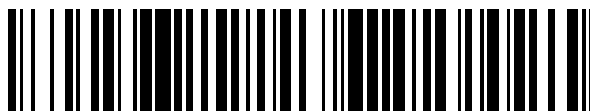


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 755**

51 Int. Cl.:

A01N 43/80 (2006.01)

A01N 25/28 (2006.01)

A01P 15/00 (2006.01)

C09D 5/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.03.2007** **E 07250962 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019** **EP 1834524**

54 Título: **Mezclas de biocidas encapsulados**

30 Prioridad:

16.03.2006 US 782990 P

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

12.07.2019

73 Titular/es:

**ROHM AND HAAS COMPANY (100.0%)
100 Independence Mall West
Philadelphia, PA 19106-2399, US**

72 Inventor/es:

**REYBUCK, SARAH E. y
SCHWARTZ, CURTIS**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 719 755 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

Mezclas de biocidas encapsulados

La presente invención se refiere a mezclas de biocidas encapsulados con biocidas libres. En particular, la presente invención se refiere a mezclas de 4,5-dicloro-2-n-octil-3(2H)-isotiazolona ("DCOIT") encapsulada con biocidas libres. La invención también se refiere a revestimientos antiincrustantes marinos y pinturas que incorporan biocidas libres y DCOIT encapsulada, y que usan los biocidas libres y la DCOIT encapsulada en revestimientos y pinturas antiincrustantes marinos.

Los fabricantes de revestimiento y pintura marinos habitualmente añaden biocidas a la pintura para prevenir o inhibir la infección indeseada de las capas de pintura por microorganismos tales como, por ejemplo, a) organismos de incrustación suave tales como, por ejemplo, hongos, tales como mohos y levaduras, y también por bacterias, algas y cianobacterias y b) organismos de incrustación fuerte tales como, por ejemplo, percebes, gambas, y gusanos de tubo, cuando estas pinturas se aplican sobre una embarcación o estructura submarina tal como un embarcadero.

La eficacia de los biocidas en los revestimientos antiincrustantes marinos depende de la concentración y el flujo de biocida desde la superficie de los revestimientos. Idealmente, los biocidas se liberan a tasas que están por encima de su mínimo nivel eficaz pero no tan altas que el biocida se libera en exceso. En realidad, los biocidas formulados dentro de pinturas antiincrustantes marinas con frecuencia se liberan de las capas a altas tasas iniciales que gradualmente disminuyen a niveles ineficaces con el paso del tiempo. La alta tasa de liberación inicial y el cambio en la tasa con el paso del tiempo pueden ser debidos a cambios en el gradiente de concentración o el efecto plastificante de algunos biocidas orgánicos sobre las capas de pintura. Es deseable un método para controlar las tasas de liberación con el paso del tiempo para maximizar la dosis y la vida útil eficaz del biocida en la capa de pintura.

Hay muchos ejemplos de biocidas microencapsulados usados en las composiciones de pintura. Véase, por ejemplo, la patente americana N.º 6.365.066 que describe el uso de una diversidad de biocidas microencapsulados en combinación con polímeros formadores de capa. Sin embargo, estas composiciones no abordan el problema de asegurar que haya suficiente biocida disponible para proporcionar control inicial de microorganismos.

Un biocida que se ha investigado para su uso en pinturas antiincrustantes marinas y revestimientos es DCOIT. DCOIT tiene la ventaja de baja solubilidad en agua y alta solubilidad en xileno, un disolvente usado con frecuencia en tales pinturas. Desafortunadamente, la baja solubilidad en agua todavía no previene que DCOIT se lixivie de la capa de pintura cuando la pintura se sumerge en agua. Además, se sabe que DCOIT plastifica las capas de pintura, es decir, baja la temperatura de transición vítrea ("Tg") de muchos de los aglutinantes poliméricos usados en la pintura. Tal plastificación con frecuencia da como resultado un incremento en el tiempo de secado de la pintura antiincrustante. Estas propiedades han conducido a que los fabricantes de pintura deseen añadir DCOIT a las pinturas marinas para considerar la encapsulación de la DCOIT para reducir la lixiviación y el efecto sobre la Tg y/o el tiempo de secado. Debido a que el xileno es un disolvente o base común para las pinturas marinas, a menos que las cápsulas de DCOIT sean básicamente impermeables a xileno, la DCOIT puede filtrarse de las cápsulas y reaccionar con los aglutinantes de la pintura. Esto da como resultado incremento de la viscosidad en ciertas formulaciones de pintura o plastificación indeseable de la capa de pintura. Si la microcápsula es demasiado impermeable al agua, la DCOIT se puede lixiviar lejos del aglutinante de la pintura poco después de que se aplique la capa de pintura volviendo la pintura vulnerable al ataque por microorganismos en una fase demasiado temprana en su vida útil. Por consiguiente, hay una necesidad de composiciones de pintura antiincrustante marina mejoradas en las que el equilibrio entre la DCOIT libre y la DCOIT encapsulada es de modo que la cantidad de DCOIT libre disponible es lo suficiente alta para controlar los organismos antiincrustantes pero lo suficiente baja para asegurar que la Tg de la capa de pintura no se reduzca a un nivel en donde se comprometa la integridad de la capa de pintura.

