b>0,05</b>	0,04
PropC	0,12	0,05	0,03	0,04	0,08	0,03	<b>0,06</b>	0,04
UCAR™ 6045	0,15	0,11	0,08	0,05	0,11	0,09	<b>0,10</b>	0,03
Rovace™ 661	0,14	0,12	0,19	0,15	0,09	0,05	<b>0,12</b>	0,05
PropF	0,04	0,06	0	0,47	0,14	0,08	<b>0,13</b>	0,17
Joncryl® 537	0,02	0,23	0,08	0,27	0,04	0,19	<b>0,14</b>	0,11
UCAR™ 461	0,09	0,16	0,07	0,16	0,19	0,21	<b>0,15</b>	0,06
PropD	0,11	0,38	0,03	0,4	0,4	0,37	<b>0,28</b>	0,17
PropE	0	0,27	0,08	0,51	0,64	0,31	<b>0,30</b>	0,24
D/E (50/50)	0,15	0,52	0,13	0,03	0,53	0,6	<b>0,33</b>	0,25
PropG	0	0,38	0,34	0,34	0,5	0,51	<b>0,35</b>	0,19
Joncryl® 1530	0,25	0,5	0,55	0,33	0,54	0,48	<b>0,44</b>	0,12
Vinnapas® EF811	0,97	0,23	1,52	0,42	0,36	0,72	<b>0,70</b>	0,48
PropH	0,78	0,86	0,89	0,82	0,8	0,8	<b>0,83</b>	0,04
Acronal Optive® 130	0,54	0,73	1,58	0,76	1,19	0,98	<b>0,96</b>	0,38

5 La puntuación de compatibilidad para cada polímero es la puntuación media para el ensayo anterior para todos los seis compuestos de amonio cuaternario ensayados. De acuerdo con la invención, el polímero tiene una puntuación de compatibilidad de 0,7 o menos. En una realización particularmente útil, el polímero usado en las composiciones de pintura de acuerdo con la presente invención tiene una puntuación de compatibilidad de 0,5 o menos. En una realización particularmente preferida, el polímero usado en las composiciones de pintura de acuerdo con la presente invención tiene una puntuación de compatibilidad de 0,35 o menos. Se debe señalar que se usa la media como

10 puntuación de compatibilidad en lugar de la puntuación para pares de polímero/compuesto de amonio cuaternario individuales. Se ha determinado que para polímeros que tienen una puntuación de compatibilidad media de 0,7 o superior, incluso si un par específico de polímero/compuesto de amonio cuaternario tenía una puntuación individual menor que 0,7, ese par no fue capaz de hacer una composición estable como se define en la presente memoria. Se ha determinado también que para polímeros que tienen una puntuación de compatibilidad media de 0,5 o menos, ese par que tiene una puntuación individual por encima de 0,5 fue capaz de hacer una composición estable.

15

La técnica anterior típicamente ha excluido de sus descripciones el uso de compuestos de amonio cuaternario en

pinturas de látex, porque la combinación da como resultado precipitación, es decir, una composición menos estable. En una realización útil, la composición de pintura de la presente invención es estable a temperatura ambiente durante al menos una semana, por ejemplo, al menos dos semanas, y es estable también a 49°C (120°F) durante al menos una semana, por ejemplo, al menos dos semanas.

- 5 Como se emplea en la presente memoria, una composición “estable” tiene un cambio en viscosidad menor que 15 Unidades Krebs (“KU”), medido por un Viscosímetro Stormer Electronic Modelo KU1+ (muestra medida en una lata de pintura de medio litro de tamaño, llena a  $\frac{3}{4}$  de su capacidad y ajustada a  $25^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$  ( $77\pm 1^{\circ}\text{F}$ ) después de 1 semana a  $49^{\circ}\text{C}$  ( $120^{\circ}\text{F}$ ) después de la adición de un compuesto de amonio cuaternario a la composición. En otra realización útil de la invención, la composición de pintura tiene una viscosidad por debajo de 120 KU, por ejemplo de 10 85-120 KU, por ejemplo además, aproximadamente 90-110 KU, medida por un Viscosímetro Stormer Electronic Modelo KU1+.

