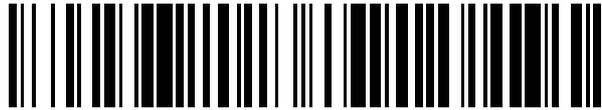


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 561 331**

51 Int. Cl.:

C09D 5/16 (2006.01)

C09D 5/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2011 E 11807674 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.11.2015 EP 2655524**

54 Título: **Composición de recubrimiento antiincrustante**

30 Prioridad:

21.12.2010 EP 10196083
03.02.2011 US 201161439041 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.02.2016

73 Titular/es:

AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL

72 Inventor/es:

DI LULLO, CLAUDIO ARGENTINO y
MILLICHAMP, IAN STUART

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 561 331 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de recubrimiento antiincrustante

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar una composición de recubrimiento antiincrustante, a la composición de recubrimiento antiincrustante obtenida del procedimiento y al uso de dicha composición de recubrimiento antiincrustante para recubrir un sustrato.

Antecedentes de la técnica

10 Las estructuras artificiales tales como cascos de barcos, boyas, plataformas de perforación submarina, plataformas petrolíferas y conductos que se sumergen en agua son propensas a la incrustación de organismos acuáticos tales como algas verdes y pardas, lapas, mejillones y similares.

15 Dichas estructuras son comúnmente de metal, pero pueden también comprender otros materiales estructurales tales como concreto o madera. Esta incrustación es un problema en cascos de barcos, porque aumenta la resistencia de la fricción durante el movimiento a través del agua, lo cual produce reducción de las velocidades y mayores costes de combustible. Es un problema para las estructuras estáticas tales como las patas de las plataformas de perforación submarina y plataformas petrolíferas, en primer lugar porque la resistencia de las capas espesas de incrustación a las ondas y corrientes puede causar estrés imprevisto y potencialmente peligroso en la estructura, y en segundo lugar porque la incrustación dificulta la inspección de la estructura para detectar defectos tales como agrietamiento por estrés y corrosión. Es un problema en conductos tales como tomas y pasos de agua de refrigeración, porque el área transversal efectiva se reduce por la incrustación, con la consecuencia de que se reducen los caudales.

20

Se conoce el uso de recubrimientos antiincrustantes, por ejemplo como un recubrimiento superior en cascos de barcos, para inhibir la sedimentación y el crecimiento de organismos marinos tales como lapas y algas, en general por liberación de un biocida para los organismos marinos.

25 Muchos recubrimientos antiincrustantes exitosos en los últimos años han sido pinturas de "copolímero autopulimentante" basadas en un aglutinante polimérico al que restos de grupos salientes se unen químicamente, y de los cuales los enlaces de grupos salientes a la estructura polimérica se hidrolizan gradualmente por el agua marina. En dichos sistemas aglutinantes, los grupos laterales de una unidad polimérica lineal se separan en una primera etapa por reacción con agua marina, el marco polimérico que queda se torna soluble en agua o dispersable en agua como resultado. En una segunda etapa, el marco soluble en agua o dispersable en agua en la superficie de la capa de recubrimiento del barco se lava o erosiona. Dichos sistemas de pintura se describen, por ejemplo, en los documentos GB-A-1 457 590, EP779304, WO2005005516, WO200202698, WO2004018533 o WO201018144 y WO9937723.

30

Los recubrimientos antiincrustantes marinos a base de disolvente de la actualidad liberan volúmenes importantes de disolvente orgánico a la atmósfera en la aplicación del recubrimiento. Esto es perjudicial para el medio ambiente y se legislará cada vez más en contra de éstos en los años venideros. El disolvente orgánico volátil (VOC) de los recubrimientos antiincrustantes ya está restringido por la legislación en muchos países. Por ejemplo, la Directiva Europea de Emisiones de Disolventes (European Solvents Emissions Directive) limita el VOC a menos de 270g/kg – equivalentes a aproximadamente 450g/l – para todas las emisiones de astilleros que aplican composiciones de recubrimiento antiincrustantes, mientras que en California, EE. UU., está vigente un límite superior de 400g/l para pinturas antiincrustantes.

35

40

La formulación a base de agua ofrece el potencial de reducir significativamente el contenido de disolvente orgánico de los recubrimientos antiincrustantes. Para los fines de la presente invención, una composición de recubrimiento antiincrustante a base de agua significa cualquier composición que contenga más de 10% de agua en volumen. Dichos recubrimientos pueden también denominarse recubrimientos a base de agua. Las composiciones a base de agua descritas en esta solicitud de patente típicamente tienen un VOC < 150g/l.

45

Al margen de las exigencias para el VOC, los recubrimientos antiincrustación en barcos deben proveer protección antiincrustante adecuada y tener buena integridad de la película, es decir, prácticamente no exhibir ninguna grieta, y exhibir una buena adhesión, particularmente cuando se aplican a aquellas partes del buque en las que el recubrimiento está alternadamente húmedo y seco, por ejemplo en la línea de agua. El recubrimiento debe ser lo suficientemente duro, es decir, ni blando ni pegajoso, pero no debe ser quebradizo. Además, el recubrimiento prácticamente no debe exhibir el llamado flujo en frío, o deformación plástica, en otros términos, la película no debe rizarse cuando el barco se mueva en el agua. Además, la composición de recubrimiento necesita exhibir un tiempo de secado lo suficientemente breve. Estas características se logran con las composiciones de la invención.

50

Los documentos JP2009173914 y WO2006/077738 y EP1958991 describen sistemas antiincrustantes a base de agua preparados por polimerización de látex.

55

5 El documento JP2007023243 describe una composición de recubrimiento acuosa que comprende una emulsión preparada (i) preparando un polímero en un disolvente orgánico, (ii) eliminando parcialmente el disolvente destilando a presión atmosférica y luego (iii) mezclando la mezcla de polímero/disolvente con agua. Las emulsiones que se describen en el documento JP2007023243 son emulsiones agua en aceite. Las viscosidades descritas de las emulsiones del documento JP2007023243 varían entre 1-6 poise, que es característico de una emulsión agua en aceite, en donde la viscosidad total es controlada por la viscosidad de la fase continua (es decir, el polímero disuelto en el disolvente orgánico). En contraste, las emulsiones aceite en agua (que no han sido modificadas por adición de agentes espesantes) tienen una viscosidad de alrededor de 0,1 poise (ya que el agua es la fase continua). Además, los inventores han descubierto que las emulsiones preparadas como se describe en los Ejemplos P1 y P3 son inestables a temperatura ambiente cuando se almacenan toda la noche.

10 El documento JP2003277680 describe un sistema basado en polímero de sililo hecho mediante la síntesis del polímero de sililo en un disolvente orgánico. Este disolvente se elimina parcialmente por destilación antes de la emulsificación del polímero de sililo en agua.

15 Un problema con los sistemas actuales antiincrustación basados en agua es que hay una reducción en la fuerza mecánica y en las propiedades de la película en comparación con los sistemas a base de disolvente, la naturaleza particulada de estos sistemas no es favorable para la coalescencia de la película, lo que resulta en vacíos en la película de pintura seca.

20 Los problemas observados anteriormente han sido abordados por el recubrimiento a base de agua de la presente invención, que libera significativamente menos disolvente orgánico a la atmósfera, a la vez que mantiene buenas propiedades mecánicas en comparación con los sistemas a base de disolvente. Esto no solamente es mejor para el medio ambiente, sino que además es beneficioso para los usuarios de dicha pintura, quienes verán los efectos positivos de las emisiones reducidas de disolvente orgánico, tanto con respecto a su cumplimiento exitoso con las regulaciones (evitación de multas punitivas), como con respecto al impacto ambiental y al perfil de su organización.

Compendio de la invención

25 Según un primer aspecto de la presente invención, se da a conocer un procedimiento para preparar una composición de recubrimiento antiincrustante que comprende las siguientes etapas:

- a) preparación de un polímero aglutinante en un disolvente orgánico;
- b) emulsificación del polímero aglutinante y el disolvente orgánico en agua para producir una emulsión aceite en agua;
- 30 c) extracción de parte del disolvente orgánico de la emulsión; y
- d) formulación de la emulsión en una composición de recubrimiento antiincrustante basada en agua.

35 Según un segundo aspecto de la presente invención, se da a conocer una composición de recubrimiento antiincrustante que comprende una emulsión aceite en agua, en donde la fase oleosa de la emulsión aceite en agua es un polímero aglutinante en un disolvente orgánico, en donde la composición de recubrimiento antiincrustante se obtiene mediante el procedimiento de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención.

40 Una emulsión es un líquido (la "fase dispersada") dispersado en otro líquido (la "fase continua"). Una emulsión aceite en agua tiene lugar cuando un aceite es la fase dispersada y el agua es la fase continua. Una emulsión agua en aceite tiene lugar cuando el agua es la fase dispersada y un aceite es la fase continua, es decir, el agua se dispersa en un aceite. El procedimiento de acuerdo con el primer aspecto de la invención produce una emulsión aceite en agua, en donde la fase dispersada (aceite) es un polímero aglutinante en un disolvente orgánico, y la fase continua es agua.