La encapsulación dentro de una cubierta de polímero reticulado se puede usar para controlar la tasa de liberación de biocidas tales como DCOIT en una capa de pintura. Puesto que el biocida no está libre más tiempo, su concentración dentro de la capa de pintura es baja, así se mitigan los problemas con los altos gradientes de concentración inicial y la plastificación. La tasa de liberación será más constante con el paso del tiempo. La tasa de liberación del biocida fuera de las microcápsulas se puede controlar variando la química de la pared de la cubierta de la microcápsula, el tamaño de partícula, el grosor de la pared de la cubierta, el grado de reticulación de la pared de la cubierta, la presencia de disolvente en el núcleo, y otros. Una dificultad con la utilización de la encapsulación es que para proporcionar una capa de pintura con resistencia a largo plazo a organismos incrustantes la tasa de liberación del biocida de las microcápsulas debe ser lenta. Desafortunadamente, esto da como resultado concentraciones iniciales muy bajas de biocida libre. Como resultado, el control inicial de los organismos incrustantes está limitado.

El documento WO 2006/032019 describe la microencapsulación de biocidas y agentes incrustantes. El documento JP-A-2002/053412 describe una preparación antimoho microencapsulada. El documento JP-A-5320002 describe un agente antifúngico microencapsulado. El documento EP 0679333 describe pinturas antiincrustantes marinas al agua que comprenden biocidas de 3-isotiazolona encapsulados en partículas de poliurea.

Hemos descubierto que la mezcla de microcápsulas con biocida libre se puede usar para afinar bien el flujo global de biocida libre en la capa de pintura.

La invención proporciona una composición de revestimiento que comprende:

- 5 a. un biocida microencapsulado que comprende un biocida de isotiazolona como material núcleo encapsulado en un material de la pared, en donde menos del 20 por ciento del biocida encapsulado se libera cuando se pone en contacto con xileno durante un periodo de 90 días a 45 °C y a partir del cual el agua puede lixiviar el biocida a partir del material de la pared;
- b. biocida de isotiazolona libre;
- c. un polímero formador de capa o sólidos aglutinantes; y
- 10 d. uno o más disolventes;

en donde la solubilidad en agua del biocida de isotiazolona es menos del 2 por ciento a temperatura ambiente;

en donde la concentración del biocida de isotiazolona libre es del 0,25 por ciento al 15 por ciento del peso del polímero formador de capa o los sólidos aglutinantes;

- 15 en donde la cantidad de biocida de isotiazolona libre y microencapsulada es un total de 1,5 por ciento a 30 por ciento en peso de la composición; y

en donde el biocida de isotiazolona está encapsulado en:

- i) una microcápsula que tiene una pared que está formada de un acetato de polivinilo hidrolizado y resina fenólica;
- ii) un sistema de cubierta de amino-urea-formaldehído;
- 20 iii) una cápsula de doble pared, en donde dicha cápsula de doble pared comprende: una primera pared de la cápsula interfacial de polímero acrílico y una segunda pared de acetato de polivinilo-urea-resorcinol-glutaraldehído; o una primera pared de la cápsula interfacial de polímero acrílico y una segunda pared de acetato de polivinilo-urea-resorcinol-formaldehído;
- 25 iv) una microcápsula que tiene una pared que está formada de: una cápsula de cubierta de melamina-formaldehído reencapsulada además con acetato de polivinilo-urea-resorcinol-formaldehído; una cápsula de cubierta de melamina-formaldehído reencapsulada con polímero de acetato de polivinilo-urea-resorcinol-glutaraldehído; una cápsula de cubierta de acetato de polivinilo-urea-resorcinol-glutaraldehído reencapsulada con un proceso de melamina-formaldehído; una cubierta hidrófila que comprende gelatina-goma arábiga como una primera cubierta y una segunda cubierta de melamina-formaldehído o un polímero de condensación de urea-resorcinol-formaldehído;
- 30 v) una pared de melamina-formaldehído que tiene un grosor de menos de 0,1 micras, y a continuación encapsulada además en una pared de acetato de polivinilo.

A menos que se especifique lo contrario, todos los porcentajes son tanto por ciento en peso y todos los intervalos son continuos y combinables.

