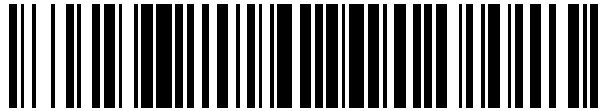


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 231**

51 Int. Cl.:

**A01N 43/80** (2006.01)

**A01N 25/28** (2006.01)

**C09D 5/14** (2006.01)

**A01P 1/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2012 PCT/US2012/070915**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.07.2013 WO13101657**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2012 E 12813665 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.06.2018 EP 2779831**

54 Título: **Microcápsulas**

30 Prioridad:

**27.12.2011 US 201161580433 P**

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

**12.09.2018**

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)  
2040 Dow Center  
Midland, Michigan 48674, US**

72 Inventor/es:

**TOMLINSON, IAN A. y  
WAGNER, NICOLE L.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 681 231 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**

## Microcápsulas

5 A menudo se desea proporcionar una microcápsula en la que un compuesto insoluble en agua se encapsula en una cubierta que contiene una resina amino. Una razón para hacerlo, por ejemplo, es proporcionar el compuesto insoluble en agua en una forma que pueda incorporarse a una composición de revestimiento líquida, de modo que pueda formarse una capa seca de esa composición de revestimiento líquida sobre un sustrato, de modo que cuando el sustrato revestido se sumerge en agua, el compuesto insoluble en agua se libera gradualmente en el agua.

10 La patente de Estados Unidos 6.486.099 describe un método de fabricación de microcápsulas. Ese método implica un material de núcleo, una primera etapa de revestimiento y una segunda etapa de revestimiento. La segunda etapa de revestimiento implica formar un policondensado de un prepolímero de resina de amino. Se ha descubierto que las microcápsulas preparadas por medio de los métodos divulgados en la patente de Estados Unidos 6.486.099 tienen el rasgo indeseable de que, después de que las microcápsulas se almacenan en estado seco, su capacidad para liberar el material del núcleo disminuye o desaparece. Es decir, después del almacenamiento en estado seco, cuando las microcápsulas se exponen posteriormente al agua de mar, la liberación del material del núcleo disminuye o desaparece. El documento WO2006/032019 se refiere a composiciones microencapsuladas de derivados de isotiazolona y otros biocidas o agentes anti-incrustación insolubles en agua, en particular 4,5-dicloro-2-n-octil-3 (2H)-isotiazolona (DCOIT), útiles en revestimientos y pinturas marinas anti-incrustación.

Se desea proporcionar microcápsulas que mantengan una cantidad útil de su capacidad para liberar material de núcleo, incluso después de que se hayan almacenado en estado seco.

20 Lo siguiente es una declaración de la invención.

La presente invención, en sus diversos aspectos, es tal como se establece en las reivindicaciones adjuntas.

25 El primer aspecto de la presente invención es una composición que comprende microcápsulas, en la que dichas microcápsulas comprenden un núcleo y una cubierta exterior, en la que dicho núcleo comprende un biocida insoluble en agua que es 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona (DCOIT), y en la que dicha cubierta externa comprende una o más resinas amino que es un producto de reacción de reaccionantes que comprende (a) una o más poliaminas monoméricas, (b) uno o más aldehídos y (c) uno o más compuestos (c) seleccionados entre el grupo que consiste en diaminas aditivas, dioles aditivos, aminoalcoholes aditivos y mezclas de los mismos.

El segundo aspecto de la presente invención es un método para preparar la composición del primer aspecto.

Lo siguiente es una descripción detallada de la invención.

30 Como se usa en el presente documento, los siguientes términos tienen las definiciones designadas, a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

35 El tamaño de una partícula esférica se caracteriza por su diámetro. Para una partícula que no es esférica, el "diámetro" en este documento es el diámetro de una esfera con el mismo volumen que la partícula. En el presente documento se dice que el material de cubierta "rodea" a una partícula núcleo si, cuando se considera el objeto formado por la combinación del material de cubierta y el material de núcleo, dicho objeto cumple los siguientes criterios: el objeto contiene algún volumen que está formado por la composición de la partícula de núcleo, y al menos el 50 % o más del área superficial de la microcápsula, basado en el área total de la superficie de la microcápsula, está formado por la composición del material de cubierta.

40 Una microcápsula es una partícula que tiene un núcleo rodeado por una cubierta exterior y que tiene un diámetro de 0,1 micrómetros a 200 micrómetros. La composición de la cubierta externa es diferente de la composición del núcleo. Una o más cubiertas externas pueden estar presentes entre el núcleo y la cubierta externa.

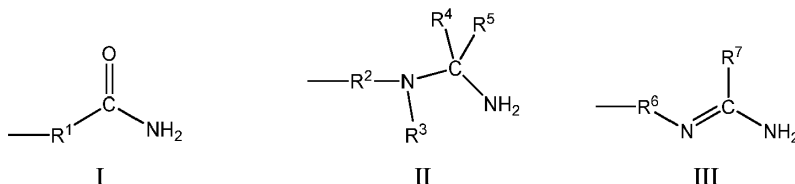
Una colección de partículas se puede caracterizar por  $D_{[4,3]}$ , que es el diámetro medio ponderado expresado en volumen.

45 Un compuesto es insoluble en agua si la cantidad máxima de ese compuesto que se disuelve en 100 g de agua a 25°C es de 1 g o menos. Un compuesto es soluble en agua si la cantidad de ese compuesto que se disuelve en 100 g de agua a 25°C es más de 1 g.

50 Como se usa en el presente documento, una "resina" es un polímero. Un polímero es una molécula relativamente grande formada por los productos de reacción de unidades repetitivas químicas más pequeñas. Los pesos moleculares de los polímeros se pueden medir por medio de métodos convencionales tales como, por ejemplo, cromatografía de exclusión por tamaño (SEC, también llamada cromatografía de permeabilidad de gel o GPC). Los polímeros tienen peso molecular promedio en peso (Mw) de 1.000 o más. Los polímeros pueden ser lineales, ramificados, en forma de estrella, o una mezcla de los mismos. Se considera que los polímeros que están completamente reticulados tienen un peso molecular infinito. Las moléculas que pueden reaccionar entre sí para formar las unidades de repetición de un polímero se conocen en el presente documento como "monómeros".