45 Los inventores han descubierto que el contenido orgánico volátil (VOC) obtenible de la emulsión agua en aceite provisto por el procedimiento, de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención, es mucho menor que el que se puede lograr a partir de las emulsiones agua en aceite equivalentes. Por ejemplo, los VOC obtenibles de las emulsiones agua en aceite, tales como aquellas descritas en el documento JP2007023243, están alrededor de 160g/l, y los inventores de la presente invención han descubierto que es poco probable que el VOC pueda reducirse más. En contraste, el procedimiento de la invención se puede usar para preparar emulsiones aceite en agua que tienen un VOC mucho menor, y en principio, de hasta 0g/l.

50 A su vez, se ha descubierto que los sistemas antiincrustantes a base de agua preparados por el procedimiento reivindicado tienen fuerza mecánica y propiedades de película superiores, comparados con los sistemas antiincrustantes a base de agua actuales, y en particular sistemas que comprenden entramados. De hecho, los sistemas antiincrustantes a base de agua preparados por el procedimiento de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención tienen buenas propiedades mecánicas en comparación con los sistemas a base de disolvente.

De acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención se da a conocer el uso de la composición de recubrimiento antiincrustante para recubrir un sustrato.

Los presentes inventores se han dado cuenta de que el procedimiento de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención se puede utilizar para proveer recubrimientos antiincrustantes marinos de contenido orgánico volátil (VOC) muy bajo, sin comprometer las propiedades mecánicas como otros recubrimientos antiincrustantes basados en agua.

Descripción detallada

La etapa a) del procedimiento de la presente invención es aplicable a cualquier química aglutinante adecuada para uso en recubrimientos antiincrustantes. Los sistemas aglutinantes adecuados pueden ser o bien sistemas SPC (copolímero autopulimentante) o sistemas aglutinantes no SPC.

En una realización, el aglutinante comprende un copolímero autopulimentante que tiene un eje acrílico en el polímero. El sistema aglutinante SPC puede seleccionarse de cualquiera de los siguientes: un sistema de metal acrilato (p. ej., cobre o zinc) como se describe en el documento EP779304, un acrílico funcional de sililo, un polímero (WO2005005516), un sistema acrílico funcional carboxilato - contraíón de acuerdo con los documentos WO0202698, WO04018533 o WO201018144, o un sistema acrílico funcional de amonio cuaternario o sal de amina/carboxilato o sulfonato como se describe en el documento WO9937723. Típicamente, el SPC acrílico se prepara por polimerización de radicales libres en un medio disolvente orgánico. Los sistemas de metal acrilato se forman por reacción de un polímero de acrílico funcional de ácido carboxílico con especies metálicas tales como acetato de cobre u óxido de zinc.

Preferiblemente, se usa un sistema aglutinante de acrilato de zinc, ya que esto logra excelentes propiedades antiincrustantes además de bajo VOC y buenas propiedades mecánicas.

Los ejemplos de sistemas aglutinantes no SPC incluyen sistemas aglutinantes que comprenden rosina, rosina modificada o derivados de rosina como el aglutinante activo. Estos sistemas también se conocen como polímeros de desgaste controlado (CDP) o sistemas de pintura de matriz soluble. En una realización alternativa, el sistema aglutinante comprende un material de rosina acrílico y rosina, rosina modificada o derivados de rosina.

Los disolventes orgánicos que se pueden utilizar para preparar el aglutinante deben ser compatibles con el aglutinante, lo que significa que el aglutinante debe ser soluble en el disolvente. Los ejemplos de disolventes orgánicos que se pueden utilizar, o bien como disolvente único o como mezclas, incluyen disolventes aromáticos tales como xileno, tolueno y trimetilbenceno, alcoholes tales como n-butanol e isopropanol, éteres tales como tetrahidrofurano y dioxano, ésteres tales como butilacetato y cetonas tales como metilisobutilcetona y ciclohexanona.

La etapa b) por lo general se lleva a cabo añadiendo lentamente una disolución emulsionante acuosa a la disolución de resina (en disolvente orgánico) bajo alto corte. La inversión de las fases tiene lugar durante esta adición (de agua en aceite a aceite en agua) resultando en una emulsión polimérica particulada fina.

Antes o durante la etapa b, se puede añadir un emulsionante y/o tensioactivo a la disolución aglutinante en el disolvente orgánico para facilitar la emulsificación en agua.

La emulsión se puede formar por una adición única de la disolución acuosa de emulsionante o se puede formar añadiendo una cantidad de disolución acuosa de emulsionante a la disolución de resina diseñada para formar una emulsión agua en aceite, que puede conservarse en esta forma, hasta ser requerida, y luego convertirse a una forma aceite en agua por adición de otra disolución emulsionante. Esta segunda adición de emulsionante puede comprender el mismo emulsionante o un emulsionante diferente que tenga un valor superior de equilibrio hidrófilo-lipófilo.

La emulsión puede también formarse por el planteamiento de temperatura de inversión de fases (PIT) si se emplean emulsionantes apropiados, tales como óxido de poli(etileno) / óxido de polipropileno) tensioactivos y copolímeros en bloque (tales como la gama Pluronic de tensioactivos de BASF Aktiengesellschaft). Estos tensioactivos son hidrófilos a temperatura ambiente pero se tornan lipófilos cuando se calientan debido a la pérdida de agua de hidratación de las unidades de repetición de óxido de etileno.

Por lo tanto, mientras que las emulsiones aceite en agua se favorecen a temperatura ambiente, cuando se calientan, el sistema puede invertirse a una conformación agua en aceite. Si el sistema se agita y se enfría rápidamente, la retroinversión a aceite en agua pasa por una temperatura crítica, la temperatura de inversión de fases (PIT) en donde la tensión interfacial es muy baja y entonces la ruptura en gotitas requiere muy poca energía. Si el enfriamiento se realiza lo suficientemente rápido a través de este punto, el tamaño de partícula resultante es más pequeño que aquel logrado por la ruta de emulsificación convencional (véase C. Solans et al en 'Adsorption and Aggregation of Surfactants in Solution: Fundamentals and Applications' - K.L. Mittal & D.O. Shah pág.525 [2002]).

La emulsificación preferiblemente se lleva a cabo en un dispersador a alta velocidad que usa el planteamiento de inversión de fases, aunque la emulsión puede también formarse con el uso de equipos de homogeneización, p. ej.,

un homogeneizador de rotor y estator tal como un molino coloidal, o mediante emulsificación de membrana, o puede asistirse con medios ultrasónicos, o puede implicar técnicas de emulsión de gotitas, o puede emplear tecnología de extrusión.

5 Los tensioactivos emulsionantes adecuados incluyen polímeros de óxido de poli (etileno)-bloque-óxido de poli(propileno)-bloque-óxido de poli (etileno) tales como la gama Pluronic de tensioactivos fabricada por BASF Aktiengesellschaft o la gama Synperonic fabricada por Uniqema Inc; tensioactivos Polysorbate tales como ácidos grasos de óxido de poli(etileno) sorbitan; éteres alifáticos de óxido de poli(etileno) tales como la gama 'Brij' de compuestos disponible de Croda International plc; tensioactivos poliméricos funcionales de ácido carboxílico tales como Orotan 731A fabricados por Rohm and Haas/Dow Chemical Company, tensioactivos funcionales de sulfato o sulfonato aniónico tales como Aerosol OT de Cytec Industries, y tensioactivos de diol acetilénico tales como Surfynol 104 fabricados por Air Products and Chemical Inc.

15 La etapa c) puede llevarse a cabo por cualquier medio apropiado de eliminación de disolvente tal como por evaporación a presión atmosférica o reducida, por técnicas de extracción de disolvente o por extracción al vapor. En una realización de la invención, esta etapa se realiza bajo vacío parcial con mezclado mecánico. En este procedimiento, se extrae una mezcla de agua y disolvente orgánico (debido a la formación de azeotropos) para aumentar el contenido sólido.

20 Una proporción de disolvente orgánico se deja deliberadamente en la emulsión con el fin de auxiliar a las propiedades de formación de película. Sin desear estar influenciados por la teoría, se cree que la presencia de disolvente orgánico no destilado es beneficiosa en el secado y la coalescencia de la película, y que incluso puede actuar para promover la inversión del sistema, de aceite en agua a agua en aceite durante el procedimiento de secado. Por tanto, la película actuaría más como un sistema basado en disolvente durante sus etapas de secado finales, conduciendo a buena coalescencia de la película.

25 Se ha observado que para algunas resinas es beneficioso añadir otra cantidad de tensioactivo a la emulsión, antes de la destilación al vacío. Esto limita los aumentos en el tamaño de partícula durante la destilación. Se supone que la estabilización adicional (estérica o electrostática) actúa para reducir la tendencia de las partículas a someterse a coalescencia.

La etapa d) preferiblemente se lleva a cabo formando una mezcla base inicial de pigmentos/biocidas en agua (tratamiento de alto corte en presencia de tensioactivos adecuados) y luego, a bajo corte, o bien añadiendo la emulsión a la mezcla base agitada o añadiendo la mezcla base a la emulsión agitada.

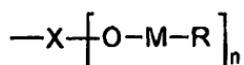
30 Por esta ruta, se produce una composición de recubrimiento de muy bajo VOC, que tiene un VOC muy inferior a los recubrimientos antiincrustantes basados en disolvente estándar.

