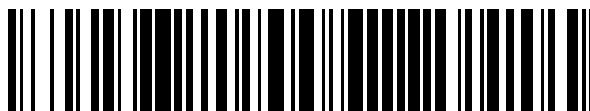


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 585 877**

51 Int. Cl.:

C09D 5/16 (2006.01)

A01N 43/40 (2006.01)

A01N 55/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.02.2011** **E 11745044 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.05.2016** **EP 2536281**

54 Título: **Síntesis de un copolímero de acrilato de zinc**

30 Prioridad:

19.02.2010 US 660053

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

10.10.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KAPPOCK, PAUL, S. y
TAKAHASHI, KAZUNOBU

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

Observaciones :

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

ES 2 585 877 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

Síntesis de un copolímero de acrilato de zinc

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a una composición que contiene polímero con funcionalidad éster de metal y piritiona de cobre, a un procedimiento para producir tal composición y a pintura que contiene tal composición.

Antecedentes de la invención

- 10 Los barcos, redes de pesca u otras estructuras o equipos submarinos tienden a ser atacados por organismos acuáticos tales como percebes, mejillones y algas, y similares. Los organismos pueden crecer y multiplicarse y causar finalmente problemas significativos. Por ejemplo, en el caso del casco de un barco, el crecimiento de organismos marinos sobre el casco puede aumentar la resistencia friccional entre el casco y el agua, aumentando por tanto el consumo de combustible y reduciendo la velocidad del barco.

- 15 Una estrategia para los problemas es revestir las superficies de las estructuras con un revestimiento antiensuciamiento en el que está presente un polímero que contiene metal. Estos polímeros tienen normalmente grupos hidrolizables unidos al esqueleto del polímero. Con el tiempo, el polímero en la capa más externa del revestimiento se hidroliza y se convierte en un residuo erosionable por el agua. Este residuo es eliminado posteriormente por el agua para proporcionar una superficie lisa, exenta de suciedad. Tal acción se denomina habitualmente efecto de "autopulimento".

- 20 Durante muchos años han estado en uso comercial copolímeros de autopulimento que contienen metales. Desde la prohibición del compuesto de autopulimento acrilato de tributilestaño por la IMO, los acrilatos de cobre y cinc se han convertido en polímeros habituales usados en los revestimientos antiensuciamiento de autopulimento.

Se han descrito en la bibliografía acrilatos metálicos y procedimientos para su preparación.

- 25 Ilustrativamente, la patente de EE.UU. Nº 4.774.080 describe un polímero de autopulimento de acrilato metálico obtenido haciendo reaccionar un copolímero con un ácido orgánico monovalente y un óxido, cloruro o hidróxido metálico. Alternativamente, el ácido orgánico y la sal metálica pueden ser reemplazados por un carboxilato metálico. El copolímero usado en la reacción puede obtenerse a partir de la copolimerización de un monómero de ácido orgánico insaturado y otros monómeros insaturados polimerizables. La patente '080 también describe que puede prepararse primero un éster metálico insaturado antes de copolimerizar con otros monómeros polimerizables insaturados para proporcionar un polímero de acrilato metálico. Esta referencia se incorpora en la presente memoria en su totalidad.

- 30 La patente de EE.UU. Nº 6.177.530, cuya descripción se incorpora en la presente memoria en su totalidad, describe un copolímero hidrolizable que contiene metal obtenido a partir de la copolimerización de un monómero polimerizable que contiene metal que tiene dos grupos insaturados y un monómero polimerizable que contiene metal. También puede estar presente otro monómero polimerizable.

- 35 La patente europea EP 2 204 423 describe una composición de revestimiento antiensuciamiento que comprende por ejemplo cobre y/o un compuesto de cobre inorgánico y óxido de cinc. El documento US 2007/0207178 se refiere a una composición que comprende una mezcla de compuestos de piritiona y compuestos de pirrol, un bajo contenido de cobre o la composición está incluso exenta de cobre, y el documento US 2007/0117895 describe una composición para estabilizar una pintura o composición base de pintura que contiene una resina de acrilato hidrolizable, una sal metálica de piritiona, óxido cuproso y un agente estabilizante primario.

- 40 Los polímeros de autopulimento se usan en solitario o en combinación con otros biocidas para potenciar adicionalmente su rendimiento antiensuciamiento. Cuando los polímeros se usan junto con otros biocidas, la práctica actual es preparar los polímeros y los biocidas primarios y suplementarios por separado y añadirlos después individualmente a composiciones de pintura antiensuciamiento.

- 45 Hay una necesidad en la comunidad de las pinturas antiensuciamiento de un procedimiento rentable que pueda producir una mezcla de polímero de autopulimento que contiene metal y un biocida intensificador simultáneamente. La presente invención proporciona una respuesta a esa necesidad.

Compendio de la invención

- 50 En un aspecto, la presente invención proporciona una composición que contiene un polímero con funcionalidad éster de cinc y partículas de piritiona de cobre donde las partículas tienen una relación de aspecto media dentro de un intervalo de aproximadamente 8 a aproximadamente 15. El polímero con funcionalidad éster de cinc y la piritiona de cobre se obtienen haciendo reaccionar un polímero con funcionalidad ácido con piritiona de cinc y un compuesto de

cobre seleccionado del grupo que consiste en sales de cobre, carboxilatos de cobre, hidróxido de cobre, cobre elemental y combinaciones de los mismos.

En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición de revestimiento antiensuciamiento que comprende un polímero con funcionalidad éster de cinc y partículas de piritiona de cobre donde las partículas tienen una relación de aspecto media que oscila de aproximadamente 8 a aproximadamente 15. El polímero con funcionalidad éster de cinc y la piritiona de cobre se obtienen haciendo reaccionar un polímero con funcionalidad ácido con piritiona de cinc y un compuesto de cobre seleccionado del grupo que consiste en sales de cobre, carboxilatos de cobre, hidróxido de cobre, cobre elemental y combinaciones de los mismos. La composición antiensuciamiento puede contener además una resina soluble en agua o ligeramente soluble en agua.