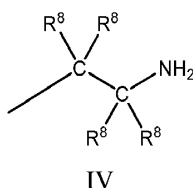
Un grupo amino es  $-NH_2$ . Una diamina es un compuesto que tiene exactamente dos grupos amina. Una poliamina es un compuesto cuya molécula tiene dos o más grupos amina.

- 5 Una resina amino es un polímero que es un producto de reacción de reaccionantes que incluyen uno o más aldehídos y una o más aminas de un tipo conocido en el presente documento como "amina monomérica". Tal como se usa en el presente documento, la amina monomérica es un compuesto que tiene al menos un grupo amina de un tipo conocido en la presente memoria como un "grupo de amina monomérica". Un grupo de amina monomérica es un grupo que tiene estructura I o estructura II o estructura III:



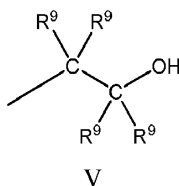
- 10  $R^1$  es un grupo amina sustituido o no sustituido o es un grupo orgánico sustituido o no sustituido. Cada uno de  $R^2$  y  $R^6$  es, independientemente el uno del otro, un grupo orgánico sustituido o no sustituido. Cada uno de  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$ , independientemente entre sí, es hidrógeno o es un grupo orgánico sustituido o no sustituido.  $R^2$  está opcionalmente conectado a  $R^4$  o  $R^5$  para formar un anillo.  $R^6$  está opcionalmente conectado a  $R^7$  para formar un anillo. Los átomos de N y C entre  $R^6$  y  $R^7$  pueden formar parte o la totalidad de una secuencia conjugada o parte de un anillo aromático. Una poliamina monomérica es una poliamina que tiene dos o más grupos de amina monomérica.

- 15 Otro tipo de amina se define en el presente documento como una "amina aditiva". Una amina aditiva tiene uno o más grupos amina del tipo definido aquí como un "grupo de amina aditiva". Un grupo de amina aditiva es un grupo que tiene la estructura IV:



- 20 Cada  $R^8$  es independientemente hidrógeno o un grupo orgánico sustituido o no sustituido. Ningún  $R^8$  es un grupo amino sustituido o no sustituido. Una diamina aditiva es una diamina en la que ambos grupos amina son grupos de amina aditiva.

- 25 Un alcohol es un compuesto orgánico que tiene uno o más grupos hidroxilo. Un diol es un alcohol que tiene exactamente dos grupos hidroxilo. Un tipo de alcohol se define en el presente documento como un "alcohol aditivo". Un alcohol aditivo contiene uno o más grupos hidroxilo del tipo definido en el presente documento como un "grupo de hidroxilo aditivo". Un grupo de hidroxilo aditivo es un grupo que tiene la estructura V:



- 30 Cada  $R^9$  es independientemente hidrógeno o un grupo orgánico sustituido o no sustituido. Ningún  $R^9$  es un grupo amino sustituido o no sustituido. Un diol aditivo es un diol en el que ambos grupos hidroxilo son grupos hidroxilo aditivos.

- 35 Tal como se usa en el presente documento, un aminoalcohol es un compuesto que tiene exactamente un grupo amina y uno o más grupos hidroxilo. Un "aminoalcohol aditivo" es un aminoalcohol que tiene un grupo de amina aditiva y uno o más grupos de hidroxilo aditivo.

- Una "dispersión" es una colección de partículas discretas distribuidas en un medio continuo. Las partículas pueden ser sólidas o líquidas o una mezcla de las mismas. Se dice que una dispersión es una dispersión "en agua" si el medio continuo es un medio acuoso. Un medio continuo es "acuoso" si la composición del medio continuo es 50 % o más de agua, en peso basado en el peso del medio continuo. Un medio continuo es "no acuoso" si la composición del medio continuo es inferior al 50 % en peso de agua basado en el peso del medio continuo.

Un prepolímero de amino es un producto de reacción de reaccionantes que incluye uno o más monómeros de poliamina y formaldehído. Un prepolímero de amina tiene un peso molecular de menos de 1.000.

Un biocida es un compuesto que es capaz de inhibir el crecimiento, o matar, una o más especies de bacterias, algas u organismos marinos de incrustación. Los organismos marinos de incrustación tienden a crecer en superficies que están sumergidas bajo el agua e incluyen organismos de incrustación duros y blandos, como algas, tunicados, hidroides, bivalvos, briozoos, gusanos poliquetos, esponjas y percebes.

- 5 Una composición de revestimiento es una composición que puede aplicarse como una capa sobre la superficie de un sustrato y que puede formar una capa seca (el "revestimiento seco") que se adhiere a la superficie del sustrato.

Una composición de revestimiento marino es una composición de revestimiento que es capaz de formar un revestimiento seco en la superficie de un objeto marino. Después de la formación del revestimiento seco, el revestimiento seco se adhiere a la superficie durante un tiempo útil prolongado, incluso cuando parte o la totalidad de la superficie revestida permanece bajo el agua durante un tiempo significativo (es decir, al menos una hora al día). Los objetos marinos son aquellos que se utilizan en entornos en los que parte o la totalidad del objeto se encuentra bajo el agua durante períodos de tiempo considerables. Ejemplos de objetos marinos incluyen barcos, muelles, pilotes, redes de pesca, intercambiadores de calor, presas y estructuras de tuberías, como pantallas de admisión.

- 15 El agua de mar es agua de mar u océano. En promedio, el agua de los océanos del mundo tiene una salinidad de aproximadamente un 3,5% en peso y una densidad promedio en la superficie del océano de 1,025 g / ml. El agua de mar artificial es una mezcla de agua con sales minerales disueltas que simula el agua de mar.

Una composición de revestimiento marino que es efectiva para inhibir el crecimiento de uno o más organismos marinos de incrustación es una composición de revestimiento marino anti-incrustación (MAF). Un agente marino anti-incrustación es un compuesto que se agrega a una composición de revestimiento marino y que mejora la capacidad de la composición de revestimiento marino para inhibir el crecimiento de uno o más organismos marinos de incrustación.