35 La composición también es ventajosa frente a los recubrimientos antiincrustantes actualmente utilizados en el mercado de yates, ya que estos últimos recubrimientos en general se basan en aglutinantes de látex estándar que son esencialmente no reactivos en agua de mar y que por lo tanto dependen de la difusión del biocida para un desempeño antiincrustante.

40 Se ha descubierto que los recubrimientos a base de agua de la presente solicitud de patente exhiben buen desempeño antiincrustante, a la par con los recubrimientos antiincrustantes comerciales estándar (a base de disolvente). Se ha descubierto que el desempeño autopulimentante es similar al de un recubrimiento equivalente comparativo a base de disolvente. Este fue un resultado inesperado, ya que se esperaba que la presencia de un emulsionante hidrófilo y agentes dispersantes de pigmentos en el sistema a base de agua actuara para aumentar el índice de pulimentante. A su vez, la pintura no demostró pérdida de integridad de la película (no se desarrollaron grietas ni desprendimientos) durante una prueba del ciclo húmedo/caluroso frío/húmedo, lo que sugiere que las propiedades de la película del recubrimiento basado en agua son similares a aquellas del recubrimiento equivalente a base de disolvente. Este fue un resultado inesperado, ya que nuevamente se esperaba que la presencia del emulsionante y los agentes dispersantes de pigmento en el sistema basado en agua actuara comprometiendo las propiedades de la película debido a una mayor hidrofiliidad, conduciendo a mayor penetración de agua durante la parte de inmersión del ciclo, a mayor estrés interno de la película y a pérdida de integridad de la película.

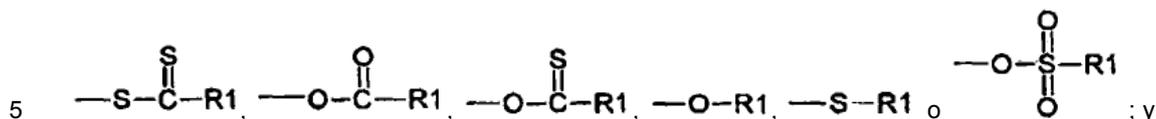
45 Los recubrimientos antiincrustantes SPC que se basan en copolímeros acrílicos normalmente contienen grupos capaces de hidrolizarse, disociarse o someterse a intercambio iónico en agua marina. Asimismo, muchos de estos copolímeros acrílicos son polímeros funcionales de ácido cuyos grupos ácidos son bloqueados por grupos capaces de hidrolizarse, disociarse o someterse a intercambio iónico en agua de mar para dejar un polímero soluble o dispersable en agua de mar.

55 Los ejemplos de dichos recubrimientos antiincrustantes se describen en los documentos EP0204456 y EP779304. El aglutinante utilizado en las composiciones de recubrimiento comprende un eje acrílico que porta por lo menos un grupo terminal de la fórmula:



en donde X representa $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}$, $\text{—}\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}$, $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}\text{—}$ o $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}\text{—}$

M es un metal seleccionado entre, p. ej., zinc, cobre y telurio; n es un número entero de 1 a 2; R representa un residuo orgánico seleccionado entre



R1 es un residuo orgánico monovalente.

Usualmente el aglutinante se mezcla con un biocida para organismos acuáticos.

Las composiciones de recubrimiento antiincrustantes comercialmente exitosas de este tipo más comúnmente

10 comprenden un aglutinante en el que X es $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}$, M es cobre o zinc, R representa $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—R1}$, y el aglutinante se mezcla con óxido cuproso y un compuesto biocida tal como piritona de cobre o piritona de zinc.

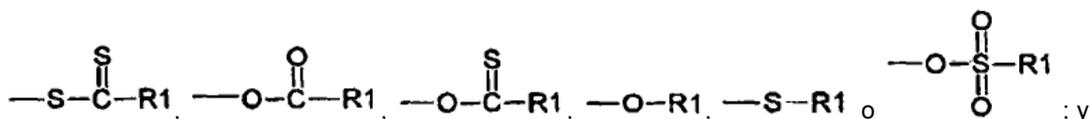
15 Recientemente, se han desarrollado composiciones de recubrimiento antiincrustantes que contienen un biocida y un polímero formador de película funcional de ácido cuyos grupos ácidos son bloqueados por grupos capaces de hidrolizarse, disociarse o intercambiarse con especies de agua marina para dejar un polímero soluble en agua de mar. Dicho polímero formador de película funcional de ácido comprende amonio cuaternario y/o grupos fosfonio cuaternario unidos al eje del polímero, que se neutralizan por contraiones que consisten en el residuo aniónico de un ácido que tiene un grupo hidrocarbonado alifático, aromático o alcarilo que comprende 6 o más átomos de carbono. Dichas composiciones de recubrimiento se describen en los documentos WO200202698 y WO2004018533.

20 Otros sistemas de copolímeros autopulimentantes contienen polímeros que portan grupos éster de sililo, como se describe en el documento WO2005005516, o ácido sulfónico, éster de sulfato ácido, ácido fosfónico o grupos éster de fosfato ácido neutralizados por una amina que contiene por lo menos un grupo hidrocarbonado alifático que tiene 8-25 átomos de carbono, como se describe en el documento WO9937723.

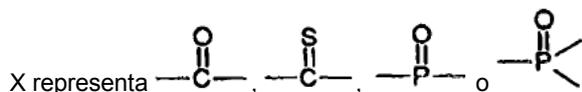
25 El copolímero acrílico está hecho de por lo menos dos, preferiblemente 2-5 monómeros acrílicos diferentes – y opcionalmente uno o más de otros monómeros insaturados – con el fin de lograr el equilibrio óptimo de las propiedades. Preferiblemente, 1 a 99% en mol, más preferiblemente 5 a 95% en mol, más preferiblemente 5 a 75% en mol, incluso más preferiblemente 7 a 70% en mol y lo más preferiblemente 10 a 65% en mol del número total de unidades monoméricas en el copolímero acrílico contienen grupos capaces de hidrolizarse, disociarse o someterse a intercambio iónico en agua de mar. Estos grupos pueden estar presentes en los monómeros antes de la polimerización, o pueden introducirse en el copolímero acrílico después de la polimerización. El copolímero acrílico debe contener una cantidad suficiente de estos grupos para asegurar que el copolímero se someta a reacciones de hidrólisis, disociación o intercambio iónico en agua marina para generar un marco soluble en agua o dispersable en agua que pueden lavarse, erosionarse o pulirse de la superficie de la capa de pintura. Los comonómeros adecuados, que no se someten a hidrólisis, disociación o intercambio iónico en agua marina, incluyen ésteres de (met)acrilato tales como metil (met)acrilato, etil (met)acrilato, butil (met)acrilato, 2-etilhexilo (met)acrilato, 2-hidroxietil (met)acrilato, ciclohexil (met)acrilato, metoxietil (met)acrilato, isobornil (met)acrilato, monómeros de (met)acrilato funcionales de óxido de poli(etileno) tales como óxido de poli(etileno) (n=8) monoalquil éter (met)acrilato, metoxietil (met)acrilato, etoxietil (met)acrilato propoxietil (met)acrilato, butoxietil (met)acrilato o N-vinil pirrolidona o estireno y sus derivados sustituidos.

Los ejemplos de grupos capaces de hidrolizarse, disociarse o someterse a intercambio iónico en agua marina son:

40 (A) Grupos de la fórmula $-X-[O-M-R]_n$ en donde M es un metal del Grupo Ib, IIa, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, VIa, VIb, VIIa y VIII de la Tabla Periódica con una valencia de 2 o más, y n es un número entero de 1 a 2; R representa un residuo orgánico, seleccionado entre



R1 es un residuo orgánico monovalente y



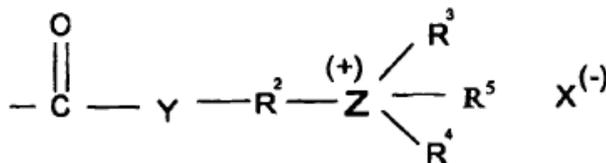
Se prefiere el uso de uno o más de Ca, Mg, Zn, Cu, Te, Ba, Pb, Fe, Co, Ni, Si, Ti, Mn, Al, Bi y Sn. Se prefiere más el uso de uno o más de Cu, Zn y Te, en donde el uso de Cu y/o Zn se prefiere incluso más:

5 Preferiblemente, M es cobre o zinc y R representa ---O---C(=O)---R1 y X representa ---C(=O)--- y n=1.

10 El residuo orgánico R preferiblemente deriva de un ácido orgánico alifático, aromático, lineal, ramificado, alicíclico o heterocíclico. Se prefiere particularmente que R sea el residuo de uno o más de los siguientes ácidos: ácido benzoico, ácido salicílico, ácido 3,5-diclorobenzoico, ácido láurico, ácido esteárico, ácido nitro-benzoico, ácido linoleico, ácido ricinoleico, ácido 12-hidroxi esteárico, ácido fluoroacético, ácido púlvico, ácido O-cresotínico, ácido naftol-1-carboxílico, ácido p-oxi-benzoico, ácido cloroacético, ácido dicloroacético, ácido nafténico, ácido p-fenil benzoico, ácido litocólico, ácido fenoxi acético, ácido 2,4-diclorofenoxi acético, ácido oleico, ácido versático, ácido nicotínico, ácido penicílico y similares, o un ácido diterpenoide que tiene un esqueleto abietano, pimarano, isopimarano o labdano tal como, por ejemplo, ácido abiético, ácido neoabiético, ácido levopimarico, ácido dextropimarico, ácido sandaracopimarico y similares, que se pueden utilizar individualmente o en combinación.