En aún otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar una composición que contiene un polímero con funcionalidad éster de cinc y partículas de piritiona de cobre donde las partículas tienen una relación de aspecto media que oscila de aproximadamente 8 a aproximadamente 15. El procedimiento incluye la etapa de: hacer reaccionar un polímero con funcionalidad ácido con piritiona de cinc y un compuesto de cobre seleccionado del grupo que consiste en sales de cobre, carboxilatos de cobre, hidróxido de cobre, cobre elemental y combinaciones de los mismos en un disolvente.

Breve descripción de las figuras

Las FIGURAS 1 y 2 son imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) de piritiona de cobre, muestras 507C y 508D, preparadas de acuerdo con el procedimiento de la presente invención.

La FIGURA 3 es una imagen SEM de piritiona de cobre disponible en el mercado, muestra 513.

La FIGURA 4 es una foto de las muestras A, C y D tomada 1 hora después de prepararse las muestras.

La FIGURA 5 es una foto de las muestras A, C y D tomada 1 día después de prepararse las muestras.

La FIGURA 6 es una foto que muestra los resultados de ensayo de los paneles.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Los solicitantes encontraron, sorprendentemente, que pueden producirse simultáneamente polímeros de autopulimento que contienen cinc y piritiona de cobre a partir de la reacción de un polímero con funcionalidad ácido, piritiona de cinc y un compuesto de cobre seleccionado del grupo que consiste en sales de cobre, carboxilatos de cobre, hidróxido de cobre, cobre elemental y combinaciones de los mismos. En comparación con procedimientos que implican la producción independiente de polímeros de autopulimento, que contienen cinc, y un co-biocida añadido por separado, el procedimiento de la presente invención es eficaz y rentable. Además, la piritiona de cobre producida por el procedimiento de la presente invención está en la forma de partículas finas incluso cuando se emplea pasta húmeda de piritiona de cinc sin moler como material de partida para la reacción. Esta característica proporciona ahorros de coste evitando la necesidad de secar y triturar o moler la piritiona de cobre que se requeriría por el contrario de acuerdo con los procedimientos convencionales para producir piritiona de cobre de grado para pintura.

Los solicitantes encontraron también, sorprendentemente, que las partículas de piritiona de cobre producidas por el procedimiento de la presente invención caen dentro de un intervalo único de relaciones de aspecto medias que es diferente del intervalo de relaciones que es obtenible moliendo piritiona de cobre. Las partículas de piritiona de cobre dentro del intervalo único de relaciones de aspecto medias son menos propensas a aglomerarse y/o sedimentarse fuera de las composiciones que las contienen, en comparación con la piritiona de cobre molida disponible en el mercado.

La composición producida por el procedimiento de la presente invención puede incorporarse en una composición de revestimiento antiensuciamiento. Esta composición de revestimiento antiensuciamiento exhibe mejores efectos en comparación con un revestimiento antiensuciamiento que contiene la combinación de polímeros de autopulimento disponibles en el mercado y piritiona de cobre molida.

Por consiguiente, en una realización, la invención proporciona una composición que contiene un polímero con funcionalidad éster de cinc y partículas de piritiona de cobre donde las partículas tienen una relación de aspecto media que oscila de aproximadamente 8 a aproximadamente 15. Los polímeros funcionales de ésteres de cinc no están limitados particularmente, y pueden ser acrilato de cinc, poliésteres de cinc, alquidos de cinc, o combinaciones de los mismos. Los polímeros funcionales de ésteres de cinc preferidos son acrilatos de cinc. Los polímeros funcionales de ésteres de cinc según la presente invención tienen efecto de autopulimento. Se describen polímeros funcionales de ésteres de cinc adecuados, por ejemplo, en la patente de EE.UU. Nº 4.774.080.

Preferiblemente, la piritiona de cobre contenida en la composición de la presente invención son partículas finas que tienen un D50 de aproximadamente 3 a 5 micrómetros. Como se emplea en el presente documento, el D50 es el diámetro donde el 50% en peso de las partículas de piritiona de cobre tienen diámetros iguales a o menores que el número D50, mientras que justo por debajo de 50% del peso de la piritiona de cobre está presente en partículas que

tienen un diámetro mayor que el número D50. El diámetro de las partículas se determina preferiblemente por dispersión de luz láser usando un analizador de distribución de tamaños de partícula Horiba LA-910.

Ventajosamente, las partículas de piritiona de cobre según la presente invención tienen una relación de aspecto media que oscila de aproximadamente 8 a aproximadamente 15, preferiblemente de aproximadamente 9 a aproximadamente 12. En una realización, al menos 5% de las partículas tienen una relación de aspecto media igual a o mayor que 20. Como se emplea en el presente documento, relación de aspecto significa la relación de la dimensión de la partícula más larga a la más corta. La piritiona de cobre según la presente invención tiene un menor grado de aglomeración, o sedimentación que el de la piritiona de cobre molida disponible en el mercado. Sin pretender estar ligado por ninguna teoría, se tiene la hipótesis de que las partículas de piritiona de cobre son impregnadas por el polímero mientras se forman durante el procedimiento de la presente invención, minimizando así el riesgo de aglomeración y/o agregación de las partículas debido a las fuerzas de van der Waal.

En otra realización, la presente invención proporciona un procedimiento para producir una composición que contiene un polímero con funcionalidad éster de cinc y partículas de piritiona de cobre en donde las partículas tienen una relación de aspecto media de aproximadamente 8 a aproximadamente 15. El procedimiento incluye la etapa de hacer reaccionar un polímero con funcionalidad ácido con piritiona de cinc y un compuesto de cobre seleccionado del grupo que consiste en sales de cobre, carboxilatos de cobre, hidróxido de cobre, cobre elemental y combinaciones de los mismos en un disolvente.