- 35 Una aplicación específica de las mezclas de biocidas encapsulados con biocidas libres es para la encapsulación de DCOIT para su uso en pinturas antiincrustantes marinas. Otras aplicaciones potenciales de las composiciones de revestimiento están en revestimientos arquitectónicos, plásticos, conservación de madera, y otras áreas de conservación de materiales.

- 40 En una realización de esta invención, la cubierta de la microcápsula o el material de la pared se diseña para ser básicamente impermeable a xileno. Con los propósitos de esta invención, el término "básicamente impermeable" quiere decir que cuando se pone en contacto con xileno durante un periodo de 90 días a 45 °C se libera menos del 20 % de un biocida encapsulado. Esto proporciona buena estabilidad "en bote", y reduce la tendencia de la DCOIT de lixiviarse de las cápsulas e interactuar con o plastificar los aglutinantes de la pintura en la capa marina secada. La cubierta de la microcápsula también debería ser permeable al agua. Para conseguir una buena tasa de liberación de la DCOIT microencapsulada, los materiales de la cubierta deberían ser inherentemente hidrófilos de modo que liberen gradualmente DCOIT a la superficie del revestimiento marino en presencia de agua y, más particularmente, agua de mar. En otra realización de la invención, para aumentar la liberación en agua de mar, ciertos disolventes orgánicos miscibles que tienen solubilidad en agua parcial, es decir, solubilidad en agua de 0,1 % a 5 % a 25 °C, se encapsulan con la DCOIT, para aumentar la tasa con la que DCOIT se libera desde la capa en el agua. En algunas realizaciones, se pueden usar disolventes tales como ésteres dibásicos, poliglicoles y acetatos de glicol éter, e isobutirato de isobutilo para formar mezclas de DCOIT miscibles para la encapsulación.
- 50

Aunque la discusión en la presente memoria aborda la encapsulación de DCOIT, los expertos en la técnica reconocerán que otros derivados y análogos de DCOIT y combinaciones de los mismos con otros biocidas se podrían procesar de una manera similar. En particular, otras isotiazolonas hidrófobas que tienen baja solubilidad en agua (por ejemplo, menos del 2 % y más particularmente menos del 1 % en agua a temperatura ambiente) tales como 2-n-octil-3(2H)-isotiazolona ("OIT") y benzisotiazolona ("BIT") y sus alquil derivados se pueden encapsular solas o en combinación con otro u otros biocidas usando las enseñanzas de la presente memoria. Además, otros biocidas hidrófobos, incluyendo agentes antiincrustantes, con solubilidad en agua de menos del 2 %, tales como, por ejemplo, trifenilboronpiridina, Diclofluanida, Clorotalonil, Irgarol, Folpet, TCMBT, y diuron, son aplicables para su uso en la invención.

DCOIT se puede encapsular en un número de materiales de pared para proporcionar estabilidad en-bote a xileno y para proporcionar la liberación prolongada de la DCOIT tras la exposición a agua. En una realización particular de la invención, las microcápsulas son capaces de limitar la liberación de DCOIT encapsulada a menos del 10 % y preferiblemente menos del 5 % en xileno a temperatura ambiente durante 90 días. En otras realizaciones, la impermeabilidad a xileno es tal que menos del 10 % y preferiblemente menos del 5 % de DCOIT se libera a 45 °C durante 90 días. En una realización adicional, menos del 10 % de DCOIT se libera a 45 °C durante un año.

De acuerdo con una realización de la invención una microcápsula que tiene una pared formada de un acetato de polivinilo hidrolizado y resina fenólica se usa con este propósito. Con los propósitos de esta invención, el término "PVA" (del inglés "Polyvinyl Acetate") quiere decir acetato de polivinilo parcialmente o completamente hidrolizado. En el caso de las microcápsulas formadas usando acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado, el carácter hidrófilo de la cubierta de la cápsula se puede ajustar variando la cantidad de PVA parcialmente hidrolizado que se incorpora en la pared. En una realización, el PVA y los componentes de resina fenólica (por ejemplo, urea-resorcinol-formaldehído) se incorporan en la cubierta de la cápsula en la cantidad de 4 a 8 partes en peso de PVA parcialmente hidrolizado y 20 a 30 partes de resina fenólica. El procedimiento de encapsulación para la producción de estas microcápsulas es bien conocido en la técnica y se ilustra en el Ejemplo 1. Como se ilustra en este ejemplo, para prevenir que la DCOIT reaccione con los materiales de la pared, la DCOIT se mezcla con un diluyente de disolvente tal como un disolvente aromático sustituido como SAS 310 de Nisseki Chemical.