15 (B) Grupos amonio y/o fosfonio que son neutralizados, en otros términos bloqueados o cubiertos por uno o más contraiones. Estos contraiones consisten en el residuo aniónico de un ácido que tiene un grupo hidrocarbonado alifático, aromático o alcarilo que comprende por lo menos 6, preferiblemente 6-50, más preferiblemente 6-20 átomos de carbono.

20 El grupo amonio y/o fosfonio bloqueado puede ser cuaternario, terciario, secundario o primario. Preferiblemente, tiene la siguiente estructura:



25 en donde Y es O o NH, Z es N o P, R² es un grupo hidrocarbonado divalente C₂-C₁₂, preferiblemente un grupo hidrocarbonado divalente C₂-C₈, más preferiblemente un grupo hidrocarbonado divalente C₂-C₄, R³, R⁴ y R⁵ independientemente representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, preferiblemente un grupo alquilo C₁-C₆, más preferiblemente un grupo metilo, o un grupo fenilo opcionalmente sustituido, y X es el residuo aniónico de un ácido que tiene un grupo hidrocarbonado alifático, aromático o alcarilo que comprende por lo menos 6 átomos de carbono.

30 (C) Grupos silil éster, tales como trimetilsililo, trietilsililo, tri-n-propilsililo, triisopropilsililo, tri-n-butilsililo, triisobutilsililo, tri-terc-butilsililo, tri-n-amilsililo, tri-n-hexilsililo, tri-n-octilsililo, tri-n-dodecilsililo, trifenilsililo, tri-p-metilfenilsililo, tribencilsililo, dimetilfenilsililo, dimetilciclohexilo, etildimetilsililo, n-butildimetilsililo, t-butildimetilsililo, diisopropil-n-butilsililo-, n-octildi-n-butilsililo, diisopropil-estearilsililo, dicitlohexilfenilsililo, t-butildifenilsililo y laurildifenilsililo.

35 (D) Ácido sulfónico, éster de ácido sulfónico, ácido carboxílico, ácido fosfónico o grupos éster de fosfato ácido neutralizados por (i) una amina que contiene por lo menos un grupo hidrocarbonado alifático que tiene 8-25 átomos de carbono, (ii) un grupo amonio cuaternario y/o (iii) un grupo fosfonio cuaternario. El resto saliente puede poseer propiedades biocidas. Los ejemplos de grupos amonio cuaternario biocidas son trioctilmetil amonio y didecilmetil amonio.

40 Además, el aglutinante de recubrimiento antiincrustante puede comprender un polímero que porte más de un tipo de grupo capaz de hidrolizarse, disociarse o someterse a intercambio iónico en agua marina o el aglutinante puede comprender una mezcla de dos o más polímeros que tienen cada uno grupos distintos capaces de hidrolizarse, disociarse o someterse a intercambio iónico en agua de mar.

45 Si la composición de recubrimiento antiincrustante comprende un ingrediente que tiene propiedades biocidas, este puede ser un pigmento o una mezcla de pigmentos, que tenga propiedades biocidas. Los ejemplos de biocidas inorgánicos incluyen óxidos de cobre, tiocinato de cobre, cobre y bronce, carbonato de cobre, cloruro de cobre, aleaciones de níquel y cobre, y sales de plata tales como cloruro o nitrato de plata; los biocidas organometálicos y biocidas metálicos orgánicos incluyen piritiona de zinc (la sal de zinc de 2-piridinaetiol-1-óxido), piritiona de cobre,

bis (N-ciclohexil-diazenio dioxi) cobre, zinc etileno-bis(ditiocarbamato) (es decir, zineb), zinc dimetil ditiocarbamato (ziram) y manganeso etilen-bis(ditiocarbamato) formando complejo con sal de zinc (es decir, mancozeb); y los biocidas orgánicos incluyen formaldehído, dodecilguanidina monohidrocloreto, tiabendazol, N-trihalometil tiofalamidas, trihalometil tiosulfamidas, N-aril maleimidas tales como N-(2,4,6-triclorofenil) maleimida, 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea (diurón), 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil) piridina, 2-

metiltio-4-butilamino-6-ciclopropilamind-s-triazina, 3-benzo[b]tiazol-5,6-dihidro-1,4,2-oxatiazina 4-óxido, 4,5-dicloro-2-(n-octil)-3(2H)-isotiazolona, 2,4,5,6-tetracloroisoflato-nitrilo, tolilfluorid, diclofluorid, diiodometil-p-tolilsulfona, N-ciclopropil-N'-(1,1-dimetiletil)-6-(metiltio)-1,3,5-triazina-2,4-diamina, 3-yodo-2-propinil butil carbamato, medetomidirina, 1,4-ditiazantraquinona-2,3-dicarbonitrioe (ditanon), boranos tales como piridina trifenilborano, un derivado de 2-trihalogenometil-3-halógeno-4-ciano pirrol sustituido en la posición 5 y opcionalmente en la posición 1, tal como 2-(p-clorofenil)-3-ciano-4-bromo-5-trifluorometil pirrol (tralopirilo), y una furanona, tal como 3-butil-5-(dibromometilideno)-2(5H)-furanona y sus mezclas, y sales de amonio cuaternario tales como cloruro de didecildimetilamonio y un cloruro de alquildimetilbencilamonio y sus mezclas. El biocida usualmente debe ser tratado con un agente dispersante para generar una composición dispersable en agua. Este tratamiento puede realizarse o bien antes de la formulación de recubrimiento, resultando así en un biocida dispersado aislado, o puede realizarse durante la formulación de recubrimiento mezclando el biocida con agente dispersante junto con los otros componentes de la pintura.

Las composiciones de la presente invención que comprenden como aglutinante un SPC acrílico pueden proveer liberación controlada del biocida vía reacción de los restos de la unidad de repetición de monómeros activos con iones de agua de mar que genera una zona superficial de polímero soluble en agua que 'se pule' de la superficie con el tiempo de exposición. Este mecanismo es capaz de producir un índice de liberación de biocida constante en un periodo de tiempo largo (3 a 5 años) en oposición a los recubrimientos antiincrustantes a base de agua actualmente empleados en el mercado de yates, que en general se basan en aglutinantes de látex que sustancialmente no son reactivos en agua marina y que entonces dependen de la difusión de biocida para producir un desempeño antiincrustante y que se conocen por ser en general incapaces de controlar la incrustación por un periodo de tiempo mayor a 2 o 3 años.

Asimismo, el biocida puede opcionalmente estar completa o parcialmente encapsulado, absorbido, soportado o ligado. Ciertos biocidas son difíciles o peligrosos de manejar y ventajosamente se utilizan en forma encapsulada, adsorbida, absorbida, soportada o ligada. Además, la encapsulación, adsorción, absorción, soporte o ligadura del biocida puede proporcionar un mecanismo secundario para controlar la lixiviación del biocida del sistema de recubrimiento con el fin de lograr una liberación incluso más gradual y un efecto duradero.

Los componentes adicionales que se pueden añadir a las composiciones incluyen agentes coalescentes, codisolventes y aditivos codisolventes estabilizantes de liofilización, agentes espesantes y antisedimentación, aditivos despumantes, cargas de pigmentos no biocidas, pigmentos colorantes, fluidos hidrófobos o hidrófilos, conservantes/biocidas en envase, agentes humectantes y agentes promotores de flujo.

Los ejemplos de agentes coalescentes adecuados incluyen Texahol (2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol monoisobutirato), Dowanol DPnB (dipropilenglicol n-butyl éter), 2(2-metoxietoxi)etanol, alcohol bencílico, butanol, mono y dialquili éteres de mono y dietilenglicol y mono y dipropilenglicol, por ejemplo, etilenglicol mono n-butyl éter y dietilenglicol dibutyl éter.

Los ejemplos de codisolventes adecuados y aditivos codisolventes estabilizantes de liofilización incluyen propano-1,2-diol, diacetato de propilenglicol, dipropilenglicol dimetil éter y Rhodoline FT100, un aditivo estabilizante de liofilización disponible de Rhodia Company. Los agentes coalescentes y codisolventes pueden también añadirse durante el procedimiento de emulsificación, o bien a la disolución de disolvente orgánico del polímero inicial o a la emulsión después de que se ha efectuado la extracción del disolvente orgánico.

Los ejemplos de agentes espesantes adecuados incluyen tipos no asociativos tales como arcillas Bentone, Atapulgita, hidroxietilcelulosa (HEC) y sus derivados, sílices, caolinas y quelatos de metal, y tipos asociativos tales como uretanos de etoxilato hidrófobamente modificados (HEUR), poliéter polioles, emulsiones expansibles/solubles alcalinas hidrófobamente modificadas (HASE), HEC hidrófobamente modificadas. Los aditivos espesantes naturales tales como caseína, alginatos, extractos de algas, almidones y gomas también se pueden utilizar. Los agentes antisedimentación adecuados incluyen Disparlon AQ-600 provisto por Kusumoto Chemical Ltd.