- 15 Los resultados del ensayo de estabilidad son inesperados y sorprendentes, considerando el potencial zeta de los polímeros ensayados. En general, la magnitud del potencial zeta es un indicador de la estabilidad del polímero. Las partículas de polímero con un potencial zeta grande (negativo o bien positivo) tienden a repelerse unas a otras, y es menos probable que se unan y floculen o precipiten de la dispersión. En general, las partículas con potenciales zeta más positivos que +30 mV o más negativos que -30 mV se consideran más estables. De hecho, las partículas con potenciales zeta de -5 mV a +5 mV tienen generalmente una floculación rápida, siendo las partículas que tienen potenciales zeta de  $\pm 5$  mV a  $\pm 30$  mV sólo ligeramente más estables. En una realización de la presente invención, los polímeros útiles incluyen aquellos con potenciales zeta entre 0 mV y  $\pm 30$  mV, por ejemplo, polímeros con potenciales zeta entre 0 mV y  $\pm 25$  mV. 20

- La composición de pintura de la presente invención comprende además de 20% a aproximadamente 30% en peso de dióxido de titanio. Se pueden añadir también otros pigmentos o tintes coloreados a la pintura, en solitario o en combinación, para producir un amplio intervalo de pintura coloreada. Los pigmentos adicionales adecuados pueden incluir carbonato de calcio, talco, arcilla, silicatos, silicatos de aluminio, metasilicatos de calcio, silicatos de aluminio y 25 potasio, silicatos de magnesio, sulfatos de bario, sienita nefelínica, feldespato, óxidos o sulfuros de cinc, u otros conocidos por los expertos en la técnica. Tales pigmentos coloreados adicionales se pueden incluir en cantidades hasta aproximadamente 30% en peso, por ejemplo, aproximadamente 10% a aproximadamente 20%. En algunos casos, “pigmentos” también puede hacer referencia a cargas funcionales que son sólidos no solubles en agua. Tales cargas funcionales pueden incluir sólidos que proporcionan características funcionales adicionales a la pintura, por ejemplo, ingredientes intumescentes, tales como polifosfatos de amonio, melaminas, pentaeritritol y compuestos similares. En una realización útil, la composición de revestimiento de la presente invención está sustancialmente exenta o totalmente exenta de ingredientes intumescentes tales como polifosfatos de amonio, melaminas, y pentaeritritol y compuestos similares. 30

- La concentración en volumen de pigmento, o PVC, de un revestimiento es la relación del volumen de pigmentos (incluyendo cargas funcionales) al volumen de material no volátil total (es decir, pigmento y aglutinante) presente en el revestimiento. El revestimiento de la presente invención tiene preferiblemente un PVC de aproximadamente 5 a aproximadamente 60. Además, la composición de revestimiento de la presente invención tiene un contenido de sólidos máximo menor que 65% en peso, por ejemplo, aproximadamente 25% en peso a aproximadamente 60% en peso, por ejemplo además, aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 58% en peso. 35

- La composición también puede incluir diversos otros aditivos, que incluyen, pero no se limitan a, espesantes, tales como espesantes de uretano y espesantes acrílicos en cantidades hasta aproximadamente 10% en peso, por ejemplo aproximadamente 1% a aproximadamente 2%. También se podrían incorporar materiales orgánicos sintéticos; estos incluyen perlas de plástico, esferas huecas u otros materiales similares. Otros componentes opcionales incluyen glicoles tales como etilenglicol y/o propilenglicol en cantidades hasta aproximadamente 7% y 45 otros disolventes tales como dibenzoato de dietilenglicol y dibenzoato de dipropilenglicol en cantidades hasta aproximadamente 3%. La composición de revestimiento también puede contener agentes dispersantes del pigmento, que pueden ser disolventes o tensioactivos; conservantes de la pintura húmeda; conservantes de la película seca; agentes de control de espuma tales como aceites, ácidos grasos y silicona; aditivos de deslizamiento y contra el deterioro; promotores de la adhesión, y/o otros aditivos de pintura conocidos.

- La composición de pintura de la presente invención también puede comprender otros biocidas, que incluyen, pero no se limitan a, compuestos que contienen iones metálicos, biocidas poliméricos, compuestos heterocíclicos, fenoles, organometálicos, aldehídos, proteínas, peroxígenos, alcoholes, enzimas, polipéptidos, y compuestos liberadores de halógenos. 50

- Las pinturas preparadas de acuerdo con la presente invención se formulan generalmente para que tengan un pH entre 7 y 10. 55

