



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 949**

51 Int. Cl.:
C09D 101/10 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07776783 .8**
96 Fecha de presentación : **04.05.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2013301**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.01.2009**

54 Título: **Recubrimientos hidrófilos de desprendimiento de bioincrustaciones y usos de los mismos.**

30 Prioridad: **04.05.2006 US 746423 P**
02.05.2007 US 799522

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.05.2011

73 Titular/es: **EASTMAN CHEMICAL COMPANY**
200 South Wilcox Drive
Kingsport, Tennessee 37660, US

72 Inventor/es: **Hamilton, Willard Charlson y**
Furman, Myron

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Recubrimientos hidrófilos de desprendimiento de bioincrustaciones y usos de los mismos

5 Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para reducir la formación de incrustaciones biológicas en aplicaciones marinas sin usar agentes tóxicos contra las bioincrustaciones. Además, la invención describe composiciones de recubrimiento hidrófilas insolubles en agua que son particularmente útiles a este respecto.

Los organismos incrustantes marinos, como percebes, moluscos e incluso algas, se pegan, crecen y se acumulan sobre superficies en un medio subacuático. La acumulación de estos organismos sobre estructuras industriales, como cascos de buques, tuberías de entrada de agua, boyas y plataformas estáticas en mar abierto, originan reducciones importantes del rendimiento y/o duración de las estructuras en cuestión. Frecuentemente estas reducciones van acompañadas de consecuencias económicas importantes. Por ejemplo, la mayor resistencia creada por organismos incrustantes pegados a la superficie de un buque en navegación origina reducciones importantes de su velocidad debido a la mayor resistencia creada por los organismos. Como se deben mantener los programas de transportes, la consecuencia de las bioincrustaciones marinas es que se consumen cantidades mayores de combustible para mantener las velocidades apropiadas y aumentan los costes operativos. Para eliminar las bioincrustaciones, se debe atracar el barco, eliminar las bioincrustaciones y volver a recubrir el barco. No sólo hay un coste directo para el armador del buque, asociado con su proceso de mantenimiento, sino que también hay un coste indirecto asociado con la pérdida de ingresos durante el período de tiempo en el que el buque está fuera de servicio. En el ejemplo más estático de tuberías de entrada de agua, los organismos incrustantes, como los mejillones cebra, pueden reducir significativamente el caudal en las tuberías. Esto puede originar consecuencias que van desde una pérdida inconveniente de presión en una instalación municipal de tratamiento de agua hasta una pérdida potencialmente catastrófica de agua de refrigeración en una central térmica o en una planta petroquímica.

Históricamente, el control de las bioincrustaciones por organismos marinos se ha realizado usando productos químicos tóxicos para los organismos incrustantes o para grupos de dichos organismos mediante recubrimientos denominados antiincrustantes biocidas. Es necesario que dichos materiales biocidas tengan un amplio espectro de actividad sobre diversos tipos de organismos incrustantes debido a las diferentes aguas y condiciones climáticas a las que está expuesto el buque y, en consecuencia, su recubrimiento. Dichos agentes químicos incluyen óxidos, sales y ésteres orgánicos de metales como cobre, estaño, cinc y plomo, así como compuestos orgánicos como 10,10-oxibisfenoxazina, hexaclorofeno y tetracloroisoftalonitrilo. Cuando se incorporan en recubrimientos para estructuras acuáticas, estos y otros materiales similares pueden reducir eficazmente las bioincrustaciones sobre la superficie recubierta. Sin embargo, frecuentemente dichos materiales se lixivian de la composición de recubrimiento, con consecuencias negativas importantes. Debido al amplio espectro antes mencionado de toxicidad de estos materiales, naturalmente preocupa que dichas sustancias cuando se lixivian de estos tipos de recubrimiento se puedan acumular en el medio ambiente e impactar negativamente sobre formas deseables de vida marina. Sin embargo, hay la consecuencia práctica de la pérdida de eficacia, con el tiempo, del recubrimiento contra organismos incrustantes. Esto ocurre típicamente cuando la concentración del producto químico antiincrustante en el recubrimiento se reduce por debajo de su nivel eficaz.

Un método de resolver la pérdida de eficacia del recubrimiento biocida antiincrustante es un método de ablación controlada del recubrimiento. En este proceso, la superficie de la película de recubrimiento se solubiliza gradualmente en agua (del mar) de modo que queda expuesta una nueva superficie que no ha sido empobrecida del antiincrustante químico. Los denominados sistemas de recubrimiento de empobrecimiento controlado o de autolimpieza se deben formular muy cuidadosamente para equilibrar cuidadosamente la necesidad de una eliminación controlada del antiincrustante químico con la necesidad de un recubrimiento protector duradero.

La patente de Estados Unidos número 4.273.833 describe un recubrimiento hidrófilo reticulado que se aplica sobre una pintura antiincrustante del tipo de lixiviación de superficies duras, para proporcionar actividad antiincrustante prolongada. El recubrimiento hidrófilo reticulado está compuesto de un polímero acrílico carboxilado soluble en agua o dispersable en agua, un agente de reticulación del polímero acrílico carboxilado, una polialquilén-poliamina superior (o un derivado de ésta) y un agente absorbedor de radiaciones ultravioletas. También se describe un incremento de la vida útil del sistema de recubrimiento en buques y estructuras subacuáticas.

La patente de Estados Unidos número 4.497.852 describe una composición de pintura antiincrustante que es hidrófoba, ópticamente transparente y que no se lixivia, para aplicación a estructuras marinas. La composición se prepara como composición de un solo componente mezclando un isocianato reactivo con poliol, un polímero acrílico con funcionalidad hidroxil y un polímero orgánico de estaño en un medio que comprende una mezcla de cetonas de peso molecular bajo y éteres con funcionalidad hidroxil o alcoholes lineales. Se prefiere que el polímero orgánico de estaño constituya 40-50% en peso de la composición total de recubrimiento.

