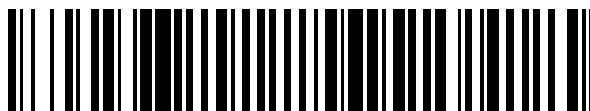


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 200**

51 Int. Cl.:

C08K 5/09 (2006.01)

C08K 13/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.10.2006** **E 06817192 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2012** **EP 1954753**

54 Título: **Pintura que contiene una sal metálica de piritona y óxido cuproso**

30 Prioridad:

23.11.2005 US 286035

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

08.04.2013

73 Titular/es:

ARCH CHEMICALS, INC. (100.0%)
5660 New Northside Drive, Suite 1100
Atlanta 30328 , US

72 Inventor/es:

LEI, DEQING;
WALDRON, CRAIG y
DAVIS, MICHAEL

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Carlos

ES 2 400 200 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Pintura que contiene una sal metálica de piritiona y óxido cuproso

5 SECTOR DE LA INVENCION

La presente invención se refiere de forma general a pinturas antiincrustantes y bases de pintura con estabilidad de almacenamiento mejorada. Más particularmente, la presente invención se refiere a una pintura antiincrustante y a una base de pintura estable y exenta de gel y a un proceso de fabricación de las mismas.

10

TÉCNICA ANTERIOR

Es conocida la combinación de una sal metálica de piritiona y óxido cuproso como una composición biocida excelente en formulaciones de pintura antiincrustante. Sin embargo, se sabe que las pinturas que contienen sales metálicas de piritiona, tales como piritiona de cinc y óxido cuproso de calidades comerciales tienden a espesar, aglomerarse o gelificar durante la formulación y el almacenamiento de la pintura. Esta aglomeración o gelificación da como resultado una estabilidad de almacenamiento insatisfactoria y la disminución de la vida útil de la pintura envasada o de la formulación de la base de pintura.

15

20

En concreto, se ha observado que en los casos en los que están presentes ciertas resinas de acrilato hidrolizables en las formulaciones de pintura con piritiona de cinc y óxido cuproso, aumenta la viscosidad, y la gelificación y la aglomeración llegan a ser problemáticas durante la formulación y el almacenamiento de la pintura. Las resinas de acrilato hidrolizables, tales como resinas de acrilato de cobre, cinc y sililo se utilizan comúnmente en formulaciones de pintura antiincrustante y de bases de pintura.

25

Es conocido que las resinas de acrilato hidrolizables experimentan gradualmente hidrólisis bajo el agua formando una película de recubrimiento sobre una superficie, tal como se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 5.080.892; 6.458.878; 5.332.431 y 4.898.895.

30

La causa y el mecanismo de los problemas de inestabilidad asociados con pinturas antiincrustantes que contienen resinas de acrilato hidrolizables y la combinación de piritiona de cinc y óxido cuproso no están claramente determinados. Entre las causas sugeridas se incluyen la baja calidad de la piritiona de cinc con alto contenido de impurezas y de partículas aglomeradas; la baja calidad del óxido cuproso con un contenido elevado de cobre metálico y de iones de cobre, o la reacción química de la piritiona de cinc con el óxido cuproso.

35

Varias patentes han dado a conocer varios enfoques en un esfuerzo para resolver el problema de la gelificación que existe en las pinturas que contienen piritiona de cinc en combinación con óxido cuproso. Por ejemplo, la patente de EE.UU. No. 5.112.397 da a conocer un proceso para conseguir una pintura con la gelificación inhibida, que emplea una amina orgánica o colofonia de madera esterificada para proporcionar la inhibición de la gelificación deseada a la pintura. Sin embargo, este proceso depende de los ingredientes, tales como la resina polimérica. Además, las aminas orgánicas son perjudiciales desde un punto de vista ambiental.

40

La solicitud de Patente Internacional WO 1992/01564 describe un procedimiento para la estabilización de piritiona de cinc y óxido de cuproso en la pintura utilizando piritiona de cinc de alta pureza y un compuesto de amina o colofonia de madera esterificada. El documento EP 610251 describe un procedimiento para la estabilización de pintura utilizando el 1-20% de una sal metálica de colofonia. Sin embargo, la estabilización lograda en ambos procesos es limitada. Además, las resinas de acrilato hidrolizables no son fácilmente utilizables en las pinturas descritas en estas referencias.

45

50

Las patentes de EE.UU. Nos. 5.098.473 y 5.137.569 describen composiciones estables que resisten la gelificación. Por ejemplo, la patente de EE.UU. No. 5.098.473 utiliza piritiona de cinc purificada para proporcionar la inhibición de la gelificación en la pintura. La patente de EE.UU. No. 5.137.569 añade una sal metálica a la pintura de colofonia de madera, en la que las sales metálicas se seleccionan de sales de calcio, cinc, cobre, hierro, níquel, magnesio y de combinaciones de las mismas, para proporcionar la inhibición de la gelificación de la pintura. Sin embargo, la estabilidad de almacenamiento de los recubrimientos descritos en estas referencias funciona mejor a temperaturas más bajas o moderadas y, por lo tanto, no funciona bien en climas de temperatura más elevada, o no funciona en absoluto en los mismos.