Los ejemplos de aditivos despumantes adecuados incluyen composiciones hidrocarbonadas tales como Foamaster NDW fabricadas por Cognis Corporation, de tipo silicona Byk 022 de BYK-Chemie GmbH y polímeros de óxido de poli(etileno)-bloque-óxido de poli(propileno)-bloque-óxido de poli(etileno) que tienen bloques de óxido de poli(etileno) relativamente cortos tales como as Pluronic PE10100 de BASF Aktiengesellschaft.

Los ejemplos de cargas de pigmentos no biocidas adecuados incluyen compuestos ligeramente solubles en agua marina tales como óxido de zinc y sulfato de bario, y compuestos insolubles en agua marina tales como cargas y pigmentos colorantes, p. ej., talco, dióxido de titanio, óxido férrico, compuestos de ftalocianina y pigmentos azo. Los

ejemplos de fluidos hidrófobos e hidrófilos adecuados incluyen aceites de silicona, polímeros de fluorosilicona y poli(etilenglicol).

5 Los ejemplos de conservantes en envase adecuados incluyen la gama Acticide de compuestos de isotiazolina de Thor Chemicals. Los ejemplos de agentes humectantes adecuados incluyen los de tipo silicona Byk 346, un dimetilpolisiloxano modificado con poliéter disponible de BYK-Chemie GmbH, y los de tipo no silicona tales como Aerosol OT (dioctil sulfosuccinato de sodio) disponible de Cytec Industries Inc. Los ejemplos de agentes promotores de flujo adecuados incluyen Byk 349, un siloxano modificado con poliéter de BYK-Chemie GmbH.

10 Otros componentes que pueden añadirse incluyen plastificantes y Rosina o sus derivados y/o un polímero sustancialmente libre de grupos capaces de hidrolizarse, disociarse o someterse a intercambio iónico en agua marina. Estos preferiblemente se utilizarán en su forma dispersada o emulsionada.

15 El material de Rosina es preferiblemente rosina, particularmente rosina de madera o alternativamente rosina líquida o rosina de goma. El principal constituyente químico de rosina es ácido abiético, la rosina puede ser de cualquier grado comercializado y puede alternativamente ser un derivado de rosina, por ejemplo una rosina maleinizada o fumarizada, rosina hidrogenada, rosina formilada o rosina polimerizada, o una sal de metal de rosina tal como calcio, magnesio, cobre o zinc rosinato. Los ejemplos de dispersiones de agua de materiales de rosina son la gama de productos 'Tacolyn' de Eastman Chemical Company.

20 Como ejemplos de polímeros o resinas adecuados sustancialmente libres de grupos capaces de hidrolizarse, disociarse o someterse a intercambio iónico en agua marina, se pueden mencionar los siguientes compuestos: resinas de alquilo modificadas, polímeros de epoxi, éteres de epoxi, uretanos de epoxi, poliuretanos, aceite de lino, aceite de ricino, aceite de soja y derivados de dichos aceites, polímeros de viniléter, por ejemplo un poli (vinil alquil éter), tal como polivinil isobutil éter, o un copolímero de un vinil alquil éter con vinil acetato o vinil cloruro, un polímero de acrilato éster tal como un homopolímero o copolímero de uno o más alquil acrilatos o metacrilatos que preferiblemente contienen 1 a 6 átomos de carbono en el grupo alquilo y pueden contener un comonómero, tales como acrilonitrilo o estireno, y un polímero de vinil acetato tal como polivinil acetato o un copolímero de vinil acetato/cloruro de vinil acetato.

Se descubrió que la composición de recubrimiento antiincrustante preparada de acuerdo con el procedimiento de la presente invención exhibe un tamaño de partícula y una distribución de partícula que permiten la integridad favorable de la película y buenas propiedades mecánicas y antiincrustantes.

30 El nivel de VOC de la composición es preferiblemente debajo de 250 g/l, más preferiblemente debajo de 200 g/l, incluso más preferiblemente debajo de 150 g/l y lo más preferiblemente debajo de 125g/l. El nivel de VOC puede calcularse de acuerdo con la norma ASTM, D 5201-01.

Cuando se asigna un valor de viscosidad a una composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención, se hace referencia a la viscosidad de alto corte medida usando un viscosímetro de cono-placa de acuerdo con la norma ASTM D 4287-00.

35 La composición de recubrimiento antiincrustante de acuerdo con la presente invención es muy adecuada para uso en la prevención de incrustaciones en aplicaciones marinas y de agua dulce. La composición de recubrimiento se puede usar tanto para estructuras dinámicas como estáticas, tales como barcos y cascos de barcos, boyas, plataformas de perforación submarina, plataformas submarinas, conductos, redes para peces, jaulas para peces y otros aparatos piscícolas y similares que se sumergen total o parcialmente en agua o bien en forma permanente o intermitente.

40 Cuando se aplica a la porción exterior de un barco o casco de barco, la composición de recubrimiento de la presente invención normalmente se aplica como capa de acabado. Como tal, puede aplicarse en el esquema de recubrimiento normal para buques de construcción nueva y también para mantenimiento y reparación de buques existentes.

45 La invención será ahora explicada con referencia a los siguientes ejemplos, los cuales tienen como fin ilustrar la invención y no deberán interpretarse como limitativos en modo alguno.

Ejemplo 1 de preparación de emulsión:

Preparación de emulsión de polímero de acrilato de zinc

50 Se preparó un polímero de acrilato de zinc por la reacción de óxido de zinc y ácido nafténico (valor del ácido 200mgKOH/g) con un copolímero acrílico funcional de ácido carboxílico basado en los monómeros; Ácido acrílico (18,4% mol), etil acrilato <80,35% mol) y metoxi polietilenglicol metacrilato (MPEG350) (1,25% mol). Estos componentes se mezclaron en una relación molar 1:1:1 (óxido de zinc: ácido naftalénico: grupos de ácido carboxílico) en xileno/n-butanol (relación 4:1 en peso) y se calentó y agitó a 95°C hasta obtener una disolución clara que resultó en una disolución de polímero de acrilato de zinc 45% en peso en xileno/n-butanol/agua (43,3 : 10,8: 0,9% en peso).

La emulsificación de esta disolución se llevó a cabo como se ilustra en el diagrama 1. La disolución de acrilato de zinc (400 g) y el agente despumante Foamaster NDW (Cognis Corporation) (5,7 g) se dispusieron en el recipiente A y se agitó con alto corte en un dispersador de laboratorio de alta velocidad Dispermat. Una disolución pre-preparada de tensioactivo de óxido de poli(etileno)-bloque-óxido de poli(propileno)-bloque-óxido de poli(etileno) (emulsionante) (Genapol PF fabricada por Clariant International Ltd) (20 g) en agua (533 g) más hidróxido de amonio (disolución al 35%) (2 g) se alimentó luego a la mezcla polimérica a lo largo de 60 minutos.

Ocurrió una marcada reducción de la viscosidad cuando el sistema se sometió a la inversión de fase de agua en aceite a aceite en agua. La emulsión se agitó durante 1 minuto después de que terminó la alimentación y luego se dejó reposar durante por lo menos 1 hora para que disminuyera la espuma. Luego se pasó por una malla de nylon de 80 μm .

Esta emulsión (900 g) se dispuso luego en un matraz superior de cuatro cuellos con un agitador de anclaje mecánico, controlador electrónico de temperatura y sonda y una instalación de columna de fraccionar / condensador / receptor, junto con una cantidad de Orotan 731A (Rohm and Haas/Dow Chemical Company) (37,6 g de disolución al 25% en agua). Se conectó un manómetro a la línea de vacío. El matraz y los contenidos se pesaron antes de comenzar la destilación para poder monitorear el curso de la destilación por peso en intervalos.

La emulsión se agitó a velocidad moderada y se calentó a 40°C. Se aplicó luego vacío en forma gradual hasta observar un índice estable de destilación. La lectura del manómetro fue alrededor de 35 mbar bajo estas condiciones.

La emulsión final, después de la eliminación de 28,5% de la masa total inicial como mezcla de agua destilada / disolvente, se dejó enfriar y luego se pasó por una malla de nylon de 80 μm . Se determinó el contenido no volátil por el método de ISO3251, como 27,7% en peso (teórico 29,2%). Se calculó el VOC como 128 g/kg. El tamaño de partícula promedio se determinó con el uso de un equipo Malvern Mastersizer como 2,4 μm . La viscosidad se determinó con un viscosímetro cono-placa ICI como 0,08 poise. La emulsión exhibió un aspecto blanco opaco, lechoso.

Ejemplo 2 de preparación de emulsión:

Preparación de emulsión de polímero de acrilato de zinc

Se preparó un polímero de acrilato de zinc por la reacción de óxido de zinc y ácido nafténico (valor del ácido 200mgKOH/g) con un copolímero acrílico funcional de ácido carboxílico basado en los monómeros; ácido acrílico (16,8% mol) / acrilato de etilo (73,5% mol), metoxi polietilenglicol metacrilato (MPEG350) (1,3% mol) y ciclohexil metacrilato (8,4% mol). Estos componentes se mezclaron en una relación molar 1:1:1 (óxido de zinc: ácido nafténico: polímero y grupos de ácido carboxílico) en xileno/h-butanol (relación en peso 4:1) y se calentó y agitó a 95°C hasta obtener una disolución clara que resultó en una disolución de polímero de zinc acrilato de 48,6% en peso en xileno/n-butanol/agua (41,2: 9,3: 0,9% en peso).