Se ha observado que premezclando los compuestos de amonio cuaternario con una mezcla de ésteres de alcoholes y monoéster de ácido oleico de propilenglicol se pueden conseguir concentraciones más altas de sales de amonio cuaternario. Este método comprende mezclar entre sí el compuesto de amonio cuaternario con un éster de alcohol, tal como el disolvente Texanol™, y monoéster de ácido oleico de propilenglicol, tal como Loxanol® EFC, y añadir

después la mezcla a la composición de pintura. En una realización, el éster de alcohol y el monoéster de ácido oleico de propilenglicol se añaden a la composición de pintura sólo por este método. En otra realización, se usan porciones de las cantidades usadas normalmente del éster de alcohol y el monoéster de ácido oleico de propilenglicol para preparar la premezcla. Por ejemplo, en una realización, se puede mezclar aproximadamente la mitad de las cantidades usadas normalmente del éster de alcohol y el monoéster de ácido oleico de propilenglicol con el compuesto de amonio cuaternario para la adición a la composición de pintura.

En otra realización, el compuesto de amonio cuaternario incluido en la composición de pintura puede ser encapsulado dentro de una vaina de material sólido ("microcápsula"). La microencapsulación del compuesto de amonio cuaternario sirve para proteger a la pintura de la floculación, minimizando o eliminando interacciones directas entre los compuestos de amonio cuaternario y el aglutinante de látex y otros ingredientes de la pintura. En una realización, la microcápsula aísla completamente al compuesto de amonio cuaternario de la interacción con los otros componentes de la pintura. La microcápsula puede tener una estructura que la permita aislar al compuesto de amonio cuaternario del resto de los componentes de la pintura, pero que se abra o estalle tras el secado de la película de pintura para permitir al compuesto de amonio cuaternario contactar con, y matar o inactivar, los microorganismos o virus que entren en contacto con la superficie de la película de pintura seca. Por ejemplo, la cápsula se podría diseñar para abrirse cuando el pH del sistema cambie según se seca la pintura. En otra realización, la evaporación del agua del sistema podría causar que la cápsula se deseeque y estalle. Los medios para encapsular materiales activos (denominados también sistemas de entrega) son conocidos por los expertos en la técnica. Se puede usar en esta invención cualquiera de tales métodos que sean conocidos o sean desarrollados en el futuro.

Se debe señalar que para preparar una formulación de pintura de látex, se necesita un sistema dispersante/tensioactivo apropiado para dispersar los pigmentos en la formulación de pintura. El procedimiento para seleccionar dispersantes/tensioactivos para formulaciones de pintura es bien conocido por los expertos habituales en la técnica de la formulación de pinturas. Después de seleccionar un polímero compatible y un compuesto de amonio cuaternario como se describe en la presente memoria, un experto habitual en la técnica podría seleccionar una combinación de dispersante/tensioactivo para preparar una composición de pintura deseada.

En una realización útil, la película de pintura seca es capaz de reducir bacterias gram positivas, bacterias gram negativas y virus en más que 3 logs a las 2 horas de la aplicación. La reducción bacteriana y vírica se mide en un ensayo basado en el JIS Z 2801 modificado para pinturas descrito en la presente memoria, y se compara con una pintura de control que no contiene un compuesto de amonio cuaternario.

### Ejemplos

Se prepararon formulaciones de pintura de alta calidad estables ilustrativas mezclando los siguientes componentes, usando técnicas conocidas por los expertos habituales en la técnica:

#### Ejemplo Comparativo

COMPONENTE	% en peso
UCAR™ 6045	30,62
Polímero de propietario B (55% de sólidos)	8,19
Desespumante <sup>1</sup>	0,25
AGUA	19,73
Espesante de hidroxietilcelulosa <sup>2</sup>	0,02
Dispersante <sup>3</sup>	0,49
Dióxido de titanio (seco)	23,29
Pigmento <sup>4</sup>	9,05
Pigmento <sup>5</sup>	3,45
Coalescente <sup>6</sup>	0,26
Modificador de la reología <sup>7</sup>	2,85
Modificador de la reología <sup>8</sup>	1,29
Tensioactivo no iónico <sup>9</sup>	0,43
Amoniaco acuoso	0,08
<b>Total</b>	<b>100</b>

<sup>1</sup> BYK® 024 de Byk Chemie

<sup>2</sup> CELLOSIZETM QP-4400H de Dow



<sup>3</sup> TAMOL™ 1254 de Dow

<sup>4</sup> MINEX™ 4 de Unimin Specialty Chemicals

<sup>5</sup> MINEX™ 2 de Unimin Specialty Chemicals

<sup>6</sup> LOXANOL™ EFC 100 de Cognis

5 <sup>7</sup> ACRY SOL™ RM-8W de Dow

<sup>8</sup> ACRY SOL™ RM-2020 NPR de Dow

<sup>9</sup> TRITON™ X-102 de Dow

10 El Ejemplo 1 se preparó añadiendo 0,65 g del compuesto de amonio cuaternario Barquat MB-80 a una pintura preparada de acuerdo con el Ejemplo Comparativo, agitando después con un mezclador de aire a temperatura ambiente durante 10 minutos.