55

60

La solicitud de patente de EE.UU. 2005/123503 recientemente publicada describe una composición con estabilidad de almacenamiento que contiene una resina de acrilato hidrolizable, óxido cuproso y también un estabilizante de 2-hidroxipiridina-N-óxido, o la sal de sodio, cinc o de cobre del mismo. Sin embargo, la estabilidad en almacenamiento de estos estabilizantes de piridina-N-óxido en pinturas en base de resinas de acrilato hidrolizable es menor de lo que cabría desear. El documento WO 96/15666 se refiere a composiciones biocidas sinérgicas que comprenden una piritiona o una sal de piritiona y un éster de alquilo o bencilo menor de ácido parahidroxibenzoico o una sal del mismo o un ácido carboxílico o una sal del mismo o una combinación de estos componentes. No se da a conocer la utilización de hidroxipiridina o una sal de cinc de la hidroxipiridina.

65

En consecuencia, la inestabilidad de almacenamiento de una composición de pintura que contiene una sal metálica de piritiona, óxido cuproso y resinas hidrolizables de acrilato sigue siendo un problema en la técnica. Se considera que la presente invención proporciona una solución a este problema.

CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

Un aspecto se refiere a una pintura o a una base de pintura que contienen una resina de acrilato hidrolizable que está suficientemente estabilizada frente a un aumento de la viscosidad que provoca la gelificación en la pintura o base de pintura durante su formulación y almacenamiento. La pintura o base de pintura contiene una resina de acrilato hidrolizable seleccionada de entre el grupo que comprende acrilato de cobre, acrilato de cinc, acrilato de sililo y combinaciones de los mismos. La pintura o base de pintura contiene adicionalmente una sal metálica de piritiona, óxido cuproso y un agente estabilizante primario seleccionado del grupo que comprende ácido benzoico, hidroxipiridina, sales metálicas de ácido benzoico y sales metálicas de hidroxipiridina, con la condición de que la composición esté esencialmente libre de 2-hidroxipiridina-N-óxido y esté también esencialmente libre de las sales de sodio, de cinc y de cobre de 2-hidroxipiridina-N-óxido.

Otro aspecto se refiere a un proceso para preparar una composición de pintura o de base de pintura resistente a la gelificación que contiene una resina de acrilato hidrolizable, una sal metálica de piritiona y óxido cuproso, en el que el proceso incluye la incorporación en la pintura o base de pintura de una cantidad efectiva de un agente estabilizante seleccionado del grupo que comprende ácido benzoico, hidroxipiridina, sales metálicas de ácido benzoico y sales metálicas de hidroxipiridina, con el fin de prevenir o inhibir la formación de gel en la pintura o base de pintura, con la condición de que la composición esté esencialmente libre de 2-hidroxipiridina-N-óxido y esté también esencialmente libre de las sales de sodio, de cinc y de cobre de 2-hidroxipiridina-N-óxido.

Un aspecto adicional se refiere a una composición estabilizante adecuada para proporcionar estabilidad contra la gelificación cuando se incorpora en una pintura o base de pintura que contiene resina hidrolizable. El óxido cuproso estabilizante y un agente estabilizante seleccionado del grupo que comprende ácido benzoico, hidroxipiridina, sales metálicas de ácido benzoico y sales metálicas de hidroxipiridina, con la condición de que la composición estabilizante esté esencialmente libre de 2-hidroxipiridina-N-óxido, y esté también esencialmente libre de las sales de sodio, cinc y cobre de 2-hidroxipiridina-N-óxido.

Otro aspecto se refiere a una dispersión de partículas sólidas en un disolvente líquido en la que las partículas sólidas son el óxido cuproso y un agente estabilizante seleccionado del grupo que comprende ácido benzoico, hidroxipiridina, sales metálicas de ácido benzoico y sales metálicas de hidroxipiridina y en la que el disolvente líquido es agua o un disolvente orgánico, con la condición de que la dispersión esté esencialmente libre de 2-hidroxipiridina-N-óxido, y esté también esencialmente libre de las sales de sodio, cinc y cobre de 2-hidroxipiridina-N-óxido.

Otro aspecto se refiere a una composición de pintura o base de pintura que incluye una resina de acrilato hidrolizable seleccionada del grupo que comprende resina de acrilato de cobre, resina de acrilato de cinc y resina de acrilato de sililo; una sal metálica de piritiona seleccionada del grupo que comprende piritiona de cinc y piritiona de cobre, óxido cuproso y un agente estabilizante seleccionado del grupo que comprende ácido benzoico y sales metálicas de ácido benzoico.

Otro aspecto adicional se refiere a una dispersión de partículas sólidas en un disolvente líquido en la que las partículas sólidas son una sal metálica de piritiona, óxido cuproso y un agente estabilizante seleccionado del grupo que comprende ácido benzoico, hidroxipiridina, sales metálicas del ácido benzoico y sales metálicas de hidroxipiridina y en el que el disolvente líquido es agua o un disolvente orgánico, con la condición de que la dispersión esté esencialmente libre de 2-hidroxipiridina-N-óxido y esté también esencialmente libre de las sales de sodio, cinc y cobre de 2-hidroxipiridina-N-óxido.

Estos y otros aspectos se pondrán de manifiesto tras la lectura de la siguiente descripción de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Se ha descubierto que, sorprendentemente, la utilización de un agente estabilizante según la presente invención proporciona estabilidad contra la gelificación a una composición de pintura o base de pintura que contiene el agente estabilizante y que contiene también una resina de acrilato hidrolizable, óxido cuproso y una sal metálica de piritiona. Estas pinturas y bases de pintura que contienen el agente estabilizante muestran una resistencia mejorada a la formación de gel, en comparación con las pinturas que contienen un estabilizante de la técnica anterior.