Una composición líquida está en estado líquido en una atmósfera convencional en un intervalo de temperaturas que incluye de 0°C a 60°C.

- 25 Como se usa en el presente documento, cuando se dice que una relación de dos cantidades es "X:100 o más", significa que la relación es Y:100, donde Y es igual o mayor que X. De forma similar, cuando se dice que una relación de dos cantidades es "Z:100 o menos", significa que la relación es W:100, donde W es igual o menor que Z.

La composición de la presente invención comprende microcápsulas. La composición de la presente invención preferiblemente tiene D [4,3] de 0,1 micrómetros o más; más preferiblemente 2 micrómetros o más. La composición de la presente invención preferiblemente tiene D [4,3] de 100 micrómetros o menos; más preferiblemente 50 micrómetros o menos; más preferiblemente 30 micrómetros o menos.

La cubierta exterior de la microcápsula contiene una o más resinas amino. La resina amino contiene preferiblemente un producto de reacción de reaccionantes que incluye uno o más de urea, melamina y mezclas de los mismos. Las resinas de amina más preferidas contienen un producto de reacción de reactivos que incluyen urea y melamina.

- 35 Para caracterizar una resina de amina que contiene un producto de reacción de reactivos que incluyen urea y melamina, es útil examinar la relación en peso ("relación UM") de urea utilizada en la fabricación de la resina de amina con respecto a melamina utilizada en la fabricación de la resina. En las cubiertas externas preferidas, la relación de UM es de 50:100 o más; más preferiblemente 75:100 o más. En las cubiertas externas preferidas, la relación de UM es 200:100 o menos; más preferiblemente 133:100 o menos.

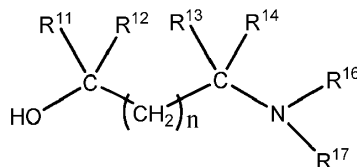
- 40 La resina de amina es un producto de reacción de reaccionantes que incluye uno o más aldehídos. Se prefiere formaldehído.

La resina de amina es un producto de reacción de reaccionantes que incluye uno o más compuestos difuncionales (denominados en el presente documento "compuesto (c)") seleccionados de diaminas aditivas, dioles aditivos, aminoalcoholes aditivos y mezclas de los mismos. Las diaminas aditivas preferidas tienen al menos un grupo de amina aditiva que tiene una estructura IV en la que cada R<sup>8</sup> es alquilo o hidrógeno. Las diaminas aditivas más preferidas tienen al menos un grupo de amina aditiva que tiene una estructura IV en la que cada R<sup>8</sup> es metilo o hidrógeno. Las diaminas aditivas más preferidas tienen al menos un grupo de amina aditiva que tiene una estructura IV en la que cada R<sup>8</sup> es hidrógeno. Se prefieren las diaminas aditivas en las que los dos grupos de amina aditiva son idénticos entre sí. Las diaminas aditivas preferidas son alquil diaminas y diaminas en las que dos grupos de amina están unidos a un esqueleto que está formado por dos o más grupos alquilo unidos entre sí a través de un puente que tiene estructura -NH-. Las diaminas aditivas preferidas son etilendiamina y dietilentriamina.

Los dioles aditivos preferidos tienen al menos un grupo hidroxilo aditivo que tiene una estructura V en la que el átomo de carbono unido al grupo OH mostrado en la estructura V no es parte de ningún anillo aromático. Los dioles aditivos más preferidos no tienen anillo aromático. Los dioles aditivos más preferidos tienen al menos un grupo hidroxilo aditivo que tiene una estructura V en la que cada R<sup>9</sup> es alquilo o hidrógeno. Los dioles aditivos más preferidos tienen al menos un grupo hidroxilo aditivo que tiene una estructura V en la que cada R<sup>9</sup> es metilo o

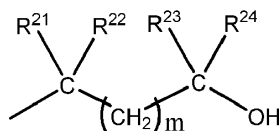
hidrógeno. Los dioles aditivos más preferidos tienen al menos un grupo hidroxilo aditivo que tiene una estructura V en la que cada  $R^9$  es hidrógeno. Se prefieren los dioles aditivos en los que los dos grupos hidroxilo aditivos son idénticos entre sí. Los dioles aditivos preferidos son dioles de alquilo y éter. Los dioles aditivos preferidos son etilenglicol; 1,4-butanodiol; y dietilenglicol.

- 5 Los aminoalcoholes aditivos preferidos son alcanolaminas, que tienen estructura VI:



VI

- 10  $R^{11}$  y  $R^{12}$  son cada uno de forma independiente hidrógeno o alquilo;  $R^{13}$  y  $R^{14}$  son cada uno de forma independiente hidrógeno, alquilo o alquilo sustituido con hidroxilo;  $n$  es de 0 a 10; y  $R^{16}$  y  $R^{17}$  son cada uno de forma independiente hidrógeno o alquilo sustituido con hidroxilo. Preferiblemente,  $R^{11}$  es hidrógeno o metilo. Preferiblemente,  $R^{12}$  es hidrógeno o metilo. Preferiblemente,  $R^{13}$  es hidrógeno, metilo o  $-CH_2OH$ . Preferiblemente,  $R^{14}$  es hidrógeno, metilo, etilo,  $-CH_2OH$ , o  $-CHR^{15}CH_2OH$ , donde  $R^{15}$  es hidrógeno o metilo. Preferiblemente,  $R^{16}$  y  $R^{17}$  son cada uno de forma independiente hidrógeno o una estructura VII:



VII

- 15  $R^{23}$  y  $R^{24}$  son cada uno de forma independiente hidrógeno o alquilo;  $R^{21}$  y  $R^{22}$  cada uno de forma independiente hidrógeno, alquilo o alquilo sustituido con hidroxilo; y  $m$  es 0 a 10.