15 Las composiciones de pintura descritas en la presente memoria se ensayaron en cuanto a la actividad antimicrobiana. Se prepararon cupones de pintura para el ensayo bacteriano usando el siguiente procedimiento: Se usó un aplicador de película húmeda de 7 milipulgadas (0,18 mm) para extender la pintura de látex acrílico para interiores HARMONY® (lisa, blanco extra) sobre una carta de frotamiento Leneta negra P121-10N. La capa base se secó al aire durante una noche y después se usó un aplicador de película de 7 milipulgadas (0,18 mm) para extender la pintura del Ejemplo 1 sobre ella. Después de secar al aire durante una noche, se aplicó un segundo revestimiento del Ejemplo 1 de 7 milipulgadas (0,18 mm) y se dejó secar al aire durante una noche. Se preparó un control con una capa base de la pintura de látex acrílico para interiores Harmony® y dos capas de la pintura del Ejemplo Comparativo usando el mismo procedimiento. Se ensayó una muestra de control adicional que consistía en una carta Leneta sin pintar, de la misma manera que las muestras de pintura.

20 Para ensayar la capacidad de matar bacterias de la pintura, se usó el Estándar Industrial Japonés JIS Z 2801 con las siguientes adaptaciones: Se usó el *E. coli* ATCC 11229 en lugar de ATCC8739 y se añadieron 0,3 ml de carga de tierra orgánica (25 ml de Suero Bovino Fetal + 5 ml de Triton X-100) al cultivo. Se pusieron tres trozos de 2,54 cm x 2,54 cm (1 pulgada x 1 pulgada) de película de laboratorio Parafilm en una placa de Petri de vidrio estéril y se puso una muestra de 20 cm x 20 cm desde el centro de la pintura extendida sobre cada uno de los cupones preparados. Se pusieron veinticinco µl de inóculo sobre la superficie de la pintura. Después de la inoculación, se cubrieron las muestras con un cubreobjetos de vidrio y se incubaron durante 2 horas en humedad a saturación. La pintura del ejemplo comparativo se procesó de la misma manera que la pintura del Ejemplo 1. Las bacterias se recuperaron poniendo el cuadrado de pintura, el parafilm y el cubreobjetos en un tubo cónico estéril de 50 ml llenado con 5 ml de suero salino tamponado con fosfato (PBS) y se pusieron en un vórtex durante 15-30 segundos para liberar las bacterias remanentes de vuelta a la disolución. Se realizó un recuento de viables totales (TVC) en la disolución eluyente. Se calcularon las Unidades Formadoras de Colonias/mililitro (CFU/ml) de las bacterias recuperadas de cada muestra, y los resultados se reportaron como la reducción de log en CFU/ml de la pintura antimicrobiana comparado con la pintura no tratada. Se hizo una medida de la CFU/ml del inóculo transfiriendo 25 µl de cultivo bacteriano directamente a un tubo estéril de 50 ml que contenía 5 ml de PBS, y completando el método de ensayo. Se determinó que el CFU/ml del inóculo *Staph* fue  $9,7 \times 10^5$ , y se determinó que el CFU/ml del inóculo *E. coli* fue  $1,0 \times 10^6$ . Se juzgó que la eficacia de las condiciones de ensayo fue adecuada, porque el CFU/ml del inóculo estuvo entre  $2,5 \times 10^5$  y  $1 \times 10^7$  CFU/ml, y el CFU/ml de la carta Leneta sin pintar y el control de parafilm y el ejemplo comparativo estuvieron entre 5 y 6,7 Log<sub>10</sub> CFU/ml.