La patente de Estados Unidos número 4.576.838 describe una composición de pintura antiincrustante con buena resistencia a la lixiviación y, en consecuencia, de larga duración y que comprende un polímero que contiene estaño,

derivado de un monómero que tiene la fórmula $R_3SnOOCR'$, un componente hidrófilo y un componente hidrófobo. El componente hidrófilo se describe como adyuvante de la adherencia de la composición al material sobre el que se aplica mientras que el componente hidrófobo ayuda en la preparación de la composición retardando el efecto disolvente del agua o, en otras palabras, haciéndola menos lixivable.

La patente de Estados Unidos número 5.302.192 describe una composición de recubrimiento antiincrustante que comprende un biocida marino y un aglutinante que es un polímero hidrolizable no atacable por agua de mar y formador de una película, polímero que contiene grupos ácido sulfónico en forma de sal de amonio cuaternario. Se describe que el pigmento biocida marino es óxido cuproso.

Una alternativa más respetuosa medioambientalmente a los recubrimientos biocidas antiincrustantes son los denominados recubrimientos de desprendimiento de incrustaciones. Dichos materiales no usan biocidas para impedir las incrustaciones sino que se basan en un principio de "no pegajosidad" para minimizar la adherencia de organismos incrustantes a la superficie. En dicho sistema, es ideal para que la bioadherencia a la superficie sea suficientemente débil que el peso de las fuerzas incrustantes y/o hidrodinámicas creadas por el movimiento de los buques sea suficiente para desprender los organismos marinos. En general se acepta que se deben minimizar las interacciones físicas, químicas y mecánicas potenciales del adhesivo incrustante con el sustrato. La técnica actual sugiere que la adherencia física del adhesivo incrustante se minimiza cuando la composición de recubrimiento tiene un energía superficial muy baja (esto es, cuando sea muy hidrófobo). Típicamente dichos bioadhesivos son polipéptidos o polisacáridos de carácter muy polar. Brady et al. (Langmuir, 2004, 20, 2.830-2.836) especifican en realidad que la propiedad de desprendimiento de un material (como el usado en un recubrimiento de desprendimiento de bioincrustaciones) se controla principalmente por su energía libre superficial del tipo que aumenta la repulsión de agua, esto es, por cuánto hidrófobo sea el material. Las interacciones químicas se minimizan asegurando que la composición de recubrimiento no contenga grupos funcionales que puedan reaccionar covalentemente con los constituyentes del adhesivo incrustante. Por ejemplo, se podría esperar que adhesivos basados en polipéptidos reaccionen con funcionalidades carboxílicas y/o aminas presentes en el recubrimiento porque químicamente son muy similares a los grupos reactivos que forman el adhesivo. Las interacciones mecánicas se minimizan mediante creación de una superficie muy lisa y sin defectos. La rugosidad o porosidad de la superficie, incluso a nivel microscópico, puede ser suficiente para que organismos incrustantes se unan mecánicamente a un recubrimiento marino.

La patente de Estados Unidos número 4.025.693 describe una composición de recubrimiento para superficies marinas, que comprende una mezcla de aceite de silicona y caucho de silicona curado en frío. Se describe además que la citada composición de recubrimiento tiene efecto antiincrustante. El recubrimiento de aceite de silicona-caucho de silicona puede ser el único recubrimiento antiincrustante sobre la superficie marina o puede ser un recubrimiento superior aplicado sobre un recubrimiento estándar de una composición antiincrustante que contiene un compuesto tóxico, por ejemplo, un compuesto organometálico tóxico.

La patente de Estados Unidos número 5.218.059 describe un recubrimiento antiincrustante no tóxico que comprende una resina de silicona curable por reacción y una resina de silicona que contiene grupos alcoxi e incapaz de reaccionar con la resina de silicona curable por reacción. Las características antiincrustantes del recubrimiento mejoran por exudación de la resina de silicona que contiene grupos alcoxi a la superficie del recubrimiento. La modificación alcoxi de la resina de silicona proporciona mejor control sobre la velocidad de exudación de la resina a la superficie del recubrimiento. La capa exudada origina rotura de la base sobre la que se unen los organismos bioincrustantes, con lo que proporcionan buenas propiedades antiincrustantes.

La patente de Estados Unidos número 6.265.515 describe una composición de resina de silicona fluorada capaz de proporcionar energías superficiales excepcionalmente bajas (tan bajas como de 10 dinas/cm) y su uso como recubrimiento de desprendimiento de bioincrustaciones. Se describe además que son necesarias superficies muy no polares (esto es, muy hidrófobas) para recubrimientos de desprendimiento de bioincrustaciones porque superficies polares (esto es, hidrófilas) proporcionan unión fácil de organismos marinos mediante enlaces de hidrógeno entre el adhesivo biopolímero polar y la superficie.

La publicación de patente de Estados Unidos número 2003/0113547 describe un método para reducir bioincrustaciones marinas, método que comprende la aplicación de un elastómero de poliuretano fluorado a un sustrato. Se describe que el elastómero de poliuretano fluorado es el producto de la reacción de un isocianato polifuncional, un poliol y un poliol fluorado. La invención demuestra que los elastómeros de poliuretano tienen energías superficiales menores que 30 dinas/cm.

Aunque, como se ha descrito anteriormente, no se considera en general que recubrimientos polares o hidrófilos tengan características aceptables para un comportamiento de desprendimiento de bioincrustaciones, dichos sistemas de recubrimiento han demostrado exhibir un efecto lubricante o de reducción de la resistencia en medios acuosos.

La patente de Estados Unidos número 3.990.381 describe recubrimientos hidrófilos reductores de la resistencia para superficies que se mueven en agua o para superficies sobre las que circula agua. Se describe además que

antiincrustantes orgánicos o inorgánicos convencionales como los descritos previamente son un componente necesario de la composición de recubrimiento antiincrustante de la invención.