Los polímeros colgantes ácidos adecuados para la presente invención no están limitados particularmente. En una realización preferida, son copolímeros de acrilato funcionales ácidos que tienen un peso molecular medio numérico (Mn) por debajo de 10.000, preferiblemente entre 2.000 y 6.000. Los copolímeros de acrilato pueden prepararse por cualquier procedimiento conocido por un experto en el campo. Por regla general, estos copolímeros son obtenibles polimerizando monómeros de ácidos orgánicos insaturados con otros monómeros insaturados. El monómero de ácido orgánico insaturado incluye aquellos compuestos que tienen al menos un grupo carboxilo, por ejemplo, ácido acrílico o ácido metacrílico, para proporcionar la funcionalidad ácido. Los ejemplos de otros monómeros insaturados adecuados incluyen, pero no se limitan a, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-metoxietilo, acrilato de 2-etoxietilo, acrilato de etoxietoxietilo, acrilato de 2-fenoxietilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de terc-butilo, acrilonitrilo, acrilato de isobutilo, acrilato de terc-butilo y combinaciones de los mismos.

Otros monómeros no acrilato que pueden copolimerizarse también incluyen, pero no se limitan a, acetato de vinilo, propionato de vinilo, estireno, fumarato de butilo, fumarato de octilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno, tetrafluoroetileno, etileno, propileno, butadieno, cloropreno, isopreno, acrilamida, maleato de butilo, maleato de octilo, anhídrido maleico, butirato de vinilo, éter vinilmetílico, alcohol vinílico, vinilpiridina, viniltolueno y combinaciones de los mismos.

Los monómeros se eligen típicamente para proporcionar un polímero amorfo con la flexibilidad, dureza, hidrofiliidad y Tg requeridas apropiadas para las condiciones donde se usará la pintura antiensuciamiento. La tasa de pulimento es controlada por la cantidad de monómero de ácido acrílico o ácido metacrílico copolimerizado. Cuanto más monómero de ácido, más funcionalidad de éster metálico potencial tendrá el polímero de acrilato metálico. Cuanto más funcionalidad de éster metálico, más alta será la hidrólisis y, por lo tanto, la tasa de pulimento, siendo todo lo demás igual. Un polímero con funcionalidad éster metálico con un valor ácido dentro de un intervalo de aproximadamente 60 a aproximadamente 140 es típico de los copolímeros de autopulimento usados en las pinturas antiensuciamiento.

La forma de la piritiona de cinc usada en la reacción no está limitada particularmente. Puede estar en la forma de una pasta húmeda sin moler. Los procedimientos para producir piritiona de cinc son conocidos por los expertos en la técnica, y se han descrito por ejemplo en la patente de EE.UU. N° 4.396.766.

Las sales de cobre ilustrativas usadas en la reacción incluyen, pero no se limitan a, carbonato de cobre, nitrato de cobre, sulfato de cobre, cloruro de cobre y combinaciones de las mismas.

Cuando el compuesto de cobre usado es una sal de cobre, hidróxido de cobre o cobre elemental, pueden añadirse opcionalmente ácidos orgánicos a la mezcla de reacción para controlar el grado de reticulación. Más ácidos orgánicos usados significa que más grupos éster metálicos estarán colgantes en vez de reticulados, lo que a su vez requiere más piritiona de cinc y el compuesto de cobre para la reacción.

El ácido orgánico ilustrativo incluye, pero no se limita a, ácido acético, ácido cloroacético, ácido propiónico, ácido octílico, ácido versático, ácido etilhexanoico, ácido benzoico, ácido nafténico, ácido palmético, ácido esteárico, ácido oleico, o cualquier ácido graso, ácidos de rosina tales como ácidos abiéticos, y combinaciones de los mismos. El ácido orgánico preferido es ácido acético, ácido nafténico y combinaciones de los mismos.

- 5 Alternativamente, puede usarse un carboxilato de cobre en lugar de la combinación de sal de cobre, hidróxido de cobre o cobre elemental más el ácido orgánico. Los ejemplos representativos y no limitantes de carboxilato de cobre incluyen acetato de cobre, naftenato de cobre, quinolinolato de cobre, estearato de cobre, benzoato de cobre, etilhexanoato de cobre, rosinato de cobre, y combinaciones de los mismos. En una realización preferida, el carboxilato de cobre usado se selecciona de acetato de cobre, naftenato de cobre y combinaciones de los mismos.
- 10 Por regla general, la reacción se lleva a cabo en presencia de un disolvente. Preferiblemente, el disolvente contiene al menos un componente miscible con el agua para que el agua de la reacción y/o de la pasta húmeda de piritiona de cinc sea miscible con la disolución del polímero. En algunas realizaciones, el disolvente contiene un componente miscible con el agua y un componente inmiscible con el agua. Ventajosamente, aproximadamente 25% a aproximadamente 50% del disolvente será miscible con el agua, dependiendo del ácido orgánico usado para formar el éster metálico colgante. El componente miscible con el agua ilustrativo incluye, pero no se limita a, metoxipropanol, metoxibutanol, metoxi-metiletoxipropanol, butoxietanol, etoxietanol y propanol. El componente inmiscible con el agua ilustrativo incluye, pero no se limita a, xileno, tolueno, etilbenceno, naftas, metilisobutilcetona y cumeno. También pueden usarse disolventes parcialmente miscibles con el agua tales como metiletilcetona o butanol. Un disolvente ilustrativo adecuado para el uso en el procedimiento de la presente invención es una combinación de metoxipropanol y xileno.
- 15 20

La reacción puede realizarse a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas y a presión atmosférica normal. En la reacción, no es siempre necesario usar cantidades estequiométricas de reaccionantes para obtener el producto deseado. En algunas realizaciones, es adecuado usar, en términos de relación equivalente molar, piritiona de cinc:monómero con funcionalidad ácido en el polímero con funcionalidad ácido:compuesto de cobre=1:1,8-3,0:0,8-1,5, preferiblemente 1:2,0-2,5:1,0-1,2, más preferiblemente 1:2:1. Si se usa un ácido orgánico en la reacción, la relación equivalente molar de piritiona de cinc:la suma de ácido orgánico mas monómero con funcionalidad ácido en el polímero con funcionalidad ácido:compuesto de cobre es 1:1,8-3,0:0,8-1,5, preferiblemente 1:2,0-2,5:1,0-1,2, más preferiblemente 1:2:1.