Una cubierta de microcápsula de amino-formaldehído (por ejemplo, una de melamina-formaldehído ("MF")) proporciona microcápsulas muy estables impermeables a xileno, pero tiende a ser demasiado impermeable en agua para proporcionar buena eficacia biológica para su uso en las pinturas antiincrustantes convencionales. Se ha encontrado que mediante la optimización del grosor de la cubierta, se puede conseguir un equilibrio de las propiedades deseadas de las microcápsulas. En una realización de la presente invención, el control del grosor de la cubierta de la microcápsula mediante la distribución del tamaño de partícula y las relaciones de cubierta y núcleo contribuye a las características de realización de la difusión o liberación prolongada. En una realización una DCOIT microencapsulada basada en un sistema de cubierta de amino-urea-formaldehído, el grosor de la pared objetivo es de 0,1 a 0,2 micras, o la relación de cubierta y núcleo es de 0,03/1 a 0,05/1 en peso dependiendo del diámetro de cápsula medio y el perfil de distribución del tamaño de cápsula general.

El PVA parcialmente hidrolizado funciona como un dopante en la pared de amino-urea-formaldehído. De acuerdo con una realización de la invención un agente referido en la presente memoria como "dopante" se incorpora en la pared de la microcápsula para aumentar la capacidad del agua de lixiviar la DCOIT de la cápsula. Ejemplos representativos de dopantes incluyen PVA parcialmente y completamente hidrolizados, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, metilcelulosa, hidroxietilmetilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, hidroxibutilmetilcelulosa, etilhidroxietilcelulosa y polietilenglicoles. Aunque la cantidad de dopante usado variará con la naturaleza y el grosor de la pared, en una realización particular los dopantes se incorporan en la pared en una cantidad de 2 a 10 % en peso basado en el peso de los materiales de la pared. Para las cápsulas que tienen paredes gruesas, la cantidad de dopante requerido se espera que sea más que la cantidad eficaz para las cápsulas de pared más fina.

Para aumentar la liberación en agua o extracción de la DCOIT, en una realización de la invención, la DCOIT se mezcla con un disolvente parcialmente miscible en agua. Ejemplos de disolventes parcialmente miscibles en agua incluyen, por ejemplo, ésteres y éteres y, más particularmente, ésteres dibásicos tales como adipato de dimetilo, o una mezcla de adipato de diisobutilo, glutarato de diisobutilo y succinato de diisobutilo, poliglicol P-1200, y acetato de glicol éter EB. En una realización de la invención se usan disolventes orgánicos miscibles que tienen solubilidad en agua parcial en el intervalo de aproximadamente 0,5 a 5 % en agua. El intervalo superior sobre la solubilidad en agua no es un límite absoluto pero refleja que si el disolvente es más soluble en agua, se puede mover dentro de la fase continua y no permanecer con la DCOIT para aumentar su capacidad de ser lixiviable en agua. Es deseable usar disolventes hidrófilos de alta ebullición, por ejemplo, que tienen puntos de ebullición por encima de 175 °C. Si el punto de ebullición de este disolvente es demasiado bajo, es difícil de retener el disolvente en la microcápsula durante la operación de secado de la cápsula. En una realización particular el disolvente parcialmente miscible en agua de mayor ebullición se incorpora en el núcleo en una cantidad de 5 a 50 % y en otras realizaciones en una cantidad de 10 a 25 % en peso basado en el peso de la DCOIT.

En algunas realizaciones de la invención, se usa una cápsula de doble pared. En particular se puede usar un proceso de encapsulación doble con una primera pared de la cápsula interfacial de polímero acrílico y una segunda pared de PVA-urea-resorcinol-glutaraldehído ("PVA-URG") como se ilustra a más detalle en el Ejemplo 3. El sistema

acrílico-PVA-URG doble es ventajoso debido a que proporciona un producto libre de formaldehído. La encapsulación basada en PVA-URG o acrílico solo generalmente da como resultado cápsulas bastantes permeables que son difíciles de recuperar como polvo. Sin embargo, combinar los dos sistemas para formar cubiertas de cápsula híbridas ha dado como resultado polvos de cápsula de flujo libre.

5 Otra realización de la presente invención, los usos de un proceso de encapsulación doble con una primera pared de la cápsula interfacial de polímero acrílico y polímero de PVA-urea-resorcinol-formaldehído ("PVA-URF") se ilustra en el Ejemplo 4. Otros sistemas de pared de microcápsula que se pueden usar en otras realizaciones de la presente invención, incluyen una cápsula de cubierta de melamina-formaldehído ("MF") reencapsulada además con PVA-URF (Ejemplo 6); una cápsula de cubierta de MF reencapsulada con polímero de PVA-URG (Ejemplo 7); una cápsula de
10 cubierta de PVA-URF reencapsulada con un proceso de MF; una cubierta hidrófila que comprende gelatina-goma arábica como una primera cubierta y una segunda cubierta de MF o un polímero de condensación de URF (Ejemplos 8 y 9).