La patente de Estados Unidos número 7.008.979 describe un recubrimiento orgánico hidrófilo resbaladizo, con buena adherencia y duración y que exhibe un coeficiente de rozamiento significativamente bajo cuando se expone a agua o a soluciones acuosas. La composición de recubrimiento está compuesta de un poliuretano acuoso, un polímero o copolímero soluble en agua derivado de N-vinilpirrolidona, un óxido metálico acuoso coloidal y un agente de reticulación. También se describe que las composiciones de recubrimiento comprenden además biocidas, pesticidas, agentes antiincrustantes y algicidas.

Breve resumen de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para inhibir la formación de bioincrustaciones en una superficie bajo el agua, proceso que comprende:

- aplicar a la superficie una composición de recubrimiento que comprende: (a) uno o más ésteres de celulosa seleccionados del grupo que consiste en acetato de celulosa, triacetato de celulosa, acetato-ftalato de celulosa, acetato-butilato de celulosa, butirato de celulosa, tributirato de celulosa, propionato de celulosa, tripropionato de celulosa, acetato-propionato de celulosa, acetato de carboximetilcelulosa, acetato-propionato de carboximetilcelulosa, acetato-butilato de carboximetilcelulosa, acetato-butilato-succinato de celulosa o mezclas de los mismos, constituyendo los ésteres de celulosa 10 a 30% en peso, basado en el peso total de la composición, (b) uno o más disolventes orgánicos seleccionados del grupo que comprende alcoholes, ésteres, cetonas, éteres de glicol, ésteres de éteres de glicol o mezclas de los mismos, y (c) un agente de reticulación reactivo con por lo menos uno de los citados ésteres de celulosa, y
- curar la citada composición de recubrimiento para proporcionar un recubrimiento hidrófilo insoluble en agua y que es sustancialmente liso y no poroso.

El éster de celulosa de la composición de recubrimiento reacciona con el agente de reticulación proporcionando mayor rigidez para su uso como recubrimiento sobre un sustrato sumergido en agua.

Otro aspecto de la invención se refiere a la aplicación de la composición de recubrimiento que comprende los componentes (a), (b) y (c) sobre un sustrato sumergido en un medio marino. En otro aspecto, la composición de recubrimiento se aplica como recubrimiento transparente sobre un sustrato ya recubierto previamente.

Descripción detallada de la invención

La presente invención puede ser entendida más fácilmente por referencia a la siguiente descripción detallada de la invención y a los ejemplos incluidos.

Antes de describir las presentes composiciones de materia y métodos, se debe entender que la invención no está limitada a métodos específicos de síntesis ni a formulaciones particulares, salvo que se indique lo contrario, y, como tal, puede variar de la descripción. También se debe entender que la terminología usada es sólo para describir realizaciones particulares y no limitan el alcance de la invención.

Las formas singulares “un/una” y “el/la” incluyen referentes plurales, salvo que el contexto indique claramente lo contrario.

“Opcional” u “opcionalmente” significa que el suceso o circunstancias descritas a continuación pueden o no ocurrir. La descripción incluye casos en los que ocurre el suceso o circunstancia y casos en los que no ocurre.

Los intervalos se pueden expresar desde aproximadamente un valor particular y/o hasta otro valor particular. Cuando se exprese dicho intervalo, se debe entender que otra realización es desde el un valor particular y/o hasta el otro valor particular.

Cuando se indican como referencia patentes o publicaciones, las descripciones de estas referencias se incorporan en su totalidad para describir más completamente el estado de la técnica a la que pertenece la invención.

Para que un organismo marino se adhiera a una superficie (esto es, se incruste sobre una superficie), el bioadhesivo empleado por el organismo debe ser adsorbido físicamente sobre esa superficie. Está ampliamente admitido que esto está relacionado con la capacidad del bioadhesivo de humedecer adecuadamente la superficie en cuestión. Como tales, muchos recubrimientos no tóxicos de desprendimiento de bioincrustaciones como los descritos previamente se basan en materiales muy hidrófobos, como polímeros fluorados, polisiloxanos y combinaciones de los mismos. Estos proporcionan sustratos muy difíciles de humedecer tanto por agua como por bioadhesivos típicamente polares. Sin embargo, un componente crítico que frecuentemente se pasa por alto en la unión de organismos incrustantes a una superficie marina es que el bioadhesivo no sólo debe humedecer la superficie sino

que también debe desplazar el agua asociada con la superficie para adherirse eficazmente. En el caso de recubrimientos muy hidrófobos, no hay esencialmente interacción entre el agua del medio marino y la película de recubrimiento como se pone de manifiesto por las energías superficiales muy bajas especificadas típicamente para dichos materiales. La presente invención describe un recubrimiento muy hidrófilo al que se une el agua del medio marino tan fuertemente que el adhesivo biológico no puede desplazarla eficazmente de la superficie de la película de recubrimiento. Como tal, la adherencia mediante adsorción física del organismo incrustante al sustrato es muy débil. Sin embargo, el recubrimiento hidrófilo de la invención es necesariamente insoluble en agua o se vuelve fácilmente insoluble en agua para evitar su disolución y/o desestratificación completa del sustrato que se ha de proteger.

Un aspecto de la presente invención se refiere a un proceso para inhibir la formación de incrustaciones biológicas de una superficie bajo el agua. Este proceso implica aplicar una composición de recubrimiento sobre un sustrato que se ha de sumergir en agua y curar la composición de recubrimiento para dar un recubrimiento hidrófilo insoluble en agua, en el que la composición de recubrimiento comprende por lo menos un éster de celulosa y por lo menos un disolvente orgánico.