25

En aún otra realización, la presente invención proporciona una composición de revestimiento antiensuciamiento que contiene polímero con funcionalidad éster de cinc y partículas de piritiona de cobre donde las partículas tienen una relación de aspecto media que oscila de aproximadamente 8 a aproximadamente 15. El polímero con funcionalidad éster de cinc y la piritiona de cobre se obtienen haciendo reaccionar un polímero con funcionalidad ácido con piritiona de cinc y un compuesto de cobre seleccionado de sales de cobre, carboxilatos de cobre, hidróxido de cobre y combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el polímero con funcionalidad éster de cinc y la piritiona de cobre combinados están presentes en una cantidad de aproximadamente 5 a aproximadamente 30, más preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 25, en base al peso total de la composición de revestimiento.

30 35

La composición de revestimiento antiensuciamiento de la presente invención puede contener adicionalmente una o más resinas solubles en agua o resinas ligeramente solubles en agua tales como rosina, poli(éter vinílico), chitosán o combinaciones de los mismos. La cantidad de formulación de estas resinas está preferiblemente dentro del intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 20%, más preferiblemente de aproximadamente 4 a aproximadamente 15%, en base al peso total de la composición de revestimiento.

40

La composición de revestimiento antiensuciamiento también puede incluir algunos otros aditivos. Por ejemplo, toxinas para impedir el ensuciamiento duro tal como cobre metal, óxido cuproso, tiocianato de cobre, óxido de cinc, borato de cinc, metaborato de bario, trifenilboropiridina, trifenilboroctidecilamina, tralopirilo, clorfenapir, tolilfluánida, o diclofluánida; y toxinas para controlar el ensuciamiento blando tales como piritiona de cinc, piritiona de cobre, 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona, 2-metiltio-4-terc-butilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina, zineb, ziram, policarbamato, maneb, clorotalonilo, y cualquier mezcla de los mismos.

45

Los revestimientos antiensuciamiento según la presente invención pueden prepararse, por ejemplo, añadiendo resinas y/o otras toxinas a una composición que contiene polímero con funcionalidad éster de cinc y partículas de piritiona de cobre, donde las partículas tienen una relación de aspecto media que oscila de aproximadamente 8 a aproximadamente 15, y mezclándolas por cualquier medio convencional.

50

El revestimiento antiensuciamiento forma una película seca cuando es revestido sobre la superficie del sustrato por una técnica convencional y el disolvente del mismo se evapora a presión atmosférica o temperatura elevada.

La presente invención se describe adicionalmente en detalle por medio de los siguientes Ejemplos. Todas las partes y porcentajes son en peso y todas las temperaturas son grados Celsius a menos que se indique explícitamente otra cosa.

55

Parte experimental

Ejemplo 1 Preparación de una composición que contiene polímero de autopulimento y piritiona de cobre

A. Preparación del copolímero con funcionalidad ácido

5 A una matraz de reacción de un litro equipado con un embudo de adición, un condensador de reflujo, un agitador y un termómetro, se añadieron 89,0 gramos de metoxipropanol, 100,0 gramos de xileno, y 16,0 gramos de acrilato de etilo. La mezcla de reacción se llevó hasta 95+-5°C mientras se agitaba a baja velocidad en un manto de nitrógeno.

10 Los siguientes monómeros e iniciadores se premezclaron profusamente en un matraz independiente: 40,0 gramos de metacrilato de metilo, 244,0 gramos de acrilato de etilo, 40,0 gramos de acrilato de 2-metoxietilo, 60,0 gramos de ácido metacrílico, 10,0 gramos de 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo), 28,0 gramos de 2,2-azobis(2-metilbutanonitrilo), 4,0 gramos de dímero de metilestireno y 40,0 gramos de metoxipropanol. La mezcla monómero/iniciador se transfirió al embudo de adición montado en el matraz de reacción; y se añadió a una velocidad constante al matraz de reacción durante un periodo de 6 horas a 95+-5 °C mientras se agitaba continuamente.

15 Después, el embudo de adición se cargó con metoxipropanol (40,0 gramos) y carbonato de t-butilperoxi-2-etilhexilo (2,0 gramos) premezclados. Esta mezcla perseguidora se añadió al matraz de reacción durante el curso de media hora a 95+-5 °C. La mezcla de reacción se agitó durante 1 hora y media adicional a 95+-5 °C. Se añadió metoxipropanol (32,0 gramos) y la mezcla de reacción se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente mientras se agitaba constantemente.

20 Se usó cromatografía de permeación sobre gel para medir el peso molecular del polímero. El peso molecular medio numérico (Mn) se midió en aproximadamente 3.000, y el peso molecular medio ponderal (Mw) se midió en aproximadamente 7.000. Se calculó que el valor ácido era aproximadamente 90.

B. Preparación de una composición que contiene polímero de acrilato de cinc y piritiona de cobre

25 A un recipiente de mezcla de 0,24 litros (media pinta) se añadieron 93,0 gramos de la disolución del polímero acrílico con funcionalidad ácido preparada anteriormente. El recipiente de mezcla se puso un dispersador de tipo cowles de alta velocidad con una cuchilla 1'. El mezclador se ajustó a 1.000 rpm. Al recipiente de mezcla se añadieron 25,9 gramos de pasta húmeda de piritiona de cinc al 60% de sólidos, 26,3 gramos de metoxipropanol, y 3,0 gramos de ácido acético. La velocidad del mezclador se aumentó a 2.000 rpm. Al recipiente de mezcla, se añadieron 1,45 gramos de hidróxido de cobre (58% de cobre), seguido de 10 minutos de mezcla y prosiguiendo la adición de tres lotes más de hidróxido de cobre (1,45 gramos cada lote). Una vez que la mezcla de reacción se hubo vuelto de un color verde oscuro, se añadieron 2,50 gramos de NH₄OH (29,6%) al recipiente de mezcla y la agitación se continuó durante 30 minutos para proporcionar una composición que contenía polímero de acrilato de cinc y piritiona de cobre.