La emulsificación de esta disolución se llevó a cabo como se ilustra en el diagrama 1. La disolución de zinc acrilato (450 g) y el agente despumante Foamaster NDW (Cognis Corporation) (6,4 g) se dispusieron en el recipiente A, junto con xileno (18,9 g), y se agitó con alto corte en un dispersador de laboratorio de alta velocidad Dispermat. Una disolución pre-preparada de tensioactivo de óxido de poli(etileno)-bloque(-óxido de poli(propileno)-bloque-óxido de poli(etileno) (emulsionante) (Genapol PF fabricada por Clariant International Ltd) (22,5 g) en agua (600 g) más hidróxido de amonio (disolución al 35%) (2,25 g) se alimentó luego a la mezcla polimérica en 60 minutos.

Se produjo una marcada reducción de la viscosidad cuando el sistema se sometió a la inversión de fase de emulsión agua en aceite a aceite en agua. La emulsión se agitó durante 1 minuto después de que finalizó la alimentación, luego se dejó reposar durante por lo menos 1 hora para que disminuyera la cantidad de espuma. Después se pasó por una malla de nylon de 80 μm .

Esta emulsión (1.050,0 g) se dispuso luego en un matraz superior de cuatro cuellos con un agitador de anclaje mecánico, controlador electrónico de temperatura y sonda, y una instalación de columna de fraccionar / condensador / receptor junto con una cantidad de Orotan 731A (Rohm and Haas/Dow Chemical Company) (45,9 g de disolución al 25% en peso). Se conectó un manómetro a la línea de vacío. El matraz y los contenidos se pesaron antes de comenzar la destilación para poder monitorear la destilación por peso en intervalos.

La emulsión se agitó a velocidad moderada y se calentó a 40°C. Se aplicó luego vacío gradualmente hasta observar un índice estable de destilación. La lectura del manómetro fue alrededor de 35 mbar bajo estas condiciones.

La emulsión final, después de eliminar 29,5% de la masa inicial total como mezcla de agua destilada / disolvente, se dejó enfriar y luego se pasó por una malla de nylon de 80 μm . Se determinó el contenido no volátil por el método de ISO3251, como 31,8% en peso (teórico 31,5%). El VOC se calculó como 102,9 g/kg. El tamaño de partícula promedio se determinó con el uso de un equipo Turbiscan como 2,2 μm . La viscosidad se determinó con un viscosímetro de cono-placa ICI como 0,10 poise. La emulsión exhibió un aspecto lechoso blanco opaco.

Ejemplo 3 de preparación de emulsión:

Preparación de emulsión de polímero de acrilato de zinc

Se preparó un polímero de acrilato de zinc por la reacción de óxido de zinc y ácido nafténico (valor del ácido 200 mgKOH/g) con un copolímero acrílico funcional de ácido carboxílico basado en los monómeros; ácido acrílico (25,0% mol), acrilato de etilo (62,9% mol), ciclohexil metacrilato (9,6% mol) y metoxi polietilenglicol metacrilato (MPEG350) (2,5% mol). Estos componentes se mezclaron en una relación molar 1:1:1 (óxido de zinc: ácido nafténico: grupos de ácido carboxílico y polímero) en xileno/n-butanol (relación en peso 4:1) y se calentó y agitó a 95°C hasta obtener una disolución clara que resultó en una disolución de polímero de zinc acrilato de 45% en peso en xileno/n-butanol/agua (41,7: 12,3: 1,0% en peso).

La emulsificación de esta disolución se llevó a cabo como se ilustra en el diagrama 1. La disolución de acrilato de zinc (150 g) y el agente despumante Foamaster NDW (Cognis Corporation) (2,0g) se dispusieron en el recipiente A y se agitó a alto corte en un dispersador de laboratorio de alta velocidad Dispermat. Una disolución preparada de tensioactivo de óxido de poli(etileno)-bloque-poli(propileno)-bloque-óxido de poli(etileno) (emulsionante) (Genapol PF fabricada por Clariant International Ltd) (7,5g) en agua (200 g) más hidróxido de amonio (disolución al 35%) (0,75 g) se alimentó luego a la mezcla polimérica durante 60 minutos.

Ocurrió una marcada reducción de la viscosidad cuando el sistema se sometió a inversión de fase de emulsión agua en aceite a aceite en agua. La emulsión se agitó durante 1 minuto después de finalizar la alimentación, luego se dejó reposar durante por lo menos 1 hora para que se redujera la cantidad de espuma. Después se pasó por una malla de nylon de 80 µm.

Esta emulsión (170 g) se dispuso luego en un equipo superior de cuatro cuellos equipado con un agitador de anclaje mecánico, controlador electrónico de temperatura y sonda, y una configuración de columna de fraccionar / condensador / receptor. El matraz y los contenidos se pesaron antes de comenzar la destilación para poder monitorear el curso de la destilación por peso en intervalos.

La emulsión se agitó a velocidad moderada y se calentó a 40°C. Luego se aplicó gradualmente vacío hasta observar un índice estable de destilación.

La emulsión final, después de la eliminación de 28,6% de la masa total inicial como mezcla de agua destilada/disolvente, se dejó enfriar y luego se pasó por una malla de nylon de 80 µm. Se calculó el VOC como 138,5 g/kg. Se determinó el tamaño de partícula promedio con el uso de un equipo Malvern Mastersizer como 3,0 µm. La viscosidad se determinó con un viscosímetro de cono-placa ICI como 0,06 poise. La emulsión exhibió un aspecto lechoso blanco opaco.

Ejemplo 4 de preparación de emulsión:

Preparación de emulsión de polímero de acrilato de cobre

El polímero de acrilato de cobre comprendió un copolímero de ácido acrílico sustancialmente de acuerdo con el Ejemplo de producción 1 del documento EP0779304-A1 en el que las unidades de ácido acrílico están bloqueadas por residuos de cobre unidos a ácido nafténico.

La disolución de polímero (NVC 45% en peso) se emulsionó como se ilustra en el diagrama 1. Se dispusieron disolución de acrilato de cobre (150 g) y agente despumante Foamaster NDW (Cognis Corporation) (3 g) en el recipiente A y se agitó en alto corte en un dispersador de alto corte de alta velocidad Dispermat. Una disolución preparada de tensioactivo de óxido de poli(etileno)-bloque-óxido de poli(propileno)-bloque-óxido de poli(etileno) (emulsionante) (Genapol PF fabricada por Clariant International Ltd) (11,3 g) en agua (200 g) más hidróxido de amonio (disolución al 35%) (0,75 g) se alimentó luego a la mezcla polimérica en 60 minutos.

Ocurrió una marcada reducción de la viscosidad cuando el sistema se sometió a inversión de fase de emulsión agua en aceite a aceite en agua. La emulsión se agitó durante 1 minuto después de que finalizó la alimentación y luego se dejó reposar por al menos 1 hora para reducir la cantidad de espuma. Después se pasó por una malla de nylon de 80 µm.

Esta emulsión (170 g) se dispuso en un matraz superior de cuatro cuellos equipado con un agitador de anclaje mecánico, sonda y controlador electrónico de temperatura, y una instalación de columna de fraccionar / condensador / receptor. El matraz y los contenidos se pesaron antes de comenzar la destilación para poder monitorear el curso de la destilación por peso en intervalos.

La emulsión se agitó a velocidad moderada y se calentó a 40°C. Luego se aplicó vacío gradualmente hasta observar un índice estable de la destilación.

La emulsión final, después de extraer 35,2% de la masa inicial total como mezcla de agua destilada / disolvente, se dejó enfriar y después se pasó por una malla de nylon de 80 µm. Se obtuvo una emulsión de color verde pálido y opaco. Se determinó el contenido no volátil por el método de ISO3251, como 36,2% en peso (teórico 35,5%). El

VOC se calculó como 104 g/kg. Se determinó el tamaño de partícula por microscopia óptica de la emulsión diluida sustancialmente en el intervalo de 1-15 µm. La viscosidad se determinó con un viscosímetro de cono-placa ICI como 0,22 poise.

Ejemplo 5 de preparación de emulsión:

5 *Preparación de emulsión de un polímero funcional de contraiones de amonio cuaternario - sulfonato*

10 El polímero acrílico funcional de contraiones de amonio cuaternario –sulfonato se preparó de acuerdo con el método descrito en el documento WO201018144-A1 (Procedimientos generales – Preparación de polímeros y Ejemplo 1) con las excepciones de que la sal de ácido N-(Dimetilamino)propilmetacrilamida-dodecilbenzeno sulfónico se preparó en xileno (en lugar de xileno/butanol/metanol) y la polimerización se efectuó en 3,6:1 en peso/peso xileno/n-butanol (en lugar de 1:1 xileno/n-butanol).