Los ésteres de celulosa proporcionan recubrimientos con un equilibrio excepcional de hidrofilia (que proporciona adherencia débil de las bioincrustaciones) y duración (que proporciona integridad de la película en un medio marino). Típicamente, los ésteres de celulosa resultan de la reacción de celulosa (por ejemplo, pasta de madera) con diversos anhídridos de ácidos carboxílicos. En una realización, los ésteres de celulosa útiles en la composición de recubrimiento hidrófilo insoluble en agua de la invención se preparan por reacción de celulosa con un anhídrido de ácido carboxílico o con una mezcla de anhídridos de ácidos carboxílicos, anhídridos que contienen cuatro átomos de carbono o menos. Dicha limitación es necesaria para que el recubrimiento insoluble en agua de la invención sea suficientemente hidrófilo para minimizar adsorción física de adhesivos bioincrustantes.

Convenientemente, en las composiciones de recubrimiento de la presente invención se puede usar cualquier éster de celulosa. Por ejemplo, los ésteres de celulosa comprenden ésteres C₁-C₂₀ de celulosa o ésteres C₂-C₂₀ de celulosa o ésteres C₂-C₁₀ de celulosa o incluso ésteres C₂-C₄ de celulosa. Convenientemente también se pueden usar ésteres de celulosa secundarios y terciarios. Por ejemplo, ésteres de celulosa adecuados de acuerdo con la presente invención se pueden seleccionar del grupo que consiste en acetato de celulosa, triacetato de celulosa, acetato-ftalato de celulosa, acetato-butilato de celulosa, butirato de celulosa, tributirato de celulosa, propionato de celulosa, tripropionato de celulosa, acetato-propionato de celulosa, acetato de carboximetilcelulosa, acetato-propionato de carboximetilcelulosa, acetato-butilato de carboximetilcelulosa, acetato-butilato-succinato de celulosa y mezclas de los mismos.

Convenientemente, en una realización de la presente invención, los ésteres de celulosa se pueden seleccionar del grupo que consiste en acetatos de celulosa, butiratos de celulosa, propionatos de celulosa, triacetatos de celulosa, acetato-propionatos de celulosa, acetato-butilatos de celulosa, acetato-ftalatos de celulosa y mezclas de los mismos.

En otra realización, los ésteres de celulosa carecen sustancialmente de grupos funcionales reactivos con bioadhesivos marinos. En general, sin estar ligado por teoría alguna, los grupos hidroxilo no son reactivos con bioadhesivos. Como tal, en esta realización, se puede usar convenientemente cualquier éster de celulosa exento sustancialmente de grupos carboxilo o de grupos amino. Por ejemplo, en estas realizaciones, los ésteres de celulosa se pueden seleccionar del grupo que consiste en acetatos de celulosa, butiratos de celulosa, propionatos de celulosa, triacetatos de celulosa, acetato-propionatos de celulosa, acetato-butilatos de celulosa y mezclas de los mismos.

También en otra realización, los ésteres de celulosa constituyen 10 a 70% en peso, basado en el peso total de la composición, como, por ejemplo, 15 a 60% o 20 a 50% en peso.

En otra realización de la presente invención, los ésteres de celulosa pueden estar hidrolizados parcialmente. Los grupos hidroxilo que resultan de esta hidrólisis parcial incrementan más la hidrofilia del recubrimiento hidrófilo insoluble en agua y originan mejores características de desprendimiento de bioincrustaciones. En una realización, el grado de sustitución de éster en el éster de celulosa parcialmente hidrolizado puede estar en el intervalo de 1,0 a 2,95, basado en el grado teórico máximo de sustitución de 3,0 correspondiente a la esterificación total de celulosa con anhídrido(s) de ácido(s) carboxílico(s). Por ejemplo, en una realización, el éster de celulosa es un acetato de celulosa con un grado de sustitución de acetilo de 1,0 a 2,0, como de 1,6 a 1,8. En otra realización, el éster de celulosa es un acetato-propionato de celulosa con un grado de sustitución de acetilo de 0,1 a 2,1 y un grado de sustitución de propionilo de 0,5 a 2,5. En otra realización, el éster de celulosa es un acetato-butilato de celulosa con un grado de sustitución de acetilo de 0,3 a 2,1 y un grado de sustitución de butirilo de 0,75 a 2,6.

También es necesario que la composición de recubrimiento de la presente invención proporcione una superficie sustancialmente lisa y no porosa del recubrimiento hidrófilo insoluble en agua. Esto es necesario para minimizar la adherencia mecánica de organismos biológicos incrustantes sobre superficies rugosas y/o llenas de defectos.

Además, de acuerdo con la presente invención, la lisura de la composición de recubrimiento se puede medir usando cualquier método convencional. Por ejemplo, se puede usar la rugosidad media del casco (AHR) para medir la lisura

de las composiciones de la presente invención. Típicamente, si se incrementa la rugosidad del casco, se requiere más potencia para desplazar el buque por el agua. Por lo tanto, valores bajos de la AHR reflejan superficies lisas y eficientes. La AHR se mide como el pico máximo medio a la altura mínima del seno. En algunos casos, el comportamiento de composiciones de desprendimiento de bioincrustaciones puede ser función de la HAR y de la longitud de onda. Por ejemplo, una AHR mayor y una longitud de onda menor pueden indicar un recubrimiento con una textura más cerrada y una AHR menor y una longitud de onda mayor pueden indicar un recubrimiento con una textura más abierta. Por lo tanto, los recubrimientos que proporcionan la longitud de onda máxima y la AHR mínima pueden indicar superficies del sustrato lisas. Como tales, se puede suponer que sustratos con una composición de recubrimiento seca o curada tengan rugosidades medias del casco de 500 micrómetros o menos, como 200 micrómetros o menos o 150 micrómetros o menos o 100 micrómetros o menos o incluso 50 micrómetros o menos, de acuerdo con la presente invención. Adicionalmente, la lisura de la superficie del sustrato recubierto se puede medir también usando la rugosidad media cuadrática (RMS) determinada por métodos de caracterización, como microscopia de fuerza atómica que proporciona una medición razonable de la lisura de una superficie. Un valor menor de la rugosidad media cuadrática (RMS) indica una superficie más lisa.