Ejemplo Comparativo 1 Preparación del polímero de acrilato de cinc usando la tecnología de la patente de EE.UU. N° 4.774.080

35 El polímero de acrilato de cinc usado para comparación con la presente invención se preparó usando la tecnología de la patente de EE.UU. N° 4.774.080. Partiendo del polímero de función ácido descrito en la preparación del ejemplo 1, el acrilato de cinc se preparó añadiendo 14,6 gramos de óxido de cinc a 100,0 gramos del polímero con funcionalidad ácido (53,0% no volátil), 80,0 gramos de metoxipropanol, 3,3 gramos de agua, y 5,05 gramos de ácido nafténico en un matraz de reacción equipado con un condensador de reflujo, entrada de nitrógeno, embudo de adición y sonda de temperatura. La mezcla se llevó a 100+-5 °C. Independientemente, se mezclaron 15,0 gramos de ácido nafténico con 300,0 gramos del polímero con funcionalidad ácido y se vertieron en el embudo de adición. Esta mezcla se añadió gota a gota al matraz de reacción durante el curso de 6 horas bajo un manto de nitrógeno, y se hizo reaccionar durante 2 horas adicionales para dar un copolímero de acrilato de cinc con 46,3% de sólidos.

Ejemplo 2 Análisis de la piritiona de cobre formada a partir del procedimiento de la presente invención

A. Preparación de muestras

45 Se prepararon tres muestras como se muestra a continuación:

Muestras: 507C, piritiona de cobre preparada a partir del Ejemplo 1, etapa B, se usó metoxipropanol como disolvente;

508D, piritiona de cobre preparada a partir del Ejemplo 1, etapa B, se usó metoxipropanol/xileno como disolvente;

513, piritiona de cobre ACM disponible en el mercado en Arch Chemicals, Inc.

B. Imágenes microscópicas

Se muestran imágenes microscópicas de las muestras 507C, 508D y 513 en las FIGURAS 1-3. Todas las imágenes se obtuvieron usando un microscopio electrónico de barrido Hitachi S-300N.

B. Análisis de la relación de aspecto

- 5 Procedimiento: La relación de aspecto se determinó superponiendo una escala micrométrica sobre las imágenes de las partículas y comparando visualmente la anchura y longitud de las partículas con la escala. La longitud dividida por la anchura determina la relación de aspecto. Las imágenes se obtuvieron usando un microscopio electrónico de barrido Hitachi S-300N.
- 10 Resultados: Los resultados mostrados en la Tabla 1 demuestran que la piritiona de cobre particulada preparada a partir del procedimiento de la presente invención tiene una relación de aspecto media mucho más alta en comparación con la de piritiona de cobre disponible en el mercado (12,2 y 9,1 frente a 4,3). Además, para ambas de las muestras de piritiona de cobre la presente invención, hay al menos 5% de las partículas que tienen una relación de aspecto mayor que o igual a 20, mientras que en la piritiona de cobre molida disponible en el mercado, ninguna de las partículas tiene una relación de aspecto mayor que 15.

15 Tabla 1 Relación de aspecto

Relación de aspecto - Longitud / Anchura

507C - Partículas de 4 a 15 micrómetros de largo			508D - Partículas de 4 a 15 micrómetros de largo		
RA	Número	RA x	RA	Número	RA x
		#			#
4	1	4	2	2	4
5	10	50	4	14	56
6	6	36	5	26	130
7	34	238	6	12	72
8	20	160	7	32	224
10	54	540	8	5	40
12	28	336	10	27	270
15	26	390	12	9	108
17	11	187	15	19	285
20	23	460	20	9	180
22	6	132	25	3	75
25	7	175			
30	3	90			
	229	2798		158	1444
Rel. aspecto media	12,2		Rel. aspecto media	9,1	
			Rel. aspecto media	4,3	

C. Datos de aglomeración-sedimentación

- 20 Se mezclaron pesos iguales de las muestras 507C, 508D y 513 descritas en el ejemplo 2 en pesos iguales de xileno para proporcionar las muestras C, D y A. Las muestras se midieron en cuanto a sedimentación después de una hora (FIGURA 4) y después de 24 horas (FIGURA 5). Ambas muestras de las partículas formadas in situ (C y D) sedimentaron menos que la piritiona de cobre del procedimiento convencional (A). La que tenía la relación de aspecto más alta (C) fue la que menos sedimentó.

Ejemplo 3 Composición de revestimiento antiensuciamiento

Se preparó una composición de revestimiento según la presente invención (P) mezclando la composición obtenida a partir del Ejemplo 1 junto con otros materiales detallados en la Tabla 2 usando un mezclador de alta velocidad.

- 5 Se obtuvo una composición de revestimiento de comparación (J) mezclando acrilato de cinc preparado a partir del Ejemplo comparativo 1, piritiona de cobre disponible en el mercado y otros materiales mostrados en la Tabla 2 usando un mezclador de alta velocidad.

TABLA 2

Componente, % en peso	J	P
Acilato de cinc del ejemplo comparativo 1 (52 % NV)	17,9	0
Polvo de piritiona de cobre	2,6	0
Mezcla de acilato de cinc/piritiona de cobre del ejemplo 1 (35% polímero/10% piritiona de cobre)		26,0
Rosina de madera (50% en disolución en xileno)	16,1	16,1
Xileno	9,4	6,4
Fosfato de tritolilo	0,5	0,5
Nyral 330 (talco)	7,0	7,0
Óxido de cinc (Kadox911)	4,0	4,0
Óxido cuproso (Chemet N97)	40,0	40,0
Attapulgita (Attagel 50)	1,0	0
Disparlon A650-20X (cera de poliamida)	1,5	0

- 10 Después, cada una de las composiciones J y F anteriores se aplicó dos veces mediante rodillo durante un total de dos revestimientos antiensuciamiento sobre dos paneles de poliéster reforzado con vidrio (GRP) imprimados previamente con 2 partes de epoxi. El peso total del revestimiento antiensuciamiento seco para cada panel se muestra a continuación:

J-1	J-2	P-1	P-2
35,85	36,36	33,86	35,41

- 15 Los paneles de ensayo anteriores se sujetaron después a una tabla de pino amarillo del sur tratado con una presión de 6,77 kPa x 20,32 kPa x 2,44 m (2'6''8") y se colgaron verticalmente en agua de mar durante 1 año. El ensayo se realizó en Ryvobich Marina en West Palm Beach, Fla. y los resultados se muestran en la FIGURA 6.