Típicamente, una composición de "pintura" contendrá una resina, un pigmento y varios aditivos opcionales, tales como agentes espesantes y similares, tal como es bien conocido en la técnica. Una "base de pintura" es la parte de una formulación de pintura, que incluye la resina polimérica, en la que se mezclan los pigmentos para formar una pintura. Pinturas o bases de pintura antiincrustantes que contienen una resina de acrilato hidrolizable, tal como resina de acrilato de cobre, resina de acrilato de cinc o resina de acrilato de sililo, en combinación con óxido cuproso

y una sal metálica de piritiona han mostrado una estabilidad de almacenamiento insatisfactoria y han mostrado una vida útil en almacenamiento comercialmente inaceptable. Sin querer quedar limitados por ninguna teoría específica, los inventores de la presente invención creen que el aumento de la gelificación y la estabilidad de almacenamiento insatisfactoria son el resultado de la reticulación de las moléculas de resinas de acrilato hidrolizables cuando están presentes en la pintura o bases de pintura. Se cree que la adición de un agente estabilizante según la presente invención previene esta reticulación y da como resultado una composición de pintura o de base de pintura que tiene una estabilidad de almacenamiento mejorada y una tendencia a la gelificación disminuida.

Las resinas hidrolizables utilizadas en la composición de pintura o base de pintura de la presente invención se fabrican generalmente por uno de dos métodos principales. El primer método implica la copolimerización directa de monómeros insaturados. Específicamente, una resina de sililo se pueden sintetizar por copolimerización de monómeros que contienen trialkilsililo con otros monómeros tales como acrilato o metacrilato de alquilo. Entre los ejemplos de monómeros que contienen trialkilsililo se incluyen acrilato de trimetilsililo, acrilato de trietilsililo, acrilato de tripropilsililo, acrilato de triisopropilsililo, acrilato de tributilsililo, acrilato de triisobutilsililo, acrilato de trihexilsililo, acrilato de trioctilsililo, acrilato de tridodecilsililo, acrilato de etildimetilsililo, acrilato de butildimetilsililo, acrilato de octildibutilsililo, etc. y todos estos metacrilatos trialkilados.

El segundo método utilizado principalmente en la fabricación de resinas hidrolizables implica la copolimerización de monómeros insaturados, en el que uno de los monómeros tiene un grupo proactivo, seguida de la transformación térmica del grupo proactivo de la resina con otros compuestos. Las resinas de acrilato de cobre y cinc pueden ser sintetizadas por este método. En concreto, las resinas de acrilato de cobre y cinc pueden ser sintetizadas por copolimerización de ácido acrílico o metacrílico con otros monómeros insaturados, tales como acrilato o metacrilato de alquilo, seguida de la transformación de los grupos funcionales ácidos a su naftenato de cobre o cinc. Los ejemplos de ácido acrílico son ácido acrílico y ácido metacrílico. Otros acrilatos de alquilo son acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de 2-etilhexilo y todos sus correspondientes metacrilatos alquilados.

Se dan a conocer además ejemplos de la fabricación de las resinas hidrolizables en las patentes de EE.UU. Nos. 5.080.892; 6.458.878; 5.332.431 y 4.898.895.

Las resinas de acrilato hidrolizables de la presente invención están presentes típicamente en una composición de pintura o base de pintura entre, aproximadamente, el 10% y, aproximadamente, el 80% en peso en base al peso total de la composición de pintura o base de pintura. Preferentemente, la resina de acrilato hidrolizable está presente entre, aproximadamente, el 20% y el 70% en peso en base al peso total de la composición de pintura o base de pintura.

Además, la composición de pintura y base de pintura de la presente invención contienen también óxido cuproso y una sal metálica de piritiona. Esta combinación proporciona una eficacia biocida a la pintura o la base de pintura.

Típicamente, el óxido cuproso está presente en la composición de pintura o base de pintura en una cantidad entre, aproximadamente, el 20% y, aproximadamente, el 75% en peso en base al peso total de la composición de pintura o base de pintura. Más preferentemente, el óxido cuproso está presente en la pintura o base de pintura en una cantidad entre, aproximadamente, el 25% y el 50% en peso en base al peso total de la composición de pintura o base de pintura.

Las sales metálicas de piritionas son bien conocidas en la técnica por tener eficacia biocida en pinturas o bases de pintura. Las sales metálicas preferentes son el cinc y el cobre. Típicamente, las composiciones de pintura o base de pintura que contienen resina de acrilato de cobre en combinación con óxido cuproso y piritiona de cobre son estables al almacenamiento. Sin embargo, las composiciones de pintura que contienen resina de acrilato de cobre en combinación con óxido cuproso y piritiona de cinc muestran una disminución de la estabilidad de almacenamiento y un aumento en la tendencia a la gelificación. Estas observaciones han permitido a los presentes inventores llegar a la conclusión que las composiciones de pintura o base de pintura que contienen iones similares tienen estabilidad de almacenamiento aumentada y no muestran aumento de la tendencia a la gelificación.

La piritiona de cobre está disponible comercialmente (de Arch Chemicals, Inc., Norwalk, Connecticut) en forma de un polvo seco. Esta forma de piritiona de cobre se puede utilizar como material de partida en el método de la presente invención. Alternativamente, la piritiona de cobre se puede preparar por métodos conocidos en la técnica, incluyendo los métodos descritos en las patentes de EE.UU. Nos. 5.650.095, 5.540.860, 5.238.490.

La piritiona de cinc se puede preparar por reacción de 1-hidroxi-2-piridintiona (es decir, piritiona ácida) o una sal soluble de la misma con una sal de cinc (por ejemplo, ZnSO_4) para formar un precipitado de piritiona de cinc, tal como se ilustra en la divulgación de la patente de EE.UU. No. 2.809.971.