Respecto a los sistemas de pared doble, el MF proporciona mejoramiento significativo en la estabilidad en xileno mientras que la pared de PVA-URF o PVA-URG proporciona hidrofiliicidad adicional en la cubierta para facilitar la
15 difusión de la DCOIT en un ambiente acuoso. El sistema de pared doble proporciona resistencia de la cubierta para minimizar el daño de la cápsula durante la formulación de la pintura y la aplicación en aerosol de la pintura. Las principales características de la cubierta para la DCOIT microencapsulada se consiguen ajustando el grosor de los materiales de las dos paredes para proporcionar un equilibrio de la estabilidad en xileno y la difusión de DCOIT en agua de mar.

20 En otra realización de la invención, la DCOIT se encapsula primero en una pared fina de MF (por ejemplo, menos de 0,1 micras), y a continuación se encapsula además en una pared de PVA como se describió anteriormente. En este caso el uso del diluyente del disolvente como el SAS 310 no puede ser necesario para la encapsulación usando el sistema de PVA-URF puesto que la pared de MF previene que la DCOIT reaccione con los componentes de la pared. Por tanto, este proceso de encapsulación doble permite que la DCOIT se encapsule sin el efecto diluyente del
25 disolvente y, por lo tanto, proporcione un producto eficaz más costoso. Por supuesto, el disolvente parcialmente miscible en agua se puede continuar usando con la DCOIT para mejorar la capacidad de ser lixiviable en agua.

En una realización de la presente invención, las microcápsulas multicubierta que comprenden una primera pared interfacial con la reacción de un poliisocianato aromático, una segunda cubierta de gelatina-goma arábica y una
30 tercera pared de la cápsula exterior de MF (Ejemplo 10). El sistema de 3 paredes de isocianato/gelatina-goma arábica/MF es justo otro método de control de la permeabilidad de la pared de la cápsula en un ambiente acuoso. La interfase isocianato-gelatina reduce la difusión prematura de la DCOIT en las pinturas basadas en xileno. La reacción interfacial de poliisocianato junto con el PVA-URF proporciona otro método de microencapsulación de DCOIT. La piel interfacial de poliuretano o poliurea formada por la reacción del isocianato con el PVA o una poliamina proporciona una barrera adicional para mejorar la estabilidad de la cápsula en las pinturas de MAF
35 basadas en xileno.

De acuerdo con una realización de la invención, las microcápsulas deberían ser pequeñas para usarse en aplicaciones en aerosol y para proporcionar mejor distribución del ingrediente activo en la capa de pintura. En una realización, el intervalo de tamaño de la cápsula es de 5 micras a 40 micras, y más generalmente 5 micras a 20 micras. La distribución del biocida mejora con las cápsulas más pequeñas tales como menos de 10 micras.

40 En una realización, las microcápsulas se secan antes de incorporarlas en la formulación de pintura. Cualquier proceso convencional para el secado de las microcápsulas incluyendo el secado por pulverización se puede usar con este propósito. Sin embargo, para algunas pinturas es posible incorporar las microcápsulas en la pintura sin secado. Esto es particularmente cierto con pinturas al agua.

De acuerdo con una realización de esta invención, el biocida encapsulado se combina con un polímero formador de
45 capa o aglutinante tal como los polímeros formadores de capa y aglutinantes que se han propuesto para su uso en pinturas marinas, revestimientos de gel, y pinturas similares (por ejemplo, resina natural o sintética o aglutinantes de colofonia) para proporcionar composiciones de revestimiento. En una realización de la invención, se pueden preparar composiciones de pintura antiincrustante marina. Tales pinturas se pueden preparar incorporando el biocida libre y las microcápsulas descritas en la presente memoria en la pintura en una cantidad que es suficiente
50 para impartir las propiedades antiincrustantes deseadas. Tales cantidades pueden ser determinadas fácilmente de manera empírica por los expertos en la técnica. Ejemplos de pinturas marinas publicadas en la bibliografía que son útiles en la presente memoria pueden contener de 5 a 50 % en peso, o en otros casos de 10 a 25 % en peso, xileno u otra base disolvente, de 20 a 30 % en peso de resinato de zinc para plastificar el aglutinante de resina, de 10 a 20 % en peso de aglutinante de resina, opcionalmente de 0 a 50 %, o en otros casos 30 a 40 % en peso, pigmento de
55 óxido cuproso, y 4 a 6 % en peso de modificador de la viscosidad tixotrópica. Otro tipo de pintura marina puede contener de 15 % a 20 % de sólidos de polímero (aglutinante), opcionalmente hasta 5 % de colofonia, un total de 10 % a 15 % de biocida, de 30 % a 40 % de pigmento, de 1 % a 3 % de aditivos, y de 30 % a 40 % de disolventes, generalmente xileno. Otro tipo más de pintura marina puede contener de 15 % a 20 % de sólidos de polímero, opcionalmente hasta 5 % de colofonia, de 35 % a 50 % de óxido de cobre (II), hasta 5 % de biocida total, de 10 % a
60 15 % de pigmento, de 1 % a 3 % de aditivos, y de 20 % a 30 % de disolvente. En general, los ingredientes se