Los resultados indican que la composición de revestimiento de la presente invención, que contiene polímero de acrilato de cinc y piritiona de cobre generada in situ, se comporta mejor en términos de eficacia antiensuciamiento que la composición de revestimiento que incluye polímero de acrilato de cinc y piritiona de cobre molida preparada por un procedimiento convencional.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende un polímero con funcionalidad éster de cinc y partículas de piritiona de cobre, que se obtienen haciendo reaccionar un polímero con funcionalidad ácido con piritiona de cinc y un compuesto de cobre seleccionado del grupo que consiste en sales de cobre, carboxilatos de cobre, hidróxido de cobre, cobre elemental y combinaciones de los mismos, en la que dichas partículas tienen una relación de aspecto media dentro de un intervalo de aproximadamente 8 a aproximadamente 15, preferiblemente de aproximadamente 9 a aproximadamente 12.
2. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho polímero con funcionalidad éster de cinc es polímero de acrilato de cinc.
3. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho polímero con funcionalidad ácido es un copolímero de acrilato con funcionalidad ácido.
4. La composición de la reivindicación 3, en la que el copolímero de acrilato con funcionalidad ácido tiene un peso molecular medio numérico por debajo de 10.000, preferiblemente entre 2.000 y 6.000.
5. La composición de la reivindicación 3, en la que el copolímero de acrilato con funcionalidad ácido se deriva de un monómero ácido orgánico insaturado seleccionado del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico y combinaciones de los mismos.
6. La composición de la reivindicación 3, en la que dicha sal de cobre se selecciona del grupo que consiste en carbonato de cobre, nitrato de cobre, sulfato de cobre, cloruro de cobre y combinaciones de los mismos.
7. La composición de la reivindicación 3, en la que dicho compuesto de cobre es hidróxido de cobre.
8. La composición de la reivindicación 6 o la reivindicación 7, que comprende además un ácido orgánico seleccionado del grupo que consiste en ácido acético, ácido cloroacético, ácido propiónico, ácido octílico, ácido versático, ácido etilhexanoico, ácido benzoico, ácido nafténico, ácido palmético, ácido esteárico, ácido oleico, ácidos grasos, ácidos de rosina y combinaciones de los mismos.
9. La composición de la reivindicación 8, en la que dicho ácido orgánico es ácido acético o ácido nafténico.
10. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho carboxilato de cobre se selecciona del grupo que consiste en acetato de cobre, naftenato de cobre, quinolinolato de cobre, estearato de cobre, benzoato de cobre, etilhexanoato de cobre, rosinatos de cobre y combinaciones de los mismos.
11. La composición de la reivindicación 1, en la que dichas partículas de piritiona de cobre tienen un D50 de aproximadamente 3 a aproximadamente 5 micrómetros.
12. Una composición de revestimiento antiensuciamiento que contiene una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-11.
13. La composición de revestimiento antiensuciamiento de la reivindicación 12, que comprende además una resina soluble en agua o ligeramente soluble en agua, en la que dicha resina está presente en una cantidad de aproximadamente 4 a aproximadamente 15% en base al peso total de la composición de revestimiento.
14. La composición de revestimiento antiensuciamiento de la reivindicación 13, en la que la resina se selecciona del grupo que consiste en rosina, poli(éter vinílico), chitosán y combinaciones de los mismos.
15. La composición de revestimiento antiensuciamiento de la reivindicación 12, que comprende además un aditivo seleccionado del grupo que consiste en cobre metal, óxido de cobre, tiocianato de cobre, óxido de cinc, borato de cinc, metaborato de bario, trifenilboropiridina, trifenilboroctodecilamina, tralopirilo, clorfenapir, toliifluanida, diclofluanida, piritiona de cinc, 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona, 2-metiltio-4-terc-butilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina, zineb, ziram, policarbamato, maneb, clorotalonilo y combinaciones de los mismos.
16. Un procedimiento para producir una composición de la reivindicación 1, que comprende la etapa de hacer reaccionar un polímero con funcionalidad ácido con piritiona de cinc y un compuesto de cobre seleccionado de sales de cobre, carboxilatos de cobre, hidróxido de cobre, cobre elemental y combinaciones de los mismos en un disolvente.