La sal metálica de piritiona está presente en la composición de pintura o base de pintura en una cantidad entre, aproximadamente, el 0,5% y, aproximadamente, el 20% en peso en base al peso total de la composición de pintura o base de pintura. Más preferentemente, la sal metálica de piritiona está presente en la composición de pintura o

base de pintura en una cantidad entre, aproximadamente, el 0,5% y, aproximadamente, el 10% en peso en base al peso total de la composición de pintura o base de pintura. Más preferentemente, la sal metálica de piritiona está presente en la pintura o base de pintura en una cantidad entre, aproximadamente, el 0,5% y, aproximadamente, el 5% en base al peso total de la composición de pintura o base de pintura.

5

De forma sorprendente, la estabilidad de almacenamiento mejorada y la disminución de la tendencia a la gelificación de las composiciones de pintura o base de pintura que contienen resinas hidrolizables de acrilato en combinación con óxido cuproso y una sal metálica de piritiona tienen lugar por la adición de un agente estabilizante.

10 Sin querer quedar limitados por ninguna teoría, los inventores de la presente invención creen que el agente estabilizante de la presente invención bloquea el o los sitios activos de reticulación de la resina de acrilato hidrolizable.

15 Los agentes estabilizantes adecuados para su utilización según la presente invención son el ácido benzoico, hidroxipiridina, sales de cobre y cinc del ácido benzoico y sales metálicas de hidroxipiridina y una mezcla de los mismos. Entre los agentes estabilizantes preferentes se incluyen 2-hidroxipiridina, sal de Zn de hidroxipiridina y el benzoato de cinc y mezclas de los mismos. Típicamente, la composición de pintura o base de pintura está esencialmente libre de 2-hidroxipiridina-N-óxido y típicamente está también esencialmente libre de sales de sodio, cinc y cobre de 2-hidroxipiridina-N-óxido. Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, el término
20 "esencialmente libre", significa que están presentes menos de 100 ppm de 2-hidroxipiridina-N-óxido y menos de 100 ppm de sales de sodio, cinc y cobre de 2-hidroxipiridina-N-óxido en la composición de pintura o base de pintura. De forma ventajosa, están presentes menos de 70 ppm de 2-hidroxipiridina-N-óxido y menos de 70 ppm de sales de sodio, cinc y cobre de 2-hidroxipiridina-N-óxido en la composición de pintura o base de pintura. De forma más ventajosa, están presentes menos de 50 ppm de 2-hidroxipiridina-N-óxido y menos de 50 ppm de sales de sodio,
25 cinc y cobre de 2-hidroxipiridina-N-óxido en la composición de pintura o base de pintura. La dispersión contiene entre, aproximadamente, el 20% y, aproximadamente, el 70% en peso de partículas sólidas en base al peso total de la composición de pintura o base de pintura.

30 Preferentemente, el agente estabilizante está presente en la composición de pintura o base de pintura de la presente invención en una cantidad entre, aproximadamente, el 0,05% y, aproximadamente, el 0,8% en peso en base al peso de la composición de pintura o base de pintura. En otra realización, el agente estabilizante está presente en la composición de pintura o base de pintura en una cantidad entre, aproximadamente, el 0,15% y, aproximadamente, el 0,8% en peso en base al peso de la composición de pintura o base de pintura.

35 Preferentemente, el agente estabilizante es soluble en el disolvente o mezcla de disolventes utilizados en las formulaciones de pintura antiincrustante. Entre los disolventes se incluyen, sin que constituyan limitación, agua, tolueno, xileno, butanol, isobutanol, propanol, isopropanol, propilenglicol metiléter, propilenglicol butiléter y mezclas de los mismos.

40 Opcionalmente, la composición de pintura o base de pintura de la presente invención contiene adicionalmente un agente coestabilizante. Entre los agentes coestabilizantes de la presente invención se incluyen desecantes, tales como óxidos de metales alcalinotérreos tales como óxido de bario y óxido de magnesio, sulfato de sodio, alúmina activada, gel de sílice y arcillas absorbentes de agua tales como arcillas naturales y sintéticas. Otros desecantes orgánicos, tales como diciohexildicarbodimida, se utilizan adecuadamente también como agentes coestabilizantes
45 según la presente invención. Entre los agentes coestabilizantes preferentes se incluyen tamices moleculares, alúmina activada, sulfato de sodio y óxidos de metales alcalinotérreos.

El agente coestabilizante está presente en la pintura o base de pintura de la presente invención entre, aproximadamente, el 0,25% y, aproximadamente, el 20% en peso en base al peso de la pintura o base de pintura.
50 Más preferentemente, el agente coestabilizante está presente en una cantidad entre, aproximadamente, el 0,25% y, aproximadamente, el 10% en peso en base al peso de la pintura o base de pintura. En otra realización, el agente coestabilizante está presente en una cantidad entre, aproximadamente, el 0,5% y, aproximadamente, el 5% en peso en base al peso de la pintura o base de pintura.