- 20 Los aminoalcoholes aditivos preferidos son alcanos que están sustituidos con uno, dos o tres grupos hidroxilo, exactamente un grupo amina, y ningún otro sustituyente que contenga cualquier átomo distinto de carbono e hidrógeno. Los aminoalcoholes aditivos más preferidos son alcanos que están sustituidos con uno o dos grupos hidroxilo, exactamente un grupo amina, y ningún otro sustituyente que contenga cualquier átomo distinto de carbono e hidrógeno. Los aminoalcoholes aditivos más preferidos son alcanos que están sustituidos exactamente con un grupo hidroxilo, exactamente un grupo amina, y ningún otro sustituyente que contenga cualquier átomo distinto de carbono e hidrógeno. Los aminoalcoholes preferidos son trietanolamina, dietanolamina, etanolamina, 1-amino-2-propanol, 2-amino-1-butanol, 2-amino-2-metil-1-propanol y mezclas de los mismos. Los aminoalcoholes más preferidos son dietanolamina, etanolamina, 1-amino-2-propanol, 2-amino-1-butanol, 2-amino-2-metil-1-propanol y mezclas de los mismos.

Los compuestos preferidos (c) son etilendiamina, dietilentriamina, etilenglicol, 1,4-butanodiol, dietilenglicol, etanolamina, 1-amino-2-propanol, 2-amino-1-butanol, 2-amino-2-metil-1-propanol, y mezclas de los mismos. Se prefiere más etilendiamina, dietilentriamina, etilenglicol, 1,4-butanodiol, dietilenglicol y mezclas de los mismos.

Los compuestos preferidos (c) son diaminas aditivas y dioles aditivos.

- 30 Preferiblemente, la relación del peso de compuesto (c) con respecto al peso de la resina de amina es de 2:100 o mayor; más preferiblemente de 4,5:100 o más. Preferiblemente, la relación del peso del compuesto (c) con respecto al peso de la resina de amina es de 30:100 o inferior; más preferiblemente de 18:100 o menos.

- 35 Entre las realizaciones en las que parte o la totalidad de la resina de amina se prepara usando urea, es preferible que la relación del peso del compuesto (c) con respecto al peso de urea que se usa para formar la resina de amina sea de 10:100 o mayor; más preferiblemente de 20:100 o mayor. Entre tales realizaciones, se prefiere que la relación del peso del compuesto (c) con respecto al peso de urea que se usa para formar la resina amino sea de 100:100 o menor; más preferiblemente de 75:100 o menor.

- 40 En realizaciones preferidas, la relación de la suma de los pesos de todas las resinas de amina con respecto al peso del núcleo es de 8:100 o más; más preferiblemente de 15:100 o más. En realizaciones preferidas, la relación de la suma de los pesos de todas las resinas de amina con respecto al peso del núcleo es de 60:100 o menor; más preferiblemente de 40:100 o menor; más preferiblemente de 25:100 o menor.

El método de la presente invención implica preparar una dispersión del biocida insoluble en agua, denominada en el presente documento "dispersión (I)". El método de la presente invención también implica preparar una mezcla (denominada en el presente documento "mezcla (III)") que contiene la dispersión (I) y también contiene uno o más

prepolímeros de amina (en el presente documento denominados "prepolímero de amina (II)"). En el método de la presente invención, se realiza una reacción en la mezcla (III) para formar una o más resinas de amina.

5 Un método preferido para preparar la dispersión (I) es el siguiente. Se proporciona un medio acuoso a una temperatura superior al punto de fusión del biocida insoluble en agua. Preferiblemente, el medio acuoso contiene uno o más agentes de coacervación (denominados en el presente documento "CA"). Preferiblemente, CA es soluble en agua. Preferiblemente, CA es catiónico (es decir, cuando se disuelve en agua, CA tiene una carga positiva en un intervalo de valores de pH que cae dentro del intervalo de  $\text{pH} = 4$  a  $\text{pH} = 8$ ). Preferiblemente, CA es una resina de amina, un prepolímero de amina o una mezcla de los mismos. Preferiblemente, CA contiene un producto de reacción de reaccionantes que contienen una o más poliaminas monoméricas, formaldehído y, opcionalmente, una o más diaminas. Más preferiblemente, CA contiene un producto de reacción de reaccionantes que contienen urea, formaldehído y una o más diaminas seleccionadas entre dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilentriamina o guanidina.

10 Preferiblemente, el biocida insoluble en agua se proporciona en forma líquida. Si el punto de fusión del biocida insoluble en agua está por encima de  $25^{\circ}\text{C}$ , el biocida insoluble en agua se calienta preferiblemente por encima de su punto de fusión y luego se usa en forma líquida. Preferiblemente, el biocida insoluble en agua, en forma líquida, se agrega al medio acuoso.

15 Preferiblemente, la relación del peso de biocida insoluble en agua con respecto al peso de agua en la dispersión (I) es de 20:100 o más; más preferiblemente de 35:100 o más. Preferiblemente, la relación del peso del núcleo con respecto a la suma de los pesos de todas las resinas amínicas es de 70:100 o menos; más preferiblemente de 60:100 o menos.

20 Preferiblemente, también se agrega uno o más estabilizadores de emulsión al medio acuoso. Los estabilizadores de emulsión incluyen estabilizadores poliméricos, tensioactivos no iónicos y tensioactivos aniónicos. Los estabilizadores poliméricos son polímeros que actúan para estabilizar las gotas de compuesto insoluble en agua en un medio acuoso; los estabilizadores poliméricos incluyen, por ejemplo, copolímeros de etileno con monómeros polares (tales como, por ejemplo, anhídrido maleico), poli (alcohol vinílico), dispersantes poliméricos y mezclas de los mismos. Los tensioactivos no iónicos incluyen, por ejemplo, tensioactivos de silicona, copolímeros de bloques de óxido de etileno con otros óxidos de alquileo y mezclas de los mismos. Los preferidos son tensioactivos aniónicos. Los tensioactivos aniónicos preferidos son sulfonatos, sulfatos y mezclas de los mismos; más preferidos son sulfatos.

25 Preferiblemente, la relación de peso de estabilizador de la emulsión con respecto al peso del compuesto insoluble en agua es de 0,05:100 o más; más preferiblemente de 0,1 o más. Preferiblemente, la relación de peso de estabilizador de la emulsión con respecto al peso del compuesto insoluble en agua es de 0,4:100 o menor; más preferiblemente 0,2:100 o menor.