Convenientemente, cualquier disolvente orgánico puede ser adecuado para su uso de acuerdo con la presente invención. Sin embargo, para recubrimientos basados en disolventes, del tipo descrito en la presente memoria, la calidad de la superficie del recubrimiento está influida significativamente por la elección del disolvente de la composición de recubrimiento. La velocidad de evaporación del disolvente debe ser suficientemente baja para que la composición de recubrimiento tenga la oportunidad de fluir y quedar a nivel, dando así un recubrimiento hidrófilo insoluble en agua que sea sustancialmente liso y no poroso. También es importante que el disolvente se evapore de modo suficientemente rápido para permitir el manejo y/o vuelta a servicio de la estructura recubierta en un período de tiempo razonable. En una realización, son particularmente útiles disolventes seleccionados del grupo que consiste en alcoholes, ésteres, cetonas, éteres de glicol y ésteres de éteres de glicol. Típicamente, el disolvente se puede incluir en cantidades de 30 a 85% en peso, basado en el peso total de la composición.

Para obtener una velocidad apropiada de evaporación y proporcionar la solubilidad adecuada del éster de celulosa usado como componente de la composición de recubrimiento, otra realización es que la composición de recubrimiento comprenda un disolvente que sea una mezcla de por lo menos un disolvente primario (disolvente de evaporación lenta) y por lo menos un disolvente secundario (disolvente de evaporación rápida). Los disolventes primarios se caracterizan por un punto de ebullición a presión atmosférica de 130 a 230°C. Ejemplos de disolventes primarios incluyen, pero sin carácter limitativo, 2-etilhexanol, diacetona-alcohol, metil amil cetona, metil isoamil cetona, isobutirato de isobutilo, acetato de 2-etilhexilo, dietilenglicol monobutil éter, etilenglicol monobutil éter, etilenglicol 2-etilhexil éter, acetato de dietilenglicol monobutil éter, acetato de etilenglicol monobutil éter y acetato de propilenglicol monometil éter. Los disolventes secundarios se caracterizan por un punto de ebullición a presión atmosférica de 60 a 130°C. Ejemplos de disolventes secundarios incluyen, pero sin carácter limitativo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, butanol, acetona, metil etil cetona, metil propil cetona, metil isobutil cetona, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de isopropilo, acetato de n-butilo, acetato de t-butilo, propionato de n-propilo y propilenglicol monometil éter. En una realización, el o los disolventes primarios se pueden incluir en cantidades de 50 a 90% en peso, basado en el peso total de la mezcla de disolventes. En otra realización, el o los disolventes secundarios se pueden incluir en cantidades de hasta 50% en peso, basado en peso total de la mezcla de disolventes.

Típicamente, los ésteres de celulosa tienen una temperatura de transición vítrea frecuentemente mayor que 110°C. Como resultado, las películas o recubrimientos finos preparados a partir de aquellos pueden ser duros y frecuentemente algo quebradizos. Para obtener recubrimientos hidrófilos insolubles en agua con la flexibilidad y rigidez suficientes para ser útiles en aplicaciones marinas más agresivas, otra realización de la presente invención es que la composición de recubrimiento comprenda por lo menos un plastificante del éster de celulosa. Se describen plastificantes en "Handbook of Plasticizers", edición de George Wypych, Chem. Tec. Publishing, 2004, que se incorpora en la presente memoria como referencia. El plastificante útil en la presente invención debe ser compatible con el éster de celulosa para minimizar la exudación del plastificante a la superficie del recubrimiento hidrófilo insoluble en agua. Esto es necesario no sólo para mantener la flexibilidad y, en consecuencia, la duración del recubrimiento hidrófilo insoluble en agua durante la vida útil esperada del recubrimiento, sino también para no comprometer la naturaleza hidrófila de la superficie por una capa fina de plastificante exudado. Ejemplos de plastificantes adecuados para su uso en la presente invención incluyen, pero sin carácter limitativo, los seleccionados del grupo que consiste en ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de dibutilo, ftalato de dioctilo, ftalato de diisononilo, ftalato de butilo y bencilo, butilftalilglicolato de butilo, trimelitato de tris(2-etilhexilo), fosfato de trietilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, p-fenilenobis(difenilfosfato) y otros derivados de fosfatos, adipato de diisobutilo, adipato de bis(2-etilhexilo), citrato de trietilo, acetilcitrato de trietilo, plastificantes que comprenden ácido cítrico (por ejemplo, plastificantes Citriflex[®], disponibles de Morfiex), triacetina, tripropionina, tributirina, acetato-isobutirato de sacarosa, pentapropionato de glucosa, 2-etilhexanoato de trietilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol, poli(dibenzoato de propilenglicol), poli(glutarato de etileno), poli(succinato de etileno), polialquilglucósido, isobutirato de 2,2,4,trimetilpentano-1,3-diol, diisobutirato, copolímeros del ácido ftálico, butano-1,3-diol, butano-1,3-diol terminado en sus extremos por epóxido alifático, adipato de bis(2-etilhexilo), aceite de soja epoxidado y mezclas de los mismos. En una realización, el plastificante puede estar incluido en cantidades de hasta 25% en peso, basado en el peso total del éster de celulosa presente en la composición.