40 Los resultados del ensayo antimicrobiano para estas pinturas se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4

Muestra	Log <sub>10</sub> CFU/ml, <i>S. aureus</i> 2 h	Log <sub>10</sub> CFU/ml, <i>E. coli</i> 2 h
Control sin pintar	5,6	5,9
Ejemplo Comparativo:	5,5	5,3
Ejemplo 1:	1,2	1,3
Reducción de Log	4,4	4,6

45 Se prepararon cupones de pintura independientes para un ensayo vírico usando el mismo procedimiento que el descrito anteriormente para el ensayo bacteriano, excepto que no se usaron películas sin pintar. Para ensayar la capacidad de inactivar virus de la pintura, se usó el siguiente procedimiento. Se usó un Patrón del virus de la Gripe A (Cepa ATCC VR-544, Hong Kong) en Medio Esencial Mínimo, que contenía 1% de suero bovino fetal. El patrón del virus se almacenó a  $\leq -70^\circ\text{C}$ . En el día del ensayo, el patrón del virus se tituló mediante diluciones en serie de factor 10 y se ensayó en cuanto a infectividad para determinar el título de partida del virus. El título de partida para el ensayo fue  $1 \times 10^{7,75}$  TCID<sub>50%</sub>/0,10 ml.

50 Se pusieron cupones de 2,54 cm x 2,54 cm (1 pulgada x 1 pulgada) replicados revestidos con las pinturas del

5 Ejemplo Comparativo y el Ejemplo 1 en placas de Petri estériles. Se irradiaron los cupones con luz UV durante aproximadamente 15 minutos en cada lado. Las muestras se inocularon con una alícuota de 100 µl del virus de ensayo. El inóculo se cubrió con película portadora (20 mm x 20 mm preparada a partir de una bolsa Stomacher estéril) y la película portadora se presionó para que el virus de ensayo se extendiera sobre la película pero no se derramara por el borde de la película. El tiempo de exposición empezó cuando se inoculó cada muestra. Las muestras se transfirieron a una cámara controlada ajustada a 20°C en una humedad relativa de 40% durante la duración de los tiempos de exposición. Los cupones se mantuvieron en contacto con el virus durante 1 o 2 horas a 20°C y 40% de humedad relativa.

10 Después de cada tiempo de exposición, se pipeteó individualmente una alícuota de 1,00 ml de medio de ensayo (Medio Esencial Mínimo suplementado con 1% en volumen de suero bovino fetal inactivado por calor, 10 microgramos/ml de gentamicina, 10 unidades/ml de penicilina, y 2,5 microgramos/ml de anfotericina B) sobre cada cupón de pintura de ensayo y de control, así como en la cara inferior de la película usada para cubrir cada muestra. La superficie de cada cupón de pintura se raspó con un raspador de celdas de plástico estéril. El medio de ensayo se recogió, se mezcló usando un mezclador de tipo vórtex y se prepararon diluciones en serie de factor 10. Las diluciones en serie se ensayaron en cuanto a infectividad sobre células de riñón de mono Rhesus. Se determinó la media geométrica de dos replicados de TCID<sub>50%</sub> (Dosis Infectiva de Cultivo Tisular)/0,1 ml para cada uno del Ejemplo Comparativo y Ejemplo 1, y se calcularon las reducciones de log en cada tiempo de contacto restando el resultado del Ejemplo 1 del Ejemplo Comparativo.

20 Los resultados del ensayo vírico para las pinturas preparadas de acuerdo con la presente invención se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5

Muestra	TCID <sub>50%</sub> /0,1 ml media (Dosis Infectiva de Cultivo Tisular) en 1 hora	TCID <sub>50%</sub> /0,1 ml media (Dosis Infectiva de Cultivo Tisular) en 2 horas
Control comparativo:	7,63 Log <sub>10</sub>	7,38 Log <sub>10</sub>
Ejemplo inventivo:	≤ 1,5 Log <sub>10</sub>	≤ 1,5 Log <sub>10</sub>
Reducción de Log	≥ 6,13	≥ 5,88

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de pintura, que comprende:

- a. un líquido portador;
- b. de al menos 20% a 30% en peso de dióxido de titanio;

- 5 c. un polímero aglutinante de látex seleccionado de aglutinante acrílico, aglutinante acrílico de vinilo o aglutinante acrílico de estireno que tiene una puntuación de compatibilidad de 0,7 o inferior; en donde la compatibilidad del aglutinante se determina como se describe en la presente memoria descriptiva; y
- d. de 0,25% a 3% en peso de un compuesto de amonio cuaternario.

10 2. La composición de pintura de la reivindicación 1, cuya composición de pintura además comprende al menos un pigmento distinto de dióxido de titanio en una cantidad de aproximadamente hasta 30% en peso.

3. La composición de pintura de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de pintura tiene una concentración en volumen de pigmento (PVC) de aproximadamente 5 a aproximadamente 60.