30 Entre las realizaciones en las que se usan tanto CA como estabilizador de emulsión, se contempla la formación de gotas esféricas de compuesto insoluble en agua que están revestidas con una mezcla de CA y estabilizador de emulsión. Preferiblemente, estas gotas esféricas tienen un valor de  $D [4,3]$  de 1 micrómetro a 100 micrómetros.

35 Preferiblemente, se preparan dos prepolímeros de amina diferentes (en el presente documento denominados "PPU" y "PPM") y luego se mezclan con la dispersión (I). Preferiblemente, la PPU es un producto de reacción de reaccionantes que contienen urea y formaldehído. La relación preferida de moles de formaldehído con respecto a moles de urea es de 50:100 o superior; más preferiblemente de 80:100 o superior; más preferiblemente de 110:100 o superior. La relación preferida de moles de formaldehído con respecto a moles de urea es 300:100 o inferior; más preferiblemente 220:100 o inferior; más preferiblemente 160:100 o inferior.

40 Preferiblemente, la PPU se prepara mezclando urea, formaldehído y agua. La relación preferida de la suma del peso de urea más el peso de formaldehído con respecto al peso del agua es 30:100 o superior; más preferiblemente 60:100 o más. La relación preferida de la suma del peso de urea más el peso de formaldehído con respecto al peso del agua es de 140:100 o inferior; más preferiblemente de 85:100 o inferior. Preferiblemente, el pH de la mezcla de urea, formaldehído y agua se ajusta por adición de un reactivo básico. Los reactivos básicos preferidos son compuestos que tienen  $\text{pKa}$  del ácido conjugado de 6,0 o superior. Los reactivos básicos preferidos tienen un punto de ebullición a una presión de 1 atmósfera de  $100^{\circ}\text{C}$  o mayor. Los reactivos básicos preferidos son compuestos orgánicos. Preferiblemente, después de la adición del reactivo básico, el pH de la mezcla es de 7 a 9.

45 Preferiblemente, después de la adición del reactivo básico, la mezcla se mantiene a una temperatura de  $30^{\circ}\text{C}$  a  $95^{\circ}\text{C}$  durante 10 minutos a 3 horas. Se contempla que parte o la totalidad de la urea reaccionará con parte o la totalidad del formaldehído; el resultado, incluido el producto de la reacción, la urea restante (si corresponde) y el formaldehído restante (si corresponde) se considera la PPU. La mezcla resultante, que incluye PPU, agua y reactivo básico, se denomina en la presente memoria "mezcla de PPU".

50 Preferiblemente, PPM es un producto de reacción de reaccionantes que contienen melamina y formaldehído. La relación preferida de moles de formaldehído con respecto a moles de melamina es de 80:100 o mayor; más preferiblemente de 150:100 o mayor; más preferiblemente de 220:100 o mayor. La relación preferida de moles de

formaldehído con respecto a moles de melamina es de 450:100 o menor; más preferiblemente de 400:100 o menor; más preferiblemente de 350:100 o menor.

- 5 Preferiblemente, PPM se prepara mezclando melamina, formaldehído y agua. La relación preferida de la suma del peso de la melamina más el peso del formaldehído con respecto al peso del agua es de 10:100 o mayor; más preferiblemente de 25:100 o mayor. La relación preferida de la suma del peso de la melamina más el peso del formaldehído con respecto al peso del agua es de 100:100 o menor; más preferiblemente de 75:100 o menor; más preferiblemente de 50:100 o menor. Preferiblemente, el pH de la mezcla de melamina, formaldehído y agua se ajusta por adición de un reactivo básico. Los reactivos básicos preferidos son los mismos que los preferidos para preparar PPU. Preferiblemente, después de la adición del reactivo básico, el pH de la mezcla es de 7 a 9.
- 10 Preferiblemente, después de la adición del reactivo básico, la mezcla se mantiene a una temperatura de 30°C a 80°C durante 10 minutos a 3 horas. Se contempla que parte o la totalidad de la melamina reaccionará con parte o la totalidad del formaldehído; el resultado, incluido el producto de reacción, la melamina restante (si la hubiera) y el formaldehído restante (si lo hubiera) se considera el PPM. La mezcla resultante, que incluye PPM, agua y reactivo básico, se denomina en la presente memoria "mezcla de PPM".
- 15 Preferiblemente, PPU y PPM se agregan a la dispersión (I). Preferiblemente, la PPU y la PPM se mezclan juntos y luego se agregan a la dispersión (I) o se añaden por separado a la dispersión (I), ya sea de forma simultánea o secuencial o una combinación de las mismas. Después de que PPU y PPM se hayan agregado a la dispersión (I), se agrega preferiblemente un reactivo ácido a la mezcla resultante. Los reactivos ácidos preferidos tienen pKa de 5,0 o inferior. Los reactivos ácidos preferidos son ácido acético, ácido fórmico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido cítrico. Después de la adición del reactivo ácido, el pH de la mezcla es preferiblemente de 4,25 a 5,25.
- 20 Preferiblemente, la mezcla se mantiene luego a 35°C a 70°C durante 30 minutos a 6 horas. Luego, preferiblemente, se agrega reactivo ácido adicional para llevar el pH a 2,5 a 3,3, y luego, la mezcla se mantiene preferiblemente a 35°C a 70°C durante 8 a 36 horas.

- 25 También se contemplan realizaciones en las que, después de que se hayan añadido PPU y PPM a la dispersión (I), se añade reactivo ácido para llevar el pH a 2,5 a 3,3, sin pausa para mantener el pH a 4,25 a 5,25.

- La práctica de la presente invención implica el uso de uno o más compuestos (c). El compuesto (c) puede agregarse al proceso de fabricación de la composición en cualquier punto o puntos del proceso. Preferiblemente, el compuesto (c) se agrega en uno o más de los siguientes puntos: se agrega a la mezcla de PPU antes de agregar la mezcla de PPU a la dispersión (I); agregado a la mezcla de PPM antes de agregar la mezcla de PPM a la dispersión (I); se agrega a una mezcla de la mezcla de PPM y la mezcla de PPU, antes de la adición a la dispersión (I); se agrega a la mezcla de dispersión (I), PPU y PPM. Cuando el compuesto (c) se agrega a la mezcla de dispersión (I), PPU y PPM, se agrega preferiblemente antes de la etapa de adición de reactivo ácido para llevar el pH a 2,5 a 3,3.
- 30

Se contempla que en diversas realizaciones, el compuesto (c) participa parcial o completamente en la reacción que forma la resina de amina. Se contempla que en otras realizaciones, el compuesto (c) no participa en esa reacción.