Para mejorar más las características de duración y resistencia de los recubrimientos hidrófilos insolubles en agua de la presente invención, otra realización es que los citados recubrimientos puedan estar reticulados. Preferiblemente el agente de reticulación debe ser reactivo con los grupos hidroxilo disponibles por toda la estructura principal del éster de celulosa parcialmente reticulado presente en la composición de recubrimiento. En una realización, el agente de reticulación del recubrimiento hidrófilo insoluble en agua se selecciona de una o más resinas de melamina-formaldehído, resinas de urea-formaldehído, resinas de benzoguanamina-formaldehído, resinas de glucoluril-formaldehído y poliisocianatos. Ejemplos de agentes de reticulación adecuados incluyen, pero sin carácter limitativo, hexametoximetilmelamina (Cymel 303, de Cytec Industries), resina de melamina-formaldehído butilada (Cymel 1156, de Cytec Industries), resina de melamina-formaldehído metilada/butilada (Cymel 324, de Cytec Industries), resina de urea-formaldehído metilada (Cymel U-60, de Cytec Industries), n-butoximetilmetilolurea (Cymel U-610, de Cytec Industries), resina de metoximetiletoximetilbenzoguanamina-formaldehído (Cymel 1123, de Cytec Industries), resina de glucoluril-formaldehído butilada (Cymel 1170, de Cytec Industries), toluenodiisocianato, difenilmetanodiisocianato, diisocianato de diisodecilo, hexametenodiisocianato (incluidos biurets y trímeros) e isoforonadiisocianato.

En otra realización, la composición de recubrimiento de la presente invención puede contener opcionalmente por lo menos una resina auxiliar de recubrimiento. La citada resina auxiliar de recubrimiento opcional puede estar presente para impartir al recubrimiento hidrófilo insoluble en agua de la presente invención características tales como flexibilidad, resistencia al impacto o resistencia química. La resina auxiliar de recubrimiento se selecciona de uno o más poliésteres, poliamidas, poliuretanos, poliéteres, poliéter-poliolios y resinas poliacrílicas. Como la mayoría de las resinas auxiliares de recubrimiento son relativamente hidrófobas comparadas con los ésteres de celulosa del recubrimiento hidrófilo insoluble en agua, es necesario minimizar la cantidad de resina auxiliar de recubrimiento presente en la formulación de recubrimiento para asegurar que el recubrimiento final es suficientemente hidrófilo para proporcionar el desprendimiento eficaz de organismos incrustantes. En consecuencia, en una realización la resina auxiliar de recubrimiento puede constituir menos de 30% en peso, basado en el peso total de la composición. Por ejemplo, en una realización la resina auxiliar de recubrimiento puede constituir menos de 15% en peso, basado en el peso total de la composición.

Como otro aspecto de la presente invención, las composiciones de recubrimiento de la invención pueden comprender además uno o más aditivos de recubrimiento. Dichos aditivos están presentes en general en un intervalo de 0,1 a 15% en peso, basado en el peso total de la composición. Ejemplos de dichos aditivos incluyen, pero sin carácter limitativo, uno o más de agentes de nivelación, reología y control del flujo, como siliconas o fluorocarbonos; diluyentes, agentes de lisura, agentes humectantes y dispersantes, tensioactivos, absorbentes de radiaciones ultravioletas, estabilizadores frente a la luz ultravioleta, pigmentos, colorantes, agentes antiespumantes, agentes contra la sedimentación, la flexión y la compactación, agentes contra el despegado, agentes contra el desplazamiento y la aglomeración, inhibidores de la corrosión y agentes espesantes.

Ejemplos específicos de dichos aditivos se pueden encontrar en Raw Materials Index, publicado por la National Paint & Coatings Association, 1.500 Rhode Island Avenue, N.W., Washington, D.C., 20005.

Ejemplos de agentes de aplanamiento incluyen sílice sintética, disponible de la Davison Chemical Division de W.R. Grace & Company bajo la marca comercial SYLOID®; polipropileno, disponible de Hercules Inc. bajo la marca comercial HERCOFLAT®; y silicato sintético, disponible de J.M. Huber Corporation bajo la marca comercial ZEOLEX®.

Ejemplos de agentes dispersantes y tensioactivos incluyen bis(tridecil)sulfosuccinato sódico, di(2-etilhexil)sulfosuccinato sódico, dihexilsulfosuccinato sódico, dicitlohexilsulfosuccinato sódico, diamilsulfosuccinato sódico, diisobutilsulfosuccinato sódico, isodecilsulfosuccinato disódico, etc.

Ejemplos de agentes de control de la viscosidad, suspensión y fluidez incluyen poliaminoamidofosfato, sales de ácidos carboxílicos de peso molecular elevado y poliaminoamidas y sales de ácidos grasos insaturados y alquilaminas, disponibles todos ellos de BYK Chemie USA bajo la marca comercial ANTI TERRA®. Otros ejemplos incluyen copolímeros de polisiloxanos, hidroxietilcelulosa, hidroxietilcelulosa modificada hidrófobamente, hidroxipropilcelulosa, cera de poliamida, cera de poliolefina y poli(óxido de etileno).

Hay disponibles comercialmente varios agentes antiespumantes patentados, por ejemplo, bajo la marca comercial BRUBREAK® de Buckman Laboratories Inc., bajo la marca comercial BYK® de BYK Chemie USA, bajo las marcas comerciales FOAMASTER® y NOPCO® de Henkel Corp./Coating Chemicals, bajo la marca comercial DREWPLUS® de la Drew Industrial Division de Ashland Chemical Company, bajo las marcas comerciales TROYSOL® y TROYKYD® de Troy Chemical Corporation y bajo la marca comercial SAG® de Union Carbide Corporation.

En una realización, la composición de recubrimiento de la presente invención comprende además por lo menos un absorbente de radiaciones ultravioletas o por lo menos un estabilizador frente a la luz ultravioleta, que se aplica como recubrimiento transparente sobre un sustrato marino.