15 Este polímero, a 49,5% en peso de NVC, se emulsionó como se ilustra en el diagrama 1. La disolución de polímero acrílico funcional de contraiones de amonio cuaternario –sulfonato (600 g) y el agente despumante Foamaster NDW (Cognis Corporation) (12 g) se dispusieron en el recipiente A y se agitó con alto corte en un dispersador de laboratorio de alta velocidad Dispermat. Una disolución pre-preparada de tensioactivo de óxido de poli(etileno)-bloque-óxido de poli(propileno)-bloque-óxido de poli(etileno) (emulsionante) (Synperonic PE/F68 fabricada por Uniqema Inc.) (30 g) en agua (800 g) se alimentó luego a la mezcla polimérica en 60 minutos.

20 Ocurrió una marcada reducción de la viscosidad cuando el sistema se sometió a inversión de fase de emulsión agua en aceite a aceite en agua. La emulsión se agitó durante 1 minuto después de que terminara la alimentación y se dejó reposar durante por lo menos 1 hora para que se redujera la cantidad de espuma. Después se pasó por una malla de nylon de 80 µm.

Esta emulsión (1.200 g) se dispuso luego en un matraz superior de cuatro cuellos equipado con un agitador de anclaje mecánico, sonda y controlador electrónico de temperatura y una instalación columna de fraccionar / condensador / receptor. El matraz y los contenidos se pesaron antes de comenzar la destilación para poder monitorear el curso de la destilación por peso en intervalos.

25 La emulsión se agitó a velocidad moderada y se calentó a 40°C. El vacío se aplicó luego gradualmente hasta observar un índice estable de destilación.

30 La emulsión final, después de la extracción de 25,1% de la masa total inicial como una mezcla de agua destilada / disolvente, se dejó enfriar. Se determinó el contenido no volátil, por el método de ISO3251, como 31,9% en peso (teórico 31,7%). El VOC se calculó como 130 g/kg. El tamaño de partícula se determinó por microscopia óptica de la emulsión diluida sustancialmente en el intervalo de 0,5 – 5 µm. La viscosidad se determinó con un viscosímetro de cono-placa ICI como 0,32 poise. La emulsión exhibió un aspecto blanco lechoso opaco.

Ejemplo 1 de preparación de recubrimiento

La emulsión del Ejemplo 1 de preparación de emulsión se incorporó a un recubrimiento que tenía la composición que se indica en la Tabla 1, mezclando en un dispersador Dispermat de alta velocidad en el orden que se muestra.

35 Tabla 1. Preparación de recubrimiento 1

Componente	Función	% en peso	% Dfv*
Agua	Fase continua	19,5	0
Bentone LT (Elementis Specialties)	Espesante	0,3	0,9
Pluronic 3500 (BASF Aktiengesellschaft)	Agente dispersante de pigmento	0,4	2,2
Foamaster NDW (Cognis Corporation)	Agente despumante	0,15	0,9
Cobre Omadine (Arch Chemicals Inc.)	Pigmento de biocida	3,0	9,1

ES 2 561 331 T3

Componente	Función	% en peso	% Dfv*
Óxido de zinc Larvik (Umicore Norway AS)	Pigmento de carga	9,3	9,1
Óxido de cobre Lolo Tint LM (American Chemet Corp.)	Pigmento de biocida	36,25	27,8
Emulsión del Ejemplo 1 de preparación de emulsión	Aglutinante dispersado	37,1	50,0

*% volumen de película seca

La viscosidad cono-placa ICI de esta pintura fue 0,35 poise. El VOC calculado de este recubrimiento (78g/l) se compara bien con aquel de los sistemas SPC a base de disolvente típicos (~400g/l).

Ejemplo 2 de preparación de recubrimiento

- 5 La emulsión del Ejemplo 2 de preparación de emulsión se incorporó a un recubrimiento que tenía la composición que se muestra en la Tabla 2, mezclando en un dispersador de alta velocidad Dispermat en el orden que se muestra.

Tabla 2. Preparación de recubrimiento 2

Componente	Función	% en peso	% Dfv*
Agua	Fase continua	18,9	0
Bentone LT (Elementis Specialties)	Espesante	0,3	0,9
Pluronic 3500 (BASF Aktiengesellschaft)	Agente dispersante de pigmento	0,4	2,1
Foamaster NDW (Cognis Corporation)	Agente despumante	0,1	0,9
Acrysol RM825 (Rohm and Haas/Dow Chemical Company)	Espesante asociativo HEUR	0,8	0,7
Cobre Omadine (Arch Chemicals Inc.)	Pigmento de biocida	3,0	9,0
Óxido de zinc Larvik (Umicore Norway AS)	Pigmento de carga	9,2	9,0
Óxido de cobre Lolo Tint LM (American ChemetCorp.)	Pigmento de biocida	30,0	27,4
Éster Alcohol Texanol (Eastman Chemical Co.)	Agente coalescente	0,6	0
Propano 1,2 diol	Codisolvente/estabilizante de liofilización	3,3	0
Emulsión del Ejemplo 2 de preparación de emulsión	Aglutinante dispersado	33,4	50,0

*% volumen de película seca

- 10 La viscosidad cono-placa ICI de esta pintura fue 0,80 poise. Se halló que la molienda de pigmento era de aproximadamente 40 µm por microscopia óptica de las películas delgadas de pintura seca. El VOC calculado de este recubrimiento (115 g/l) se compara bien con aquel de los sistemas de SPC a base de disolvente orgánico típicos (~400g/l).

Ejemplo comparativo de preparación de recubrimiento

- 5 Se preparó un recubrimiento a base de disolvente en el polímero (antes de la emulsificación) del Ejemplo 1 de preparación de emulsión anterior. La pintura se basa en un contenido de polímero equivalente y en niveles equivalentes de pigmentos de biocida como el Ejemplo 1 de preparación de recubrimiento anteriormente expuesto. La composición de recubrimiento se expone en la Tabla 3. La pintura se preparó mezclando en un dispersador de alta velocidad Dispermat en el orden que se muestra.

Tabla 3. Ejemplo comparativo de preparación de recubrimiento

Componente	Función	% en peso	%Dfv*
Polímero (antes de la emulsificación) del Ejemplo 1 de preparación de la emulsión	Fase continua	12,4	19,8
Cereclor 48 (Ineos Chlor Ltd)	Plastificante	0,9	3,1
Cobrer Omadine (Arch Chemicals Inc.)	Pigmento de biocida	3,9	9,1
Óxido de zinc Larvik (Umicore Norway AS)	Pigmento de carga	12,2	9,1
Polímero (antes de la emulsificación) del Ejemplo 1 de preparación de emulsión	Fase continua	18,9	30,2
Óxido de cobre Lolo Tint LM (American Chemet Corp.)	Pigmento de biocida	39,6	27,8
Disparion A600-20X (Kusumoto Chemicals Ltd)	Espesante/tixotropo	1,2	0,9
Xileno	Disolvente	10,9	0

Este recubrimiento tiene VOC 500g/l (calculado).

10 Resultados de la prueba de recubrimiento

Como prueba del desempeño antiincrustante, los Ejemplos 1 y 2 de preparaciones de recubrimiento se aplicaron cada uno a tablas contrachapadas que habían sido pre-pintadas con un imprimador anticorrosivo comercial (Intertuf 203, International Paint) y las tablas se sumergieron en el mar en Changi Yacht Club, Singapur.

- 15 Las películas de pintura fueron evaluadas periódicamente para detección de sedimentación de organismos incrustantes marinos. La cobertura de la incrustación se evaluó en cuatro categorías principales de incrustación ecológicamente derivadas: microincrustación, malezas, animales de cuerpo blando y animales de cuerpo duro, y el análisis se llevó a cabo visualmente en estas cuatro categorías de incrustación, ya que esto proporcionó suficiente información para diferenciar entre los desempeños del recubrimiento. Los resultados de 12 meses de inmersión en el sitio de la prueba de Singapur se exponen en la Tabla 4 que sigue. Esto demuestra que el recubrimiento a base de agua se desempeña mejor, con respecto a incrustación de malezas, que el ejemplo comparativo a base de disolvente, y se desempeña de modo similar a un antiincrustante comercial (a base de disolvente) estándar.
- 20

Tabla 4

	% microincrustación	% malezas	% animales de cuerpo blando animal	% animales de cuerpo duro
Ejemplo 1 de preparación de recubrimiento (a base de agua)	99	0	0	1
Ejemplo comparativo de preparación de recubrimiento (a base de disolvente)	60	35	0	5
Estándar: antiincrustante basado en acrilato de cobre comercial* (a base de disolvente)	97	0	0	3
Control: recubrimiento imprimador marino comercial [‡]	17	0	32	51

* Intersmooth BEA468 - International Paint Ltd,

[‡] Intertuf JVA202- International Paint Ltd

- 5 Los resultados de otro ensayo (6 meses en el sitio de inmersión en Singapur) se exponen en la siguiente Tabla 5. Esto demuestra que los sistemas a base de agua exhiben menos niveles de incrustación después de este periodo de tiempo de exposición, que es comparable al ejemplo comparativo basado en disolvente y al sistema de acrilato de cobre comercial.