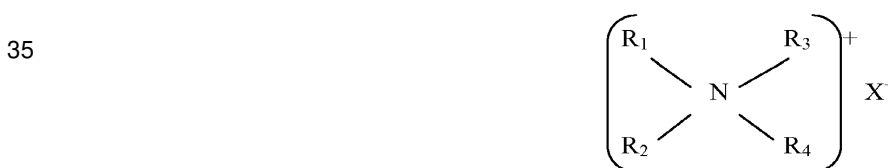
4. La composición de pintura de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de pintura tiene aproximadamente 25% a aproximadamente 65% en peso de sólidos.

15 5. La composición de pintura de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de pintura tiene una viscosidad de 85KU a 120KU, medida con un viscosímetro electrónico Stormer Modelo KU1 + (muestra medida en una lata de pintura del tamaño de 473,32 ml (una pinta), llena hasta 3/4 de su capacidad y ajustada a 25°C±1°C (77°F ±1°F)).

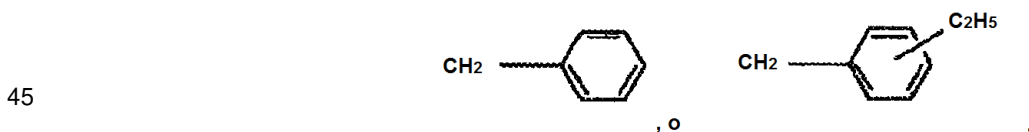
20 6. La composición de pintura de la reivindicación 1, en donde la composición de pintura presenta un cambio en la viscosidad de menos de 15 KU después de 1 semana a 49°C (120°F), medida con un viscosímetro electrónico Stormer Modelo KU1 + (muestra medida en una lata de pintura del tamaño de 473,32 ml (una pinta), llena 3/4 de su capacidad y ajustada a 25°C±1°C (77°F ±1°F)).

25 7. La composición de pintura de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el compuesto de amonio cuaternario se selecciona a partir de cloruros de n-alkil (C8-C18) dimetilbencilamonio, cloruro de benzalconio (donde la cadena lateral de alquilo es C8, C10, C12, C14, C16 o C18 o mezclas de los mismos), cloruros de n-alkil (C8-C18) dimetil etilbencilamonio, cloruros de dialquil dimetilamonio (donde la cadena lateral de alquilo es C6-C12), cloruro de n-alkil dimetil bencilamonio, y cloruro de didecil dimetil amonio, cloruro de octil decil dimetilamonio, cloruro de dioctil dimetil amonio, cloruro de didecil dimetil amonio, bromuro de octil trimetilamonio, cloruro de decil trimetil amonio, cloruro de didecil dimetilamonio, propionato de didecil metilhidroxietilamonio, cloruro de lauril trimetilamonio, cloruro de lauril piridinio, cloruro de hexadeciltrimetilamonio, cloruro de estearil-trimetilamonio, cloruro de estearil-dimetilbencilamonio y sus mezclas.

30 8. La composición de pintura de la reivindicación 1, en donde el compuesto de amonio cuaternario tiene la fórmula estructural:



40 en donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son grupos o mezclas de grupos alquilo de cadena lineal o ramificada que tienen 1-7 carbonos, R<sub>3</sub> es un grupo o mezclas de grupos alquilo de cadena lineal o ramificada que contienen 6-20 carbonos, y R<sub>4</sub> se selecciona de grupos o mezclas de grupos alquilo de cadena lineal o ramificada que tienen 6-20 carbonos, grupos bencilo o alquilbencilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, o



donde R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> pueden ser los mismos o diferentes uno del otro, y X representa un haluro, en particular cloruro,

bromuro o yoduro, carbonato, metosulfato, o sacarinato.

9. La composición de pintura de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de pintura tiene un pH entre 7 y 10.

5 10. La composición de pintura de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la puntuación de compatibilidad del aglutinante es inferior a 0,5.

11. La composición de pintura de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el compuesto de amonio cuaternario está en microcápsula.

10 12. La composición de pintura de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además uno o más biocidas seleccionados de compuestos que contienen iones metálicos, biocidas poliméricos, compuestos heterocíclicos, fenoles, organometálicos, aldehídos, proteínas, peroxígenos, alcoholes, enzimas, polipéptidos y compuestos que liberan halógeno.

13. La composición de pintura de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de pintura comprende al menos 17% en peso de sólidos aglutinantes.