Ejemplos de absorbentes de radiaciones ultravioletas y estabilizadores frente a la luz ultravioleta incluyen benzofenona sustituida, benzotriazol sustituido, amina trabada y benzoato trabado, disponibles de American

Cyanamide Company bajo el nombre comercial Cyasorb UV y disponible de Ciba Geigy bajo la marca comercial TINUVIN y fosfonato de dietil-3-acetil-4-hidroxibencilo, 4-dodecil-2-hidroxibenzofenona y monobenzoato de resorcinol.

Los pigmentos adecuados para su uso en las composiciones de recubrimiento abarcadas por la presente invención son los pigmentos inorgánicos y orgánicos típicos bien conocidos por los expertos en la técnica de recubrimientos de superficies, especialmente los relacionados en el Colour Index (CI), 3ª edición, 2ª revisión, 1982, publicado por la Society of Dyers and Colourists. Ejemplos incluyen, pero sin carácter limitativo, pigmento CI Blanco 6 (dióxido de titanio), pigmento CI Rojo 101 (óxido de hierro rojo), pigmento CI Amarillo 42, pigmento CI Azul 15, 15:1, 15:2, 15:3 y 15:4 (ftalocianinas de cobre), pigmento CI Rojo 49:1 y pigmento CI Rojo 57:1.

La composición de recubrimiento de la presente invención se puede aplicar sobre cualquier sustrato que haya de ser sometido a un medio marino. Para preparar los sustratos recubiertos de la presente invención, se puede aplicar al sustrato la composición formulada de recubrimiento que contiene ésteres de celulosa y después se puede secar al aire o secar con calor. El sustrato puede ser, por ejemplo, madera, plástico, metal (como aluminio o acero), vidrio o fibra de vidrio.

En una realización, el sustrato a recubrir se selecciona del grupo que consiste en metal, plástico o fibra de vidrio. En otra realización, la composición de recubrimiento de la presente invención se aplica sobre un sustrato recubierto previamente. En esta realización, convenientemente el recubrimiento aplicado previamente al sustrato puede consistir en una imprimación que sido aplicada directamente al sustrato preparado adecuadamente y un recubrimiento base o recubrimiento de unión que ha sido aplicado sobre la imprimación. La aplicación de la composición de recubrimiento se puede realizar usando métodos típicos para la aplicación de dichos recubrimientos como, por ejemplo, por rociado, con rodillo, con cepillo o por inmersión.

Los siguientes términos tienen los significados indicados, salvo que se indique lo contrario:

“Disolvente” significa un disolvente orgánico.

“Disolvente orgánico” significa un líquido que incluye, pero sin carácter limitativo, carbono e hidrógeno y cuyo punto de ebullición a una atmósfera de presión es no mayor que 280°C.

“Disuelto(a)” con respecto a un vehículo polimérico, composición formulada de recubrimiento o componentes de ésta significa que el material que está disuelto no existe en forma de partículas en un líquido y en el que se pueden detectar por difracción de luz partículas mayores que moléculas simples.

“Soluble” significa un líquido o sólido que se puede disolver total o parcialmente en un líquido.

“Miscible” significa líquidos con solubilidad mutua.

Para determinar la eficacia potencial de los ésteres de celulosa hidrófilos insolubles en agua como recubrimientos de desprendimiento de bioincrustaciones de la presente invención, es necesario proporcionar una medición de la hidrofilia del recubrimiento cuando éste está expuesto a un medio acuoso. Esto se realiza usando el método de Hamilton del ángulo de contacto de octano bajo agua (J. Colloid Interface Sci., 1972, 40, 219-222). Se sumerge en agua un sustrato recubierto, con la cara recubierta mirando hacia abajo y se deja que se equilibre durante por lo menos 48 horas. Se desprende después una gota de octano desde debajo de la superficie del sólido. Con una densidad menor que el agua, el octano flota hacia arriba hacia la superficie de recubrimiento formando una interfaz. Se mide entonces el ángulo de contacto de la gota de octano sobre la superficie de recubrimiento. Un ángulo de contacto mayor indica una composición de recubrimiento que es más hidrófila, esto es, que interactúa más con agua que con octano. Sin estar ligado por teoría alguna, cuando más hidrófila sea la composición, es menos probable que el agua en la superficie del recubrimiento sea desplazada preferencialmente por un adhesivo bioincrustante. Una realización de la presente invención es que el recubrimiento hidrófilo insoluble en agua basado en ésteres de celulosa exhibe un ángulo de contacto con octano bajo agua mayor que 80 grados. Otra realización de la presente invención es que el citado recubrimiento exhibe un ángulo de contacto con octano bajo agua mayor que 100 grados.

Ejemplos de referencia 1-5

Ejemplo 1

Se preparó una composición de recubrimiento disolviendo 14,8 gramos de diacetato de celulosa (Eastman CA 398-3, de Eastman Chemical Company) en una mezcla de disolventes compuesta de diacetona-alcohol (62,3 gramos), alcohol etílico (10,5 gramos) y acetona (11,6 gramos). Después de la disolución completa del diacetato de celulosa, se añadió a la solución 0,8 gramos de plastificante (Resoflex R296, de Cambridge Industries).

Ejemplo 2

Se preparó una composición de recubrimiento disolviendo 14,8 gramos de diacetato de celulosa (Eastman CA 398-6, de Eastman Chemical Company) en una mezcla de disolventes compuesta de diacetona-alcohol (62,3 gramos), alcohol etílico (10,5 gramos) y acetona (11,6 gramos). Después de la disolución completa del diacetato de celulosa, se añadió a la solución 0,8 gramos de plastificante (Resoflex R296, de Cambridge Industries).