55 De forma opcional, la composición de pintura o base de pintura de la presente invención contiene además aditivos opcionales que tienen una influencia favorable en la viscosidad, el poder humectante y la dispersabilidad, así como en la estabilidad a la congelación y presencia de electrolitos y en las propiedades de formación de espuma. Si se está fabricando una pintura marina, la pintura contiene preferentemente un agente de hinchamiento para hacer que la pintura gradualmente se "desprenda" en su ambiente marino, generando de este modo la eficacia biocida renovada del biocida nuevamente expuesto (es decir, la sal de piritiona además de la sal de cobre) en la superficie
60 de la pintura en contacto con el medio acuoso del entorno marino. Los agentes de hinchamiento ilustrativos son arcillas de origen natural o sintético, tales como caolín, montmorillonita (bentonita), mica de arcilla (muscovita) y clorita (hectonita). Además de las arcillas, se han encontrado que otros agentes de hinchamiento, entre los que se incluyen polímeros naturales o sintéticos, tales como el comercialmente disponible como POLYMERGEL, son útiles
65 en las composiciones de la presente invención para proporcionar el efecto de "desprendimiento" deseado. Los agentes de hinchamiento se pueden utilizar individualmente o en combinación. Preferentemente, la cantidad total de

aditivos opcionales no es mayor que el 20% en peso, más preferentemente entre, aproximadamente, el 1% y, aproximadamente, el 5% en peso, en base al peso total de la composición de pintura.

Entre los agentes espesantes ilustrativos se incluyen derivados de celulosa, por ejemplo metil, hidroxietil, hidroxipropil y carboximetilcelulosa, poli(vinilalcohol), poli(vinilpirrolidona), poli(etilenglicol), sales de ácido poliacrílico y copolímeros de sales de ácido acrílico/acrilamida.

Entre los humectantes adecuados y agentes dispersantes se incluyen polifosfato de sodio, sales de ácido poliacrílico de bajo peso molecular, sales de ácido poli(etanosulfónico), sales de ácido poli(vinilfosfónico), sales de ácido poli(maleico) y copolímeros de sales de ácido maleico con etileno, 1-olefinas con 3 a 18 átomos de carbono y/o estireno.

La pintura de la presente invención se puede utilizar como pintura para materiales naturales o sintéticos, por ejemplo madera, papel, metales, textiles y plásticos. Es particularmente adecuada como pintura para exteriores y es excelente para su utilización como una pintura marina.

La composición de pintura o base de pintura que contiene una resina de acrilato hidrolizable en combinación con óxido cuproso y una sal metálica de piritiona y un agente estabilizante se puede fabricar mediante procesos y métodos conocidos por los expertos en la técnica relevante.

Se puede lograr un aumento de la estabilidad de almacenamiento de una composición de pintura o base de pintura mediante la adición de una composición estabilizante que incluye óxido cuproso y un agente estabilizante. Típicamente, esta composición adopta la forma de polvo y se puede añadir directamente a la composición de pintura o base de pintura. Preferentemente, el agente estabilizante está presente en una composición estabilizante en una cantidad entre, aproximadamente, el 0,01% y, aproximadamente, el 5% en peso en base al peso del óxido cuproso. En otra realización, el agente estabilizante está presente en la composición estabilizante en una cantidad entre, aproximadamente, el 0,03% y, aproximadamente, el 4% en peso, en base al peso del óxido cuproso. En otra realización, el agente estabilizante está presente en la composición estabilizante en una cantidad entre, aproximadamente, el 0,02% y, aproximadamente, el 3% en peso, en base al peso del óxido cuproso.

Alternativamente, la composición estabilizante de la presente invención se puede introducir en una dispersión con un disolvente. El disolvente puede ser agua, xileno, tolueno, butanol, o cualquier disolvente orgánico adecuado para la dispersión de la presente invención. La dispersión se puede mezclar directamente con una composición de pintura o base de pintura.

Alternativamente, el agente estabilizante de la presente invención se puede introducir en una pintura o base de pintura a través de una composición que incluye una sal metálica de piritiona y el agente estabilizante disperso en un disolvente. Alternativamente, una dispersión que contiene partículas sólidas de una sal metálica de piritiona y el agente estabilizante se puede introducir en una composición de pintura o base de pintura para aumentar la estabilidad y reducir la tendencia a la gelificación. La dispersión está esencialmente libre de 2-hidroxipiridina-N-óxido y está también esencialmente libre de sales de sodio, cinc y cobre de 2-hidroxipiridina-N-óxido. Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, el término "esencialmente libre" significa están presentes en la dispersión menos de 100 ppm de 2-hidroxipiridina-N-óxido y menos de 100 ppm de sales de sodio, cinc y cobre de 2-hidroxipiridina-N-óxido. De forma ventajosa, están presentes en la dispersión menos de 70 ppm de 2-hidroxipiridina-N-óxido y menos de 70 ppm de sales de sodio, cinc y cobre de 2-hidroxipiridina-N-óxido. De forma más ventajosa, están presentes en la dispersión menos de 50 ppm de 2-hidroxipiridina-N-óxido y menos de 50 ppm de sales de sodio, cinc y cobre de 2-hidroxipiridina-N-óxido. La dispersión contiene entre, aproximadamente, el 20% y, aproximadamente, el 70% en peso de partículas sólidas en base al peso total de la dispersión.

Los siguientes ejemplos de la presente invención describen y muestran adicionalmente las realizaciones preferentes dentro del alcance de la presente invención. Los ejemplos se dan únicamente a modo de ilustración y no deben entenderse como limitantes de la presente invención ya que, por lo tanto, son posibles muchas variaciones dentro del ámbito de aplicación. Además, a menos que esté específicamente definido "partes" y "%" son estándares de peso.

EJEMPLO 1

Parte A - Producción de una resina de acrilato de cobre (resina A)

Para producir una resina de acrilato de cobre hidrolizable para su utilización en las realizaciones de la presente invención, se colocaron 1100 partes de xileno y 250 partes de n-butanol en un matraz de cuatro cuellos. El matraz de cuatro cuellos estaba equipado con un agitador mecánico, un condensador de reflujo, un embudo de adición gota a gota y una sonda de temperatura con un controlador. La mezcla se agitó y se calentó a 110-120°C y se mantuvo a esa temperatura.