Tabla 5

	% microincrustación	% malezas	% animales de cuerpo blando	% animales de cuerpo duro
Ejemplo 1 de preparación de recubrimiento (a base de agua)	55	0	0	1
Ejemplo 2 de preparación de recubrimiento (a base de agua)	48	0	0	0

	% microincrustación	% malezas	% animales de cuerpo blando	% animales de cuerpo duro
Ejemplo comparativo de preparación de recubrimiento (a base de disolvente)	38	0	0	0
Estándar: antiincrustante basado en acrilato de cobre* (a base de disolvente)	32	0	0	0
Control: recubrimiento imprimador marino comercial primer coat [‡]	13	0	14	58

* Intersmooth BEA757 - International Paint Ltd,

‡ Intertuf JVA202- International Paint Ltd

5 Como indicación del desempeño autopulimentante, los recubrimientos se ensayaron en un aparato de disco giratorio del tipo descrito en el documento GB-A-1457590 (Figuras 7a y 7b de dicho documento) y el espesor de la película se midió antes y después de la rotación en agua marina a lo largo de 186 días. Los resultados se exponen en la Tabla 6 a continuación: los valores expuestos son pérdida de espesor de la película en micrómetros. El espesor de la película seca inicial fue 50-70 µm. El índice de pulido hallado de ~4 µm por mes es típico de los sistemas antiincrustantes comerciales.

Tabla 6

	Pérdida de espesor de la película
Ejemplo 1 de preparación de recubrimiento (a base de agua)	27
Ejemplo comparativo de preparación de recubrimiento (a base de disolvente)	25

10 Las propiedades pulimentantes son similares a aquellas del recubrimiento equivalente basado en disolvente. Este fue un resultado inesperado, ya que se esperaría que la presencia de emulsionante hidrófilo y pigmento, y agentes dispersantes en el sistema a base de agua actuara aumentando el índice de pulido.

15 Con el fin de ensayar la integridad mecánica de las pinturas cuando se someten al ciclo húmedo-seco, el ejemplo 1 de preparación de recubrimiento (a base de agua) y el ejemplo comparativo de preparación de recubrimiento (a base de disolvente) se aplicaron a paneles de acero que habían sido imprimados con imprimador anticorrosivo (Intertuf 203, International Paint). Después de secar, estos paneles se sumergieron completamente en agua de mar (25°C) durante 7 días, luego se sometieron a ciclos entre inmersión parcial en agua de mar a 35°C (24 horas) y exposición (sin sumergirse) a -5°C (24 horas). Ninguno de los recubrimientos exhibió pérdida de integridad de la película (no se desarrollaron grietas ni se produjeron desprendimientos) durante el periodo de ciclos (8 ciclos), lo que sugiere que las propiedades de la película de la pintura a base de agua son similares a aquellas del recubrimiento equivalente a base de disolvente. Este fue un resultado inesperado, ya que se esperaría que la presencia de emulsionante y agentes dispersante de pigmento en el sistema a base de agua actuara comprometiendo las propiedades de la película debido a la mayor hidrofiliidad, conduciendo a mayor penetración de agua durante la parte de inmersión del ciclo, provocando un mayor estrés interno de la película.

25

Ejemplo comparativo

5 Con el fin de comparar las propiedades de las composiciones antiincrustantes descritas en el documento JP 2007023243 con las composiciones antiincrustantes preparadas de acuerdo con el primer aspecto de la invención, preparamos los Ejemplos P1 y P3 exactamente como se describe en los párrafos [0076] y [0078] del documento JP 2007023243. En ambos casos, se preparó una emulsión agua en aceite, pero se halló inestable en el almacenamiento durante la noche a temperatura ambiente. Por tanto, no fue posible proceder con la formulación de pintura y la prueba.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para elaborar una composición de recubrimiento antiincrustante que comprende las siguientes etapas.
 - a) preparación de un polímero aglutinante en un disolvente orgánico;
 - 5 b) emulsificación del polímero aglutinante y el disolvente orgánico en agua para producir una emulsión aceite en agua;
 - c) extracción de parte del disolvente orgánico de la emulsión; y
 - d) formulación de la emulsión en una composición de recubrimiento antiincrustante basada en agua.
- 10 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el polímero aglutinante es un copolímero acrílico autopulimentante.
3. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que el copolímero acrílico autopulimentante es un copolímero de acrilato de metal.
4. El procedimiento según la reivindicación 3, en el que el copolímero acrílico autopulimentante es un copolímero de acrilato de zinc o un copolímero de acrilato de cobre.
- 15 5. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que el copolímero acrílico autopulimentante es un éster sulfato o sulfonato, neutralizado por una amina o un grupo amonio cuaternario.
6. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que un emulsionante y/o tensioactivo se añade antes o durante la etapa b) de emulsificación.
- 20 7. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que parte del disolvente orgánico se extrae de la emulsión a través de la destilación bajo vacío parcial.
8. El procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en el que la composición de recubrimiento antiincrustante basada en agua comprende componentes biocidas.
9. Una composición de recubrimiento antiincrustante que comprende una emulsión aceite en agua, en donde la fase oleosa de la emulsión aceite en agua es un polímero aglutinante en un disolvente orgánico, en donde la composición de recubrimiento antiincrustante se obtiene por el procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1-8.
- 25 10. La composición de recubrimiento antiincrustante según la reivindicación 9, que tiene un VOC debajo de 250 g/l.
11. Uso de la composición de recubrimiento antiincrustante según la reivindicación 9 o 10 para recubrir un sustrato.

Diagrama 1. Procedimiento de emulsificación (se ha de observar que el despumante y el agua en el recipiente A, y el disolvente orgánico en la composición final, son componentes opcionales)

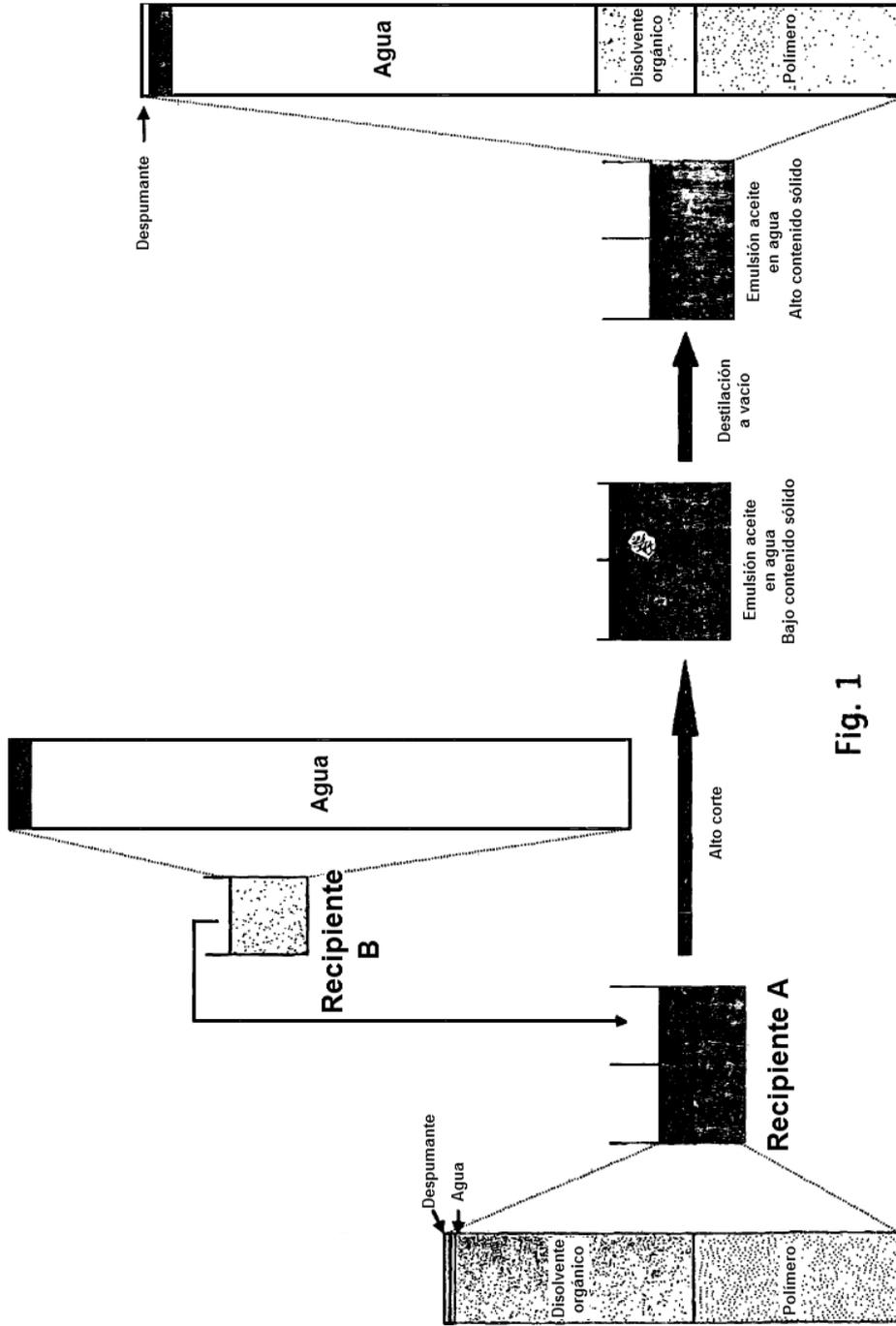


Fig. 1