Ejemplo 3

Se preparó una composición de recubrimiento disolviendo 14,8 gramos de acetato-butirato de celulosa (Eastman CAB 551-0.2, de Eastman Chemical Company) en una mezcla de disolventes compuesta de diacetona-alcohol (62,3 gramos), alcohol etílico (10,5 gramos) y acetona (11,6 gramos). Después de la disolución completa del acetato-butirato de celulosa, se añadió a la solución 0,8 gramos de plastificante (Resoflex R296, de Cambridge Industries).

Ejemplo 4

Se vertieron en un molde abierto las composiciones de recubrimiento de los ejemplos 1-3 y se secaron a temperatura ambiente. En cada una de las películas de éster de celulosa y en una película de control de fibra de vidrio recubierta de gel, se determinó el ángulo de contacto de octano/agua/recubrimiento usando el método antes descrito de Hamilton. Los resultados se indican en la tabla 1.

Tabla 1

Recubrimiento del ejemplo	Ángulo de contacto de octano (°)
1	118
2	120
3	105

Estos datos sugieren que los recubrimientos de éster de celulosa son suficientemente hidrófilos para retardar la adherencia de organismos bioincrustantes a la superficie del sustrato.

Ejemplo 5

Se adhirieron mecánicamente las películas de éster de celulosa descritas en el ejemplo 4 a una placa soporte de aluminio y se colocaron en la vía fluvial intercostera del puerto deportivo de Tide en Wilmington, NC. Como control, se incluyó un panel de fibra de vidrio recubierto con gel. Estos paneles permanecieron sumergidos y sin perturbación durante por lo menos seis meses antes de su evaluación. En estos paneles se evaluó la facilidad de desprendimiento de lapas pegadas, mediante dos métodos: (1) ligera presión lateral con los dedos aplicada a las lapas y (2) una corriente moderada de agua (como una procedente de una manguera de una vivienda residencial) aplicada al panel recubierto. El panel de control de fibra de vidrio recubierto con gel estaba incrustado de lapas tan fuertemente que estas no pudieron ser separadas por ningún método. En realidad, sólo se pudo realizar la separación dañando al sustrato subyacente. Tanto las películas de diacetato de celulosa de los ejemplos 1 y 2 como la película de acetato-butirato de celulosa del ejemplo 3 tenían incrustaciones mínimas de algas y lapas. Las lapas que se habían adherido se pudieron separar fácilmente del sustrato con una ligera presión de los dedos. Las algas se separaron con una presión moderada de agua. La separación de las lapas fue algo más fácil de las películas de diacetato de celulosa, lo cual sugiere la importancia de una superficie hidrófila para la minimización de la fuerza de unión por organismos bioincrustantes.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para inhibir la formación de bioincrustaciones sobre una superficie bajo el agua, proceso que comprende aplicar a la superficie una composición de recubrimiento que comprende:

- (a) por lo menos un éster de celulosa seleccionado del grupo que consiste en acetato de celulosa, triacetato de celulosa, acetato-ftalato de celulosa, acetato-butilato de celulosa, butirato de celulosa, tributirato de celulosa, propionato de celulosa, tripropionato de celulosa, acetato-propionato de celulosa, acetato de carboximetilcelulosa, acetato-propionato de carboximetilcelulosa, acetato-butilato de carboximetilcelulosa o mezclas de los mismos, en el que los ésteres de celulosa constituyen 10 a 70% en peso, basado en el peso total de la composición;
- (b) por lo menos un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en alcoholes, ésteres, cetonas, éteres de glicol, ésteres de éteres de glicol o mezclas de los mismos; y
- (c) un agente de reticulación que es reactivo con por lo menos uno de los citados ésteres de celulosa

y curar la citada composición de recubrimiento para proporcionar un recubrimiento hidrófilo insoluble en agua que es sustancialmente liso y no poroso.

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el citado recubrimiento hidrófilo insoluble en agua tiene un ángulo de contacto con octano bajo el agua mayor que 80 grados.

3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que por lo menos uno de los citados ésteres de celulosa ha sido hidrolizado parcialmente.

4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el citado disolvente comprende por lo menos un disolvente primario y por lo menos un disolvente secundario.

5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el citado disolvente primario tiene un punto de ebullición de 130 a 230°C.

6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el disolvente primario es uno o más de 2-etilhexanol, diacetona-alcohol, metil amil cetona, metil isoamil cetona, isobutirato de isobutilo, acetato de 2-etilhexilo, dietilenglicol monobutil éter, etilenglicol monobutil éter, etilenglicol 2-etilhexil éter, acetato de dietilenglicol monobutil éter, acetato de etilenglicol monobutil éter o acetato de propilenglicol monometil éter.

7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el citado disolvente secundario tiene un punto de ebullición de 60 a 130°C.

8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el disolvente secundario es uno o más de metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, butanol, acetona, metil etil cetona, metil propil cetona, metil isobutil cetona, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de isopropilo, acetato de n-butilo, acetato de t-butilo, propionato de n-propilo o propilenglicol monometil éter.

9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la citada composición de recubrimiento comprende además un plastificante.

10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el plastificante se incluye en cantidades de hasta 25% en peso, basado en el peso total de ésteres de celulosa presentes en la composición.

11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el citado agente de reticulación se selecciona de uno o más de resinas de melamina-formaldehído, resinas de urea-formaldehído, resinas de benzoguanamina-formaldehído, resinas de glucoluril-formaldehído o poliisocianatos.

12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la citada composición de recubrimiento comprende por lo menos una resina auxiliar de recubrimiento, en el que la citada resina auxiliar de recubrimiento es una o más de poliésteres, poliamidas, poliuretanos, poliéteres, poliéter-poliol o resinas poliacrílicas y en el que la citada resina auxiliar de recubrimiento constituye menos de 30% del peso total de la composición.

13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la citada composición de recubrimiento se aplica sobre un sustrato seleccionado del grupo que consiste en madera, metal, plástico o fibra de vidrio.

14. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el citado sustrato ha sido recubierto previamente.