Se añadió una mezcla de 600 partes de acrilato de etilo, 250 partes de acrilato de 2-etil-hexilo, 72 partes de ácido acrílico y 25 partes de azobisisobutironitrilo gota a gota a la mezcla en el matraz de cuatro bocas a una velocidad constante, durante 3 horas. Después de completar la adición, la mezcla se continuó agitando a la misma temperatura durante 2 horas. El barniz resultante tenía un contenido de sólidos de 39,8% y una viscosidad aceptable.

Se añadieron al barniz, 259 partes de ácido nafténico (índice de acidez 216 KOHmg/g) y 98 partes de hidróxido de cobre. La mezcla se agitó y se calentó a 120°C y se mantuvo a la misma temperatura durante 2 horas. Durante este período de tiempo, se eliminó de la mezcla el agua generada a través del decantador hasta que no se generó más agua. La resina generada tenía un color verde, un contenido de sólidos del 51% y una viscosidad de 2,2 poises. (En lo sucesivo, se hace referencia a esta resina como resina A).

Para determinar el contenido de cobre de la resina A, la muestra de resina se precipitó con alcohol. El contenido de cobre en la resina fue del 6,8% en peso.

Parte B - Producción de una resina de acrilato de cobre (resina B)

Para producir una resina de acrilato de cobre, se añadieron 500 partes de xileno y 100 partes de butanol, a un matraz de cuatro bocas. El matraz de cuatro cuellos estaba equipado con un condensador, un agitador, una purga de nitrógeno y un embudo de adición gota a gota. La mezcla se agitó y se calentó a 100-110°C y se mantuvo a esa temperatura. Se añadieron gota a gota a la mezcla 38,5 partes de ácido metacrílico, 322 partes de metacrilato de metilo, 140 partes de metacrilato 2-etilhexilo y 10 partes de azoisobutironitrilo, a una velocidad constante en el matraz de cuatro bocas, en 4 horas. Después de que se completara la adición gota a gota, se agitó a 110°C durante 30 minutos.

Se añadió gota a gota a la mezcla en el matraz de cuatro bocas una solución mezcla de 100 partes de xileno y 50 partes de butanol y 5 partes de azobisisobutironitrilo durante un intervalo de tiempo de una hora. La mezcla resultante se agitó a la misma temperatura durante 2 horas después de la finalización de la adición gota a gota. La parte sólida de la solución de resina obtenida (barniz A) fue del 9,8% en peso, el número ácido de la parte sólida fue de 50 mg de KOH/g.

Se añadieron 800 partes del barniz preparado anteriormente, 93,8 partes de ácido propiónico cobre, 116 partes de ácido nafténico (índice de acidez 216 mg KOH/g) y 80 partes de agua desionizada a un matraz de cuatro cuellos equipado con condensador, agitador, purga de nitrógeno y decantador. Esta mezcla se agitó y se calentó a 100°C y se eliminó el ácido propiónico generado junto con el agua a medida que la reacción avanzaba.

El punto final de la reacción se determinó por la cantidad fija del ácido propiónico (41 partes) en un disolvente de salida (análisis cuantitativo para el ácido propiónico), a continuación se eliminó completamente el agua en el sistema, se detuvo la reacción y se añadió xileno que se extrajo del sistema. La resina (B) contenía una cantidad de sólidos del 52,3% en peso.

Parte C - Preparación y ensayo de pinturas con estabilizantes y sin los mismos

Las formulaciones de pintura en la tabla 4 siguiente ilustran las formulaciones de las pinturas antiincrustantes que utilizan un agente estabilizante, según la presente invención, incorporado en las pinturas 3 a 6. Las pinturas se prepararon tal como se describe a continuación:

Se añadió la cantidad siguiente de resina A de acrilato de Cu (tabla 1) a una lata de pintura de 1/2 pinta junto con 0,5 g de cera. Esto se mezcló a baja velocidad mientras que se añadía a la pintura el agente estabilizante siguiente, óxido cuproso y piritiona de cinc. La velocidad de mezcla se aumentó utilizando el dispersor de alta velocidad a 3000 rpm durante 20 minutos. Una vez que la pintura se completó, se utilizó la prueba de Hegman para medir el tamaño de partícula de los pigmentos y se comprobó el espesor de la pintura. Todas las pinturas se almacenaron en una estufa a 40°C y las pinturas se ensayaron periódicamente según la prueba de Hegman (descrita a continuación con más detalle).

La formulación de pintura de la pintura 7 contiene la sal de cinc de 2-hidroxipiridina-N-óxido como un agente estabilizante, que es un agente estabilizante que se da a conocer en la solicitud de patente de EE.UU. publicada 2005/123503. El nivel de utilización es el mismo que el utilizado en los ejemplos de trabajo de esta solicitud de patente publicada.

La pintura 8 es un ejemplo de control que no contiene ningún agente estabilizante. La tabla 4 ilustra la mejora de estabilización de la pintura que se logra cuando un agente estabilizante de la presente invención se añade a la formulación de la pintura.