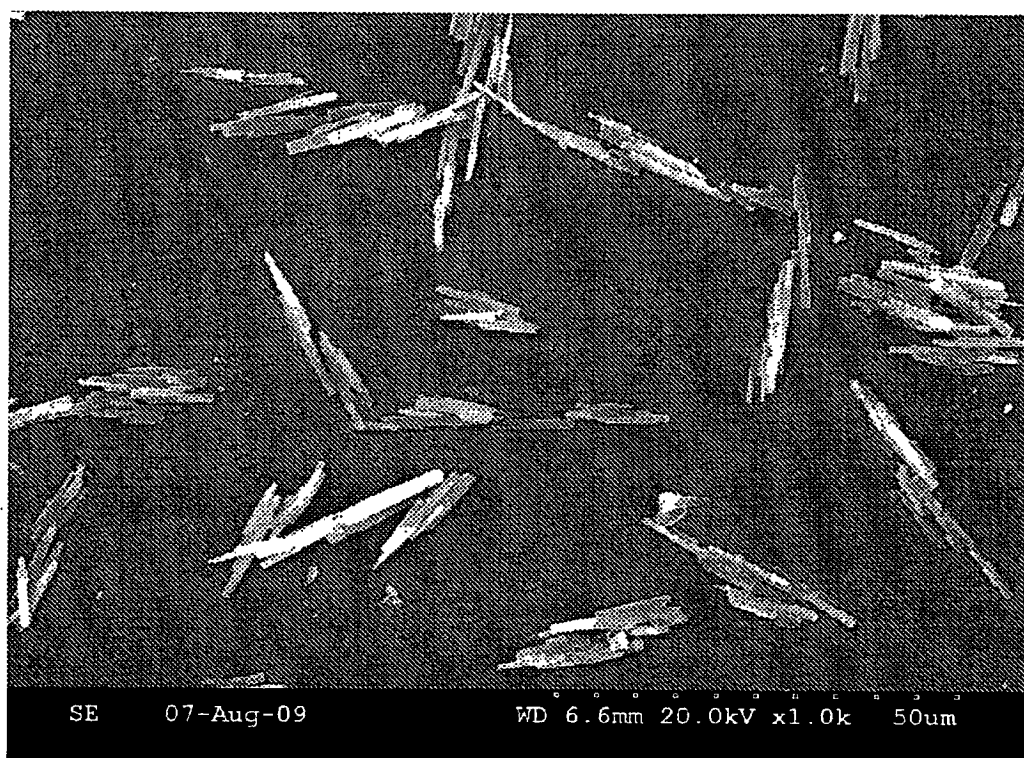


Figura 1



Figura 2

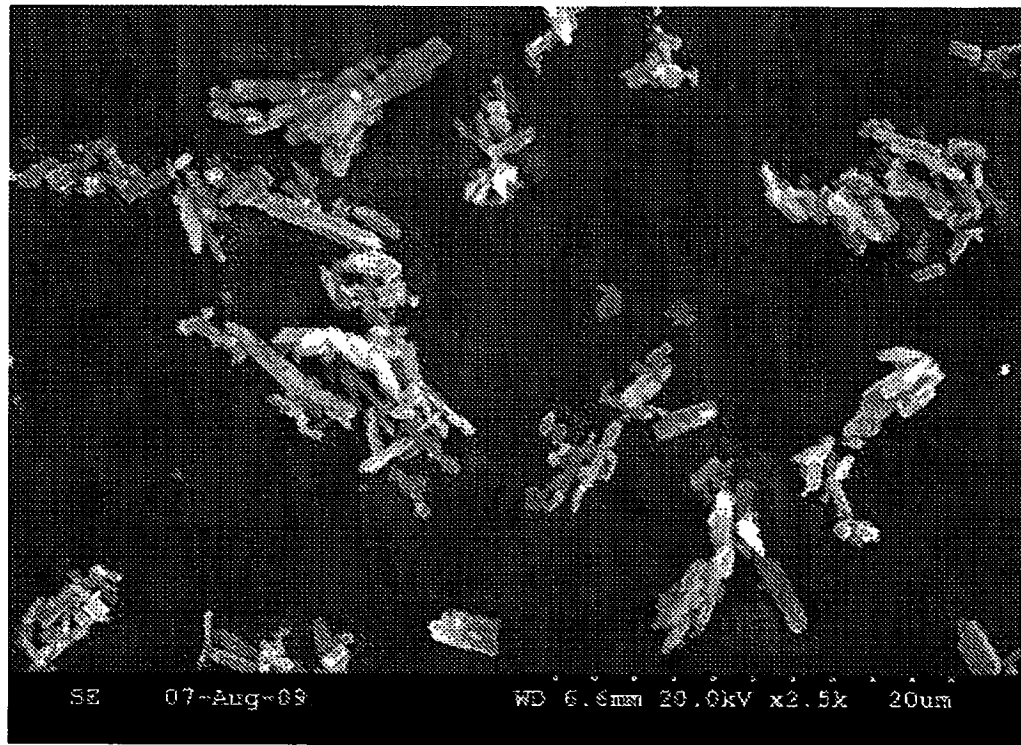


Figura 3

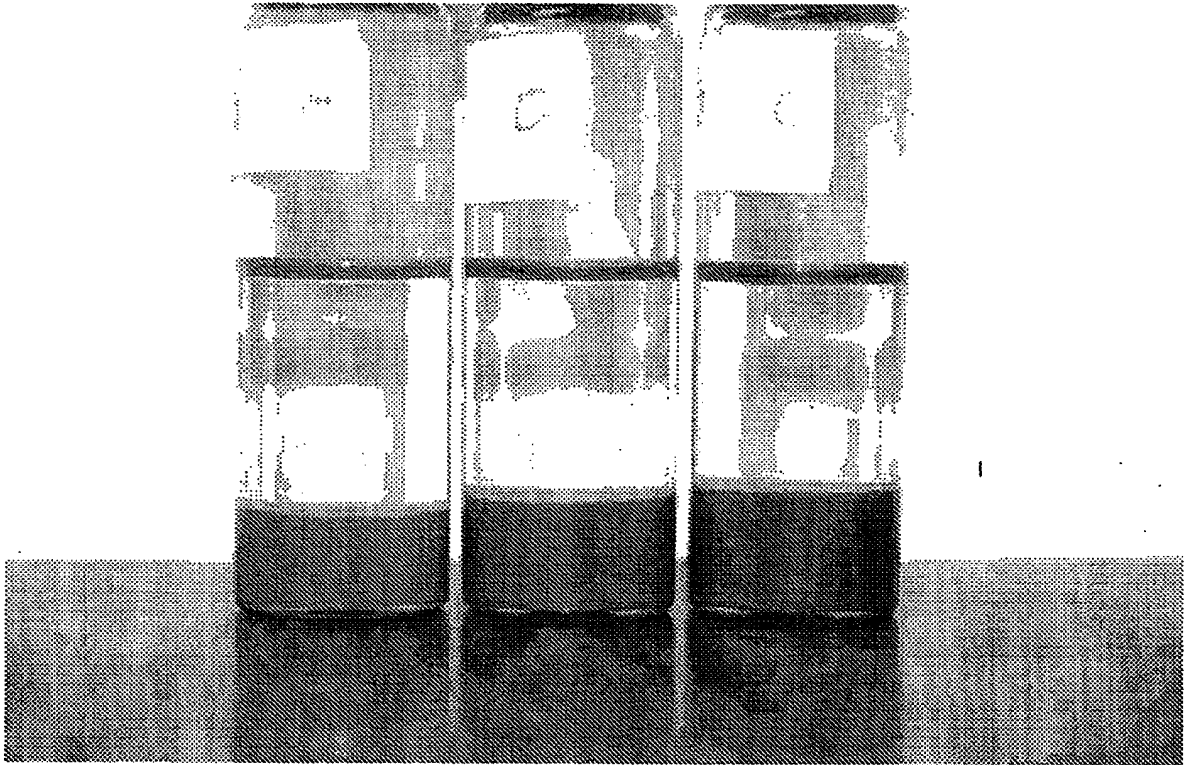


Figura 4

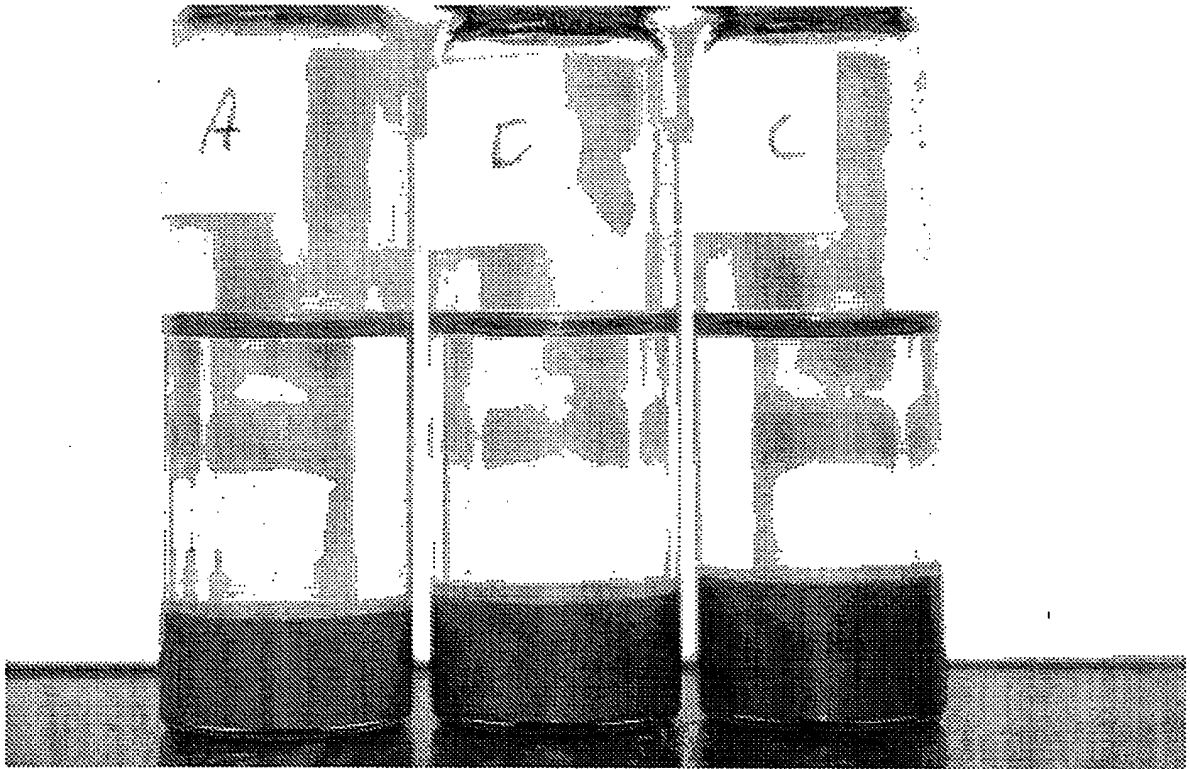


Figura 5