- 35 La composición de la presente invención se puede usar de cualquier manera. Preferiblemente, la composición está seca. El método preferido de secado es el secado por pulverización. Preferiblemente, la composición seca se mezcla con otros ingredientes para formar una composición de revestimiento líquida no acuosa. Una composición de revestimiento líquida tiene las siguientes características: está en estado líquido en un intervalo de temperaturas que incluye 15°C a 40°C; contiene uno o más aglutinantes de revestimiento; y contiene uno o más pigmentos. Un aglutinante de revestimiento es una sustancia que es capaz de formar una película; es decir, cuando el aglutinante está presente en una composición de revestimiento líquida, cuando esa composición se aplica como una capa sobre un sustrato y luego se seca o se deja secar a temperatura ambiente (que puede ser cualquier temperatura de 0°C a 45°C) para formar un revestimiento seco, el aglutinante es capaz de formar una película continua en ese revestimiento seco. Los aglutinantes preferidos son solubles en el medio líquido continuo de la composición de revestimiento. Los aglutinantes preferidos contienen una o más de colofonia, uno o más polímeros, o una mezcla de los mismos. Las colofonias preferidas incluyen colofonia no modificada y ésteres de colofonia alquilados. Los polímeros preferidos incluyen sales de ácido de resina acrílica; más preferidas son las sales de zinc y cobre de ácidos de resina acrílica. Los ácidos resínicos acrílicos son un grupo de sustancias plásticas termoplásticas o termoestables derivadas del ácido acrílico, ácido metacrílico u otros compuestos relacionados. Un pigmento es un sólido en forma de partículas. Un pigmento es sólido en un intervalo de temperaturas que incluye el intervalo de -10°C a 95°C. Los pigmentos preferidos tienen un diámetro medio expresado en peso de las partículas de 0,2 micrómetros a 10 micrómetros.
- 40
- 45
- 50

- 55 Cuando la composición seca de la presente invención se usa para preparar una composición de revestimiento líquida, la composición de la presente invención se dispersa en el medio continuo de la composición de revestimiento. Preferiblemente, la cantidad de la composición de la presente invención, en peso basado en el peso de la composición de revestimiento líquida, es de 1 % o mayor; más preferiblemente de un 2 % o mayor. Preferiblemente, la cantidad de la composición de la presente invención, en peso basado en el peso de la composición de revestimiento líquida, es de 7 % o menor; más preferiblemente de 5 % o menor.

Las composiciones de revestimiento que contienen la composición de la presente invención son preferiblemente composiciones de revestimiento marino; más preferiblemente son composiciones de revestimiento marino anti-incrustación.

Los siguientes son ejemplos de la presente invención.

5 Las abreviaturas utilizadas en este documento son las siguientes:

<u>Abreviatura</u>	<u>Significado</u>
EDA	etilendiamina
C385	Agente de reticulación Cymel™ 385 de Cytek.
DEG	dietilenglicol
PTSA	p-toluensulfonamida
DETA	dietilentriamina
EG	etilenglicol
D	Día

Se utilizó el procedimiento de síntesis del Ejemplo 1 del documento US 6.486.099 para preparar muestras. Las diferencias entre los procedimientos de síntesis del documento US 6.486.099 y la presente invención se especifican a continuación.

10 Se agitó una solución acuosa a 50°C que contenía 660,03 g de agua, 41,15 g de resina de amina U-Ramin™ P-1500 (solución acuosa al 40 %, disponible de Mitsui Kagaku KK) y 7,95 g de trietanolamina (solución acuosa al 20 %) en un recipiente de reacción de 3 l. El pH de la mezcla se ajustó a 4,75 añadiendo ácido cítrico al 5 %. Se fundieron 352,44 g de conservante Kathon™ 287T (pureza del 99 % en peso, fabricado por The Dow Chemical Company) en un baño de agua a 60°C. El conservante Kathon™ 287T fundido y 47,35 g de dodecilbencenosulfonato sódico  
15 acuoso al 1 % (tensoactivo NEOPELEX™, disponible en Kao K.K.) se añadieron secuencialmente al recipiente de reacción. La mezcla se bombeó a través de una máquina de dispersión IKA™ magic LAB™ a 7600 rpm y 360 ml/min durante 10 minutos. Con agitación, los prepolímeros de amina de UF y MF se añadieron al recipiente de reacción durante un período de tiempo de 10 minutos usando un embudo de adición.

20 El prepolímero de UF se preparó mezclando 17,82 g de urea y 33,46 g de formalina (solución acuosa de formaldehído al 37 % ajustada a pH 8,0 por adición de solución acuosa de trietanolamina al 20 %) y 17,82 g de agua. La solución de prepolímero UF se calentó a 70°C y se mantuvo allí durante 45 minutos.

El prepolímero MF se preparó mezclando 17,39 g de melamina y 34,62 g de formalina (solución acuosa de formaldehído al 37 % ajustada a pH 8,0 mediante la adición de solución acuosa de trietanolamina al 20 %) y 62,09 g de agua. La solución de prepolímero MF se calentó a 50°C y se mantuvo así durante 60 minutos.

25 Después de la adición de los prepolímeros de amina de UF y MF al recipiente de reacción, el pH se ajustó a 4,75 con solución acuosa de ácido cítrico al 10 % y se agitó a 50°C. Después de 2,5 horas, el pH se ajustó a 2,8 con solución acuosa de ácido cítrico al 30 % y se agitó a 50°C de 14 a 24 horas. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se añadieron 24,16 g de cloruro de amonio. Después de 10 minutos, el pH se ajustó a 7,0 usando una  
30 solución de hidróxido sódico al 25 % y se agitó durante 10 minutos. El pH se ajustó de nuevo a 7,0 usando solución de hidróxido de sodio al 25 % y luego se agitó durante 100 minutos adicionales. La suspensión espesa resultante se filtró usando un tamiz de 100 micrómetros y se enjuagó con agua. El material filtrado se volvió a suspender con agua y se filtró al vacío usando papel Whatman 4.0.