Tabla 1: Ejemplos de pinturas que contienen un aditivo estabilizante (pinturas 3-6) frente a un ejemplo comparativo (pintura 7) y un ejemplo de control (pintura 8)

Ingredientes	Pintura 3	Pintura 4	Pintura 5	Pintura 6	Pintura 7 (ej. comparativo)	Pintura 8 (ej. control)
2-hidroxipiridina	0,15	-	-	-	-	-
Sal de Zn de hidroxipiridina	-	0,15	-	-	-	-
Sal de Zn del ácido benzoico	-	-	0,15	-	-	-
Monobenzoato de resorcinol	-	-	-	0,15	-	-
Sal de Zn de 2-hidroxipiridina N-óxido					0,15	
Sin aditivo-control	-	-	-	-	-	0
Resina A de acrilato de Cu	61,35	61,35	61,35	61,35	61,35	61,45
Óxido de cobre	35	35	35	35	35	35,05
Piritiona de Cinc	3	3	3	3	3	3
Cera	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
% Total	100	100	100	100	100	100
Resultados Hegman						
Puntuación Inicial	3	3	3	3	3	3
1 día @ 40°C	3	3	3	3	3	3
4 días @ 40 °C	2	3	3	1	2	0
1 semana @ 40 °C	2	3	3	1	1	0
2 semanas @ 40°C	2	3	3	1	0	0
3 semanas @ 40°C	2	3	3	1	0	0
4 semanas @ 40°C	2	3	3	1	0	0
5 semanas @ 40°C	-	3	3	-	-	-
6 semanas @ 40°C	-	3	3	-	-	-
Resultados finales de viscosidad	Bueno	Bueno	Bueno	espeso	gelificado	gelificado

Para medir la estabilidad y la tendencia a la gelificación de las pinturas antiincrustantes, fue utilizado el método de la norma ASTM D1210-79, Método de ensayo estándar para la finura de dispersión de los pigmentos-sistemas vehículo (en lo sucesivo denominado como "ensayo de Hegman" o "medidor Hegman"). El ensayo de Hegman mide el grado de dispersión de un pigmento en un pigmento-sistema de vehículo tal como una pintura, base de pintura, u otro recubrimiento líquido. Esta prueba se utiliza también para evaluar la aglomeración de las partículas, si la hay, en la pintura que se está probando. Más importante aún, esta prueba se utiliza también para evaluar la estabilidad de las pinturas, bases de pintura o recubrimientos líquidos frente a la tendencia a la gelificación durante el almacenamiento en la lata en condiciones de "envejecimiento acelerado" a 40°C.

Las formulaciones de pintura de este ejemplo ilustran la eficacia del empleo de un agente estabilizante del grupo de: 2-hidroxipiridina, una sal de cinc de hidroxipiridina y una sal de cinc de ácido benzoico, según la presente invención, para estabilizar una formulación de la pintura que contiene piritiona de cinc, óxido cuproso y una resina de acrilato de cobre. Se observó que las lecturas del medidor de Hegman para las formulaciones de la presente invención, es decir pinturas 3 a 6, no cambió durante 6 semanas de almacenamiento. Por el contrario, las lecturas del grindómetro Hegman para el ejemplo comparativo, es decir, la pintura 7, disminuyó de 3 a 0 en sólo 2 semanas. La lectura del grindómetro Hegman para el ejemplo de control, es decir, la pintura 8, se redujo a 0 en tan sólo cuatro días. En consecuencia, las formulaciones de pintura de la presente invención tienen una mayor estabilidad de almacenamiento en comparación con las pinturas de los ejemplos de control y comparativo.

EJEMPLO COMPARATIVO A

Ejemplo de resina acrilato de cinc hidrolizable

Se produjo un tipo de resina de acrilato de cinc utilizando un método de síntesis similar a la síntesis de la resina B. El contenido de sólidos de esta resina en disolvente fue de, aproximadamente, el 50%.

Tabla 2 -Pintura 8 - Formulación de pintura antiincrustante utilizando resina de acrilato de cinc.

Ingrediente	% en Peso
Resina de acrilato de Cinc (50%) en disolvente (anterior)	60
Óxido cuproso	36
Piritiona de cinc	3
Cera (tixotrópica)	1

La formulación de la pintura 8 era de viscosidad adecuada para aplicación con brocha o rodillo inmediatamente después de la preparación, pero se espesó a una pasta imposible de verter después de aproximadamente 24 horas.

EJEMPLO 2**Tabla 3 - Pintura 9** - Pintura formulación que contiene un acrilato de cinc resina y un agente estabilizante primario.

Ingrediente	% en Peso
Resina de acrilato de cinc (50%) en disolvente (anterior)	60
Óxido cuproso	36
Piritiona de cinc	3
Sal de cinc del ácido benzoico	0,3
Cera (tixotrópica)	1

La pintura 9 se formuló con una resina de acrilato de cinc, tal como se describe en el ejemplo comparativo B. Se observó que la pintura 9 era estable durante, como mínimo, 6 semanas y más a 23°C y también a 40°C. Esta pintura tenía una viscosidad adecuada para aplicación con brocha o rodillo.

Este ejemplo ilustra la eficacia de la utilización de un agente estabilizante según la presente invención para estabilizar una formulación de pintura que contiene piritiona de cinc, óxido cuproso y una resina de acrilato de cinc. La lectura del medidor Hegman del tamaño de partícula no había cambiado en las 6 semanas de almacenamiento. Por consiguiente, la formulación de la pintura del presente ejemplo tenía la estabilidad de almacenamiento aumentada y no mostró gelificación.

EJEMPLO 3**Tabla 4 - Pintura 11** - Formulación de la pintura con una resina de acrilato de cinc, cobre piritiona, un agente estabilizante y un agente coestabilizante.