mezclan a fondo como sigue: 200 ml de la composición de pintura se introducen en un recipiente metálico hermético de 0,5 l de capacidad junto con 100 ml (volumen aparente) de perlas vítreas con un diámetro de 2 a 3 mm. A continuación, se agita el recipiente durante 45 minutos sobre un vibrador mecánico. La composición de pintura final se separa de las perlas vítreas por filtración. Los biocidas de DCOIT libre y microencapsulada se incorporan en la pintura en una cantidad para proporcionar las propiedades antiincrustantes marinas que se desean (por ejemplo, un total de 1,5 % a 30 % en peso). La cantidad requerida estará en función de la tasa a la que la DCOIT libre se lixivia de la capa de revestimiento secada y la tasa a la que la DCOIT encapsulada se lixivia de las microcápsulas. En una realización, las cápsulas se añaden en una cantidad para proporcionar 2 % de DCOIT en la capa seca. En una realización, la DCOIT libre se añade en una cantidad de 0,25 % a 15 % del peso del polímero formador de capa o sólidos aglutinantes. En otra realización, la DCOIT libre se añade en una cantidad de 5 % a 15 %. En otra realización más, la DCOIT libre se añade en una cantidad de 8 % a 12 %, preferiblemente 10 %.

La DCOIT libre se puede añadir a las composiciones de la invención en cualquier forma conveniente. Esto incluye añadirla como una solución en donde la DCOIT se disuelve en un disolvente compatible con las composiciones. En una realización, la DCOIT se añade como un material sólido. Tal material sólido puede estar, por ejemplo, en forma de un polvo, copos, o una fusión. Una forma conveniente es añadir el material como ingrediente activo de grado técnico tal como, por ejemplo, el microbicida Kathon™ 287T de Rohm and Haas Company.

Otras aplicaciones para la combinación de DCOIT libre y microencapsulada pueden incluir el uso como biocida en pinturas basadas en látex o al aceite y revestimientos, adhesivos, sellantes, calafateos, materiales de masilla y parche, materiales de construcción, materiales de techado tales como tejas de madera, plásticos, compuestos de polímero, procesamiento de papel, revestimientos de papel, conservación de madera, torres de agua de enfriamiento, fluidos para trabajo de metal, y como conservante general. Un experto en la técnica modificará las composiciones para la aplicación particular.

De acuerdo con otra realización de la invención, se puede usar una combinación de DCOIT libre que se combina con dos o más microcápsulas para proporcionar una composición en la que la liberación del biocida se da a diferentes tasas, por ejemplo, se puede usar una microcápsula que libere el biocida después o durante un corto periodo de tiempo y se podrían usar otra(s) microcápsula(s) que liberen el biocida después o durante un tiempo de algún modo más largo. Estas microcápsulas se pueden realizar de diferentes materiales de pared o diferentes grosores de pared de acuerdo con otras realizaciones de la invención.

La presente invención se ilustra además por los siguientes ejemplos no limitantes. A menos que se especifique lo contrario, la fuente de la DCOIT era el biocida Kathon™ 287T. Los ejemplos 1 a 10 describen un número de técnicas para encapsular DCOIT.

Ejemplo 1

Microencapsulación de DCOIT conteniendo diluyente de disolvente

Se prepara una fase acuosa que consiste en 160 gramos de cada una de las soluciones acuosas de PVA de una concentración del 5 %, (Vinol™ 540 y Vinol™ 125 ambos fabricados por Air Products) y 300 gramos de agua. La fase acuosa se calienta a 40 °C.