**Acrilato de cinc por la patente de
EE.UU. 4.774.080/piritiona de cobre
comercial/rosina/óxido cuproso**

**Acrilato de cinc/piritiona de cobre de la
presente invención/rosina/óxido cuproso**

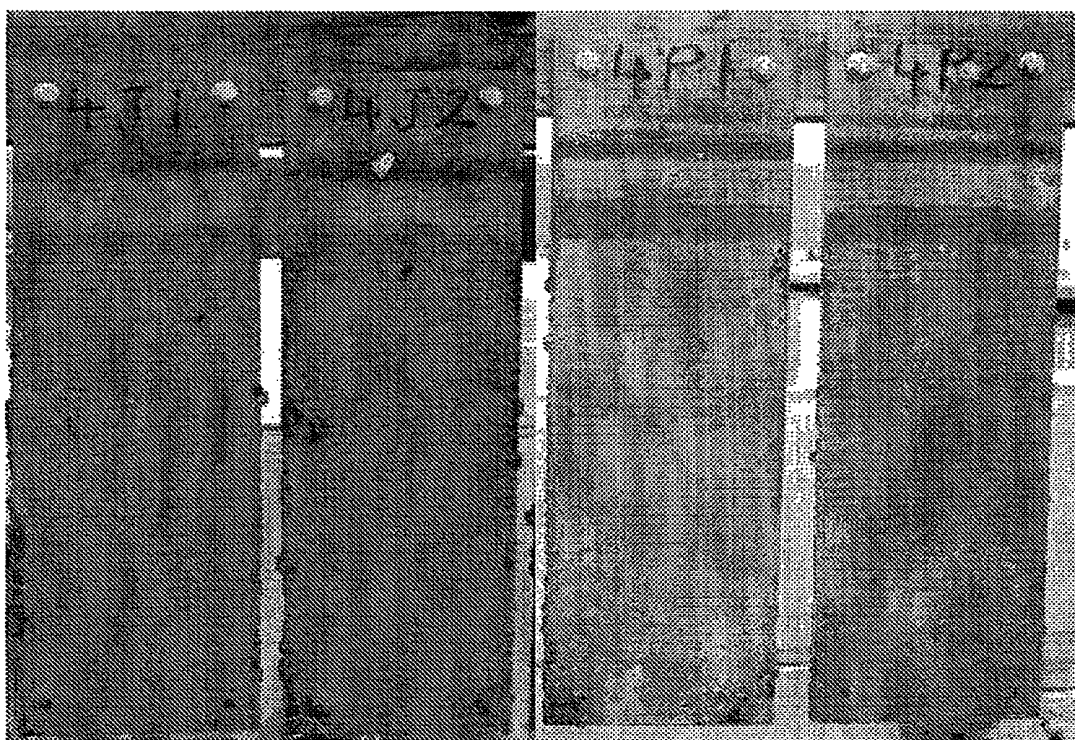


Figura 6