Ingrediente	% en Peso
Resina de acrilato de cinc C (50%) en disolvente	60
Óxido cuproso	35,6
Piritiona de cobre	3
Tamiz molecular en polvo ¹	1,0
Sal de cobre del ácido benzoico	0,4
¹ Producto de Miles Inc.	

Se observó que la pintura A 11 era estable durante al menos 3 meses a 23°C y también a 60°C. Esta pintura tenía una viscosidad adecuada para aplicación con brocha o rodillo.

El ejemplo anterior ilustra la eficacia de la utilización de un aditivo estabilizante, tal como tamiz molecular, según la presente invención, para estabilizar una formulación de pintura que contiene piritiona de cobre, óxido cuproso y una resina de acrilato de cinc. La lectura del medidor Hegman del tamaño de partícula no cambió en los 3 meses de almacenamiento. Por consiguiente, la formulación de la pintura del ejemplo presente tiene una mayor estabilidad de almacenamiento y no presenta tendencia a la gelificación.

REIVINDICACIONES

1. Composición de pintura o de base de pintura que comprende: una resina de acrilato hidrolizable seleccionada del grupo que comprende resina de acrilato de cobre, resina de acrilato de cinc, resina de acrilato de sililo y combinaciones de los mismos; entre 0,5 y 20% en peso basado en el peso total de la composición de pintura o de base de pintura de una sal metálica de piritiona seleccionada del grupo que comprende piritiona de cinc y piritiona de cobre; óxido cuproso y entre 0,05% y 0,8% basado en el peso total de la composición de pintura o de base de pintura de un agente estabilizante seleccionado entre 2-hidroxipiridina, benzoato de cinc y una sal de cinc de hidroxipiridina y mezclas de los mismos, con la condición de que se encuentren presentes en la composición de pintura o base de pintura menos de 100 ppm de 2-hidroxipiridina-N-óxido y menos de 100 ppm de sales de sodio, cinc y cobre de 2-hidroxipiridina-N-óxido.
2. Composición de pintura o base de pintura, según la reivindicación 1, que comprende además un agente coestabilizante seleccionado del grupo que comprende óxidos de metales alcalinotérreos, sulfato de sodio, alúmina activada, gel de sílice, arcillas absorbentes de agua, dicitlohexildicarbodiimida y tamices moleculares.
3. Composición de pintura o base de pintura, según la reivindicación 2, en la que dicho agente coestabilizante está presente en dicha composición de pintura o base de pintura en una cantidad entre el 0,25% y el 20% en peso, en base al peso total de la composición de pintura o base de pintura.
4. Composición de pintura o base de pintura, según la reivindicación 1, en la que dicha resina de acrilato hidrolizable está presente en dicha composición de pintura o base de pintura en una cantidad entre, aproximadamente, el 10% y, aproximadamente, el 80% en peso en base al peso total de la composición de pintura o base de pintura.
5. Composición de pintura o base de pintura, según la reivindicación 4, en la que dicha resina de acrilato hidrolizable está presente en dicha composición de pintura o base de pintura en una cantidad entre, aproximadamente, el 20% y, aproximadamente, el 70% en peso en base al peso total de la composición de pintura o base de pintura.
6. Composición de pintura o base de pintura, según la reivindicación 1, en la que dicha sal metálica de piritiona está presente en dicha composición de pintura o base de pintura en una cantidad entre, aproximadamente, el 0,5% y, aproximadamente, el 10% en peso en base al peso total de la composición de pintura o base de pintura.
7. Composición de pintura o base de pintura, según la reivindicación 1, en la que dicho óxido cuproso está presente en dicha composición de pintura o base de pintura en una cantidad entre, aproximadamente, el 20% y, aproximadamente, el 75% en peso en base al peso total de la composición de pintura o base de pintura.
8. Composición de pintura o base de pintura, según la reivindicación 1, en la que dicho agente estabilizante está presente en dicha composición de pintura o base de pintura en una cantidad entre, aproximadamente, el 0,15% y, aproximadamente, el 0,8% en peso en base al peso total de la composición de pintura o base de pintura.
9. Procedimiento para la preparación de una composición de pintura o base de pintura resistente a la gelificación, que contiene una resina de acrilato hidrolizable, entre 0,5 y 20% en peso basado en el peso total de la composición de pintura o base de pintura de una sal metálica de piritiona y óxido cuproso, en el que el proceso comprende la incorporación en la pintura o base de pintura entre 0,05% y 0,8% en peso basado en el peso total de la composición de pintura de un agente estabilizante o una mezcla de agentes estabilizantes seleccionados entre benzoato de cinc, 2-hidroxipiridina y una sal de cinc de 2-hidroxipiridina a efectos de impedir o inhibir la formación de geles en dicha pintura o base de pintura, con la condición de que se encuentren presentes en la composición de pintura o base de pintura menos de 100 ppm de 2-hidroxipiridina-N-óxido y menos de 100 ppm de sales de sodio, cinc y cobre de 2-hidroxipiridina-N-óxido.
10. Proceso, según la reivindicación 9, en el que dicha cantidad eficaz de dicho agente estabilizante está presente en una cantidad de entre, aproximadamente, el 0,15% y, aproximadamente, el 0,8% en peso en base al peso total de la composición de pintura o base de pintura.
11. Proceso, según la reivindicación 9, que comprende además: la adición de una cantidad eficaz de un agente de coestabilizante a dicha composición de pintura o base de pintura.
12. Proceso, según la reivindicación 11, en el que dicha cantidad eficaz de dicho agente coestabilizante está entre, aproximadamente, el 0,25% y el 20% en peso en base al peso total de la composición de pintura o base de pintura.