El material núcleo se prepara como una mezcla de 100 gramos de DCOIT (97 %) y 100 gramos de un disolvente aromático sustituido, SAS 310 fabricado por Nisseki Chemical y calentado a 40 °C. La fase acuosa y el material núcleo se añaden a una jarra de mezcladora Waring de 0,94 litros (1 cuarto de galón) y la suspensión se emulsiona a velocidad moderada durante aproximadamente 15 minutos para producir una emulsión de aceite en agua de gotitas en el intervalo de tamaño de aproximadamente 10 a 40 micras. La emulsión se transfiere a un vaso de precipitados de 1 litro. La suspensión se agita lentamente usando un impulsor de turbina mientras se mantiene la temperatura a aproximadamente 40 °C. Se añade lentamente una solución de 4 gramos de urea y 10 gramos de resorcinol en 60 gramos de agua a la emulsión. Posteriormente se añade una solución de 2 gramos de sulfato de sodio en 30 gramos de agua a la suspensión gota a gota. Se añaden gota a gota unos 30 ml de solución de formaldehído al 37 % seguido 10 minutos después de la adición de 20 ml de una solución de ácido sulfúrico al 10 % durante un periodo de 5 minutos. La suspensión se calienta a 45 °C y después de aproximadamente una hora se añade gota a gota una solución de 4 g de urea, 6 g de resorcinol, 50 g de agua y 20 ml de la segunda adición de formaldehído al 37 %. Esta solución se puede dividir, con una mitad añadida en 15 minutos seguido de un periodo de reposo de 15 minutos antes de añadir la segunda mitad. Una hora después se añade otra solución como el procedimiento a la suspensión de la misma manera. La suspensión se calienta a 55 °C y se deja agitar durante 16 horas. La suspensión de microcápsula se enfría a temperatura ambiente y el pH se ajusta a 7,0 usando solución de hidróxido de sodio al 10 %. A continuación, la suspensión se diluye con agua y se filtra usando un tamiz de 125 a 150 µm para separar el aire encapsulado y cualquier residuo. La suspensión se aparta para permitir que las microcápsulas se depositen. El líquido sobrenadante se decanta y el concentrado de microcápsula se resuspende con agua. Una pequeña cantidad de sílice Syloid 244 de W.R. Grace Company se agita en la suspensión; y las microcápsulas se filtran en vacío usando papel Whatman 4.0 y la bandeja se seca para producir 230 gramos de polvo de flujo libre seco.

Ejemplo 2

Microencapsulación de Biocida DCOIT puro

La microencapsulación de DCOIT puro se lleva a cabo en una fase continua acuosa para producir microcápsulas que comprenden una cubierta de amino-formaldehído. Se prepara una fase acuosa que consiste en 27,5 g de una solución de copolímero de etileno anhídrido maleico al 3,75 % (fabricado por Zeeland Chemical Company) y 30,37 g de agua y se calienta a 45 °C. En un recipiente separado, 32,5 g de DCOIT al 97 % y se calienta a 45 °C para formar una fase fundida líquida. Se prepara una emulsión dispersando el material núcleo de DCOIT fundido en la fase acuosa usando una mezcladora Ika-Works y turbina de alta velocidad con la velocidad controlada para producir gotitas de DCOIT en su mayoría en el intervalo de 10 a 50 µm. Mientras se mantiene la temperatura a 45 °C durante el proceso de emulsificación, 5,58 gramos de Cymel 385 fabricado por Cytec se añaden para estabilizar la emulsión. Después de aproximadamente 15 minutos, se reduce la velocidad de agitación y se añaden 1,79 gramos adicionales de la resina Cymel 385 mientras se mantiene la temperatura a alrededor de 50 °C. Después de unos pocos minutos, se añade una solución de 5 gramos de un PVA al 5 % (Vinyl™ 540 fabricado por Air Products) seguido de una adición gota a gota de 11 gramos de una solución de sal al 15 % de dihidrógeno fosfato de potasio durante un periodo de 10 minutos. La temperatura de la suspensión de microcápsula se incrementa lentamente a 65 °C y 2,06 gramos de urea se añaden aproximadamente 1,5 horas después de la adición de sal. Después de unas 4 horas adicionales de agitación a 65 °C, la suspensión se enfría a ambiente y el pH se ajusta a 7,0 usando solución de hidróxido de potasio al 45 %. La suspensión se diluye 1:1 con agua y se filtra usando un tamiz de 125 µm para separar el aire encapsulado y cualquier residuo. Se deja que las microcápsulas se depositen y se decanta el líquido sobrenadante. El concentrado de microcápsula se resuspende en agua y se repite el proceso de decantación.

Las microcápsulas se resuspenden con agua, se filtran en vacío usando papel Whatman 4.0; y la bandeja se seca o bien sobre la mesa de trabajo del laboratorio a condiciones ambientales o en estufa caliente. Las microcápsulas resultantes son un polvo de flujo libre seco que se pueden incorporar fácilmente en una formulación de pintura marina para proporcionar un revestimiento marino de acuerdo con una realización de la invención.