35 Después de la filtración al vacío, el material se re-dispersó en agua, para formar una dispersión que tenía un 20 % de material sólido en peso basado en el peso de la dispersión. Esa dispersión se secó por pulverización, utilizando un secador Buchi Mini Spray B-290 (fabricado por Buchi). La temperatura de entrada se ajustó a 150°C, y el porcentaje de la bomba se ajustó para dar una temperatura de salida de 85°C. El aspirador se operó al 100 %, y la presión de atomización fue de 1,38 bar (20 psi).

Las muestras se prepararon usando varios aditivos, como se muestra en las tablas a continuación.



Cuando se usó un aditivo, se utilizó uno de los dos métodos de adición. En el método "norma", el aditivo se añadió después de añadir las resinas de amina UF y MF, después de ajustar el pH a 4,75, y justo antes de ajustar el pH a 2,8, excepto en las muestras específicamente indicadas a continuación. En el método "PP", se preparó una mezcla del aditivo, el prepolímero de UF y el prepolímero de MF; esa mezcla se añadió luego a la dispersión de DCOIT.

- 5 Cuando se usó un aditivo, la cantidad de aditivo se caracterizó por la relación ("A/U" en la tabla a continuación) del peso del aditivo con respecto al peso de la urea utilizada en la fabricación de la resina UF. En la columna A/U de la tabla a continuación, las muestras en las que esa relación fue de 25:100 se denominan "25", y las muestras en las que esa relación fue de 50:100 se denominan "50".

Las muestras curadas se almacenaron a 80°C durante 24 horas antes del ensayo.

- 10 Las muestras que tienen un número de muestra que termina en "C" son ejemplos comparativos.

La cantidad total de DCOIT en cada muestra (presentada a continuación como "Tot AI") se midió de la siguiente manera. Se mezclaron 30 mg de microcápsulas secas con 25 ml de metanol, y la mezcla se sometió a tratamiento por ultrasonidos durante 2 horas. La suspensión espesa resultante se filtró con un filtro de jeringa de nailon de 0,45 micrómetros, y el filtrado se analizó en cuanto al contenido de DCOIT usando cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). El resultado se presenta como porcentaje en peso de DCOIT en función del peso de las microcápsulas secas.

- 15 La cantidad de DCOIT libre en cada muestra (presentada a continuación como "Fr. AI") se midió de la siguiente manera. Se mezclaron 250 mg de microcápsulas secas con 10 ml de hexano. La mezcla resultante se agitó durante 1 hora. La suspensión espesa resultante se filtró con un filtro de jeringa de nylon de 0,45 micrómetros, y el filtrado se analizó para determinar el contenido de DCOIT usando HPLC. El resultado se informa como porcentaje en peso de DCOIT en función del peso de las microcápsulas secas.

El método de HPLC utilizado fue el siguiente. Las muestras se extrajeron en hexano. El extracto se filtró y luego se inyectó en un sistema de HPLC de fase inversa con detección ultravioleta a 254 nanómetros.

- 25 La estabilidad del disolvente de cada muestra (presentada a continuación como "Stab") se midió de la siguiente manera. Se colocó una muestra de 600 mg de microcápsulas secas en una botella y se mezcló con 50 gramos de disolvente. El disolvente era una mezcla de 40 partes en peso de metil isobutil cetona con 60 partes en peso de xileno. La botella se dejó reposar sin perturbaciones a temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) durante al menos una hora para permitir que sedimentara el contenido. Se retiró de la botella una muestra de 20,0 microlitros de líquido y se colocó en un vial junto con 980 ml de acetonitrilo. La muestra se analizó para determinar el contenido de DCOIT mediante HPLC. Después de que la botella se almacenó durante 28 días a temperatura ambiente (entre 18°C y 25°C), se extrajo otra muestra de 20,0 microlitros de líquido de la botella, se colocó en un vial junto con 980 ml de acetonitrilo y se analizó el DCOIT contenido por HPLC. El resultado presentado como "estabilidad del solvente" representa la cantidad de DCOIT en el solvente a los 28 días, en peso como un porcentaje de la cantidad de DCOIT originalmente presente.

- 35 El tamaño de partícula de cada muestra se midió con un instrumento de dispersión de luz Coulter (Beckman Coulter Co.), usando el modelo de Fraunhofer. Antes del análisis, las muestras se dispersaron en una solución en agua de tensioactivo Tergitol™ al 1 % (en peso) (Dow Chemical Co.). Los resultados se presentan como D [4,3] en micrómetros.

- 40 El agua de mar artificial fue agua de mar Ricca™ (ASTM D1141 Substitute Ocean Water sin metales pesados, disponible en Rica Chemicals).

La solución de ensayo contenía agua de mar artificial más 1 % de CuSO<sub>4</sub> en peso basado en el peso de la solución de ensayo y el tensioactivo Dowfax™ 2A1 al 0,68 % (Dow Chemical Co.) en peso basado en el peso de la solución de ensayo. La solución de ensayo se filtró antes de su uso, utilizando papel de filtro de 0,22 micrómetros.

- 45 La liberación de DCOIT de las muestras se midió de la siguiente manera. Se colocaron 30 mg de microcápsulas secas en un recipiente con un volumen de 118 ml (4 onzas). Se añadieron 100 g de solución de ensayo. Las muestras se colocaron en un estante a temperatura ambiente (aproximadamente 22°C). En varios momentos, se retiraron 1.000 ml, se filtró a través de un filtro de 0,2 micrómetros y se analizó para determinar el contenido de DCOIT mediante HPLC. Luego se agregaron 1.000 ml de solución de ensayo al recipiente para mantener el volumen constante.

- 50 La tasa de liberación de agua del mar (SWRR) se calculó de la siguiente manera.

$$SWRR = [(CP41) - (CP7)] / 34$$

donde CP7 es el % acumulado de DCOIT liberado hasta el día 7, y CP41 es el % DCOIT acumulado liberado hasta el día 41. Las unidades de SWRR son % por día.

## ES 2 681 231 T3

El parámetro "SWRR Mantenido" se encuentra mediante comparación SWRR en el día 41 para una muestra dada con antigüedad (S41A) con el SWRR en el día 41 para la misma muestra sin fecha (S41U):

$$\text{SWRR Mantenido} = 100 * \text{S41A} / \text{S41U}$$

Tabla 1: Definiciones de muestras y caracterizaciones

<u>No.</u>	<u>Aditivo</u>	<u>Método</u>	<u>A/U</u>	<u>AI Total</u>	<u>AI Frf.</u>	<u>D [4,3]</u>	<u>Estab.</u>
1C	ninguna	norma	25	80	4	10	4
2	EDA	norma	25	84	1	36	15
3 <sup>(1)</sup>	Repetir EDA	norma	25	81	8	21	10
4	EDA 50 % en peso	norma	50	77	7	14	8
5	DETA	norma	25	79	5	12	6
6 <sup>(2)</sup>	Butanodiol + 385	norma	25	79	12	21	9
7	DEG	norma	25	73	5	10	3
8	EG con PP	PÁGINAS	25	73	8	19	9
9C	Piperazina	norma	25	79	3	11	3
10C	Propilamina	norma	25	78	7	20	11
11C	p-toluensulfonamida	norma	25	75	2	12	3
12C	Etileno urea	norma	25	79	4	10	4
(1) repetir de la muestra 2							
(2) el prepolímero MF fue reemplazado por C385							

5

Tabla 2A:% DCOIT acumulado basado en DCOIT total introducido

<u>No.</u>	<u>Curado</u>	<u>D 7</u>	<u>D 14</u>	<u>D 21</u>	<u>D 41</u>	<u>D 56</u>	<u>D 70</u>	<u>D 84</u>	<u>SWRR</u>
1C	no	14	24		61	75	88	98	1,4
1C	sí	4	4		6	7	8	10	0,06
2	no	15	23	30	48	56	61	67	0,9
2	sí	9	11	15	24	30	34	40	0,4
3	no	19	27	32	46				0,79
3	sí	11	12	12	17				0,18
4	no	18	24	36	53	64			1,0
4	sí	8	10	13	22	28			0,4

ES 2 681 231 T3

<u>No.</u>	<u>Curado</u>	<u>D 7</u>	<u>D 14</u>	<u>D 21</u>	<u>D 41</u>	<u>D 56</u>	<u>D 70</u>	<u>D 84</u>	<u>SWRR</u>
5	no	18	25	40	62	75			1,3
5	sí	5	6	7	11	14			0,18
6	no	19	28	37	55	64	70	78	1,06
6	sí	13	15	17	25	30	34	40	0,35

Tabla 2B:% DCOIT acumulativo basado en DCOIT total introducido

<u>No.</u>	<u>Curado</u>	<u>D 7</u>	<u>D 14</u>	<u>D 21</u>	<u>D 41</u>	<u>D 56</u>	<u>D 70</u>	<u>D 84</u>	<u>SWRR</u>
7	no	12	22	30	52	62	69	78	1,18
7	sí	7	9	11	19	25	30	36	0,35
8	no	17	27	36	56	65	70	77	1,15
8	sí	11	13	16	25	30	35	41	0,41
9C	no	17	25	39					1,57
9C	sí	5	5	6					0,07
10C	no	18	23	34	39	58			0,62
10C	sí	9	9	9	9	10			0
11C	no	16	23	30	55	70			1,15
11C	sí	3	3	3	6	8			0,08
12C	no	15	20	29					1,0
12C	sí	5	5	5					0

Tabla 3: SWRR Mantenido

<u>Muestra No.</u>	<u>SWRR Mantenido</u>
1C	4
2	44
3	23
4	40
5	14
6	33

<u>Muestra No.</u>	<u>SWRR Mantenido</u>
7	30
8	36
9C	5
10C	0
11C	7
12C	0

Las muestras que son ejemplos de la presente invención tuvieron todas resultados aceptables de "SWRR Mantenido" (14 o mayor), mientras que todos los ejemplos comparativos tuvieron resultados inaceptables de "SWRR Mantenido" (7 o menor). Los resultados en la Tabla 1 muestran que los ejemplos de la presente invención tuvieron características aceptables además de la mejora de SWRR Mantenido.

5

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición que comprende microcápsulas,  
en la que dichas microcápsulas comprenden un núcleo y una cubierta externa,  
5 en la que dicho núcleo comprende un biocida insoluble en agua que es 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona,  
y en la que dicha cubierta externa comprende una o más resinas de amina que es un producto de reacción de reaccionantes que comprende  
(a) uno o más monómeros de poliamina,  
(b) uno o más aldehídos, y  
10 (c) uno o más compuestos (c) seleccionados del grupo que consiste en diaminas aditivas, dioles aditivos, aminoalcoholes aditivos y mezclas de los mismos.
2. La composición de la reivindicación 1, en la que dicha poliamina monomérica comprende urea y melamina.
3. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho compuesto (c) está seleccionado entre el grupo que  
15 consiste en alquil dioles, dioles de éter, alquil diaminas, diaminas en las que dos grupos amina están unidos a un esqueleto que está formado por dos o más grupos alquilo unidos a entre sí a través de un puente que tiene una estructura -NH- y mezclas de los mismos.
4. Un método para preparar la composición de la reivindicación 1, que comprende las etapas de  
(i) preparar una dispersión en agua (I) de dicho biocida insoluble en agua,  
(ii) preparar uno o más prepolímeros de amina (II),  
20 (iii) preparar una mezcla (III) que comprende dicha dispersión (I), dicho compuesto (c) y dicho prepolímero de amina (II), y  
(iv) llevar a cabo una reacción en dicha mezcla (III) para formar dicha resina de amina.
5. El método de la reivindicación 4, que comprende además la etapa:  
(v) después de dicha etapa (iv), secar por pulverización dicha dispersión (I).