Ejemplo 3A

Microencapsulación de Biocida DCOIT con una cubierta doble de acrílico y PVA-urea-resorcinol-glutaraldehído

Se prepara una fase interna mezclando juntos DCOIT fundida (150 g) a una temperatura de alrededor de 50 °C, con metacrilato de metilo (10 g) 1,4-butanodiol diacrilato (10 g) y trimetacrilato de trimetilolpropano (10 g). Justo antes de la emulsificación, se mezcla perpivalato de tercbutilo (1 g) en la fase interna. La fase interna se homogeniza en agua (254 g) que contiene PVA (Elvanol™ 50-42 fabricado por DuPont) (6 g) usando una mezcladora de 1 litro Waring durante 10 minutos hasta que se forme una emulsión estable. A continuación, la emulsión se transfiere a un vaso de precipitados de 1 litro con agitación por hélice, termómetro y suministro de nitrógeno y se desoxigena con nitrógeno durante 1 hora mientras se calienta a 90 °C. A continuación, el lote se mantiene a 90 °C durante 1,5 horas después de la separación del nitrógeno antes de que se enfríe a 45 °C. La emulsión resultante contiene partículas poliméricas que comprenden cada una una cubierta polimérica que encapsula la DCOIT que tiene un tamaño de partícula medio de 19 micras.

A continuación, las partículas de DCOIT encapsulada se someten a un tratamiento secundario a 45 °C que implica adiciones gota a gota de sulfato de aluminio TG 8,3 % (60 g) durante 12 minutos, ácido sulfúrico al 10 % v/v (34 g) durante 12 minutos, y una mezcla de urea (2 g), resorcinol (1,5 g), y agua (20 g) durante 12 minutos. A continuación, una mezcla de glutaraldehído al 25 % (5 g) y agua (5 g) se añade gota a gota muy lentamente durante 20 minutos para prevenir la agregación. A continuación, se añade una segunda adición de urea (2 g), resorcinol (1,5 g), y agua (20 g) durante 12 minutos seguido de una mezcla de glutaraldehído al 25 % (5 g) y agua (5 g) añadida gota a gota durante 12 minutos. Seguido se añade una tercera adición de urea (2 g), resorcinol (1,5 g) y agua (20 g) durante 12 minutos seguido de una mezcla de glutaraldehído al 25 % (5 g) y agua (5 g) añadida gota a gota durante 12 minutos. Después de que se realicen todas las adiciones se incrementa la temperatura de 45 °C a 50 °C y se mantiene durante la noche para curado durante aproximadamente 16 horas. Después de enfriamiento y neutralización del pH las micropartículas se filtran y se secan para producir un fino polvo de flujo libre que se puede incorporar fácilmente en una formulación de pintura marina para proporcionar un revestimiento marino de acuerdo con una realización de la invención.

Ejemplo 3B

Se repite el Ejemplo 3A usando una solución de polvo de sulfato de sodio (2 g) disuelto en agua (30 g) en lugar de sulfato de aluminio. La solución de sulfato de sodio se añade gota a gota durante 12 minutos. De nuevo, se consigue un polvo de flujo libre seco que se puede incorporar fácilmente en una formulación de pintura marina para proporcionar un revestimiento marino de acuerdo con una realización de la invención.

Ejemplo 4

Proceso de encapsulación doble con una primera cápsula interfacial

Se prepara una pared de fase interna de polímero acrílico y polímero de PVA-urea-resorcinol-formaldehído mezclando juntos DCOIT fundida (150 g) a una temperatura de alrededor de 50 °C, con metacrilato de metilo (10 g) 1,4-butanodiol diacrilato (10 g) y trimetacrilato de trimetilolpropano (10 g). Justo antes de la emulsificación, se mezcla perpivalato de tercbutilo (1 g) en la fase interna. La fase interna se homogeniza en agua (453 g) que contiene PVA (Elvanol™ 50-42) (6 g) y (Elvanol™ 71-30) (6 g) usando una mezcladora de 1 litro Waring durante 8 minutos hasta que se forme una emulsión estable. A continuación, la emulsión se transfiere a un vaso de precipitados de 1,5 litros con agitación por hélice, termómetro y suministro de nitrógeno y se desoxigena con nitrógeno durante 1 hora mientras se calienta a 90 °C. A continuación, el lote se mantiene a 90 °C durante 1,5 horas después de la separación del nitrógeno antes de que se enfríe a 40 °C. La emulsión resultante contiene partículas poliméricas que comprenden cada una una cubierta polimérica que encapsula la DCOIT que tiene un tamaño de partícula media de 19 micras. A continuación, las partículas de DCOIT encapsulada se someten a un tratamiento secundario a 40 °C que implica la adición gota a gota de una mezcla de urea (3 g), resorcinol (7,5 g) y agua (45 g) durante 12 minutos. A continuación, se añade gota a gota una solución de polvo de sulfato de sodio (1,5 g) y agua (22,5 g) durante 10 minutos. A continuación, se añade gota a gota una solución de formaldehído al 37 % (22,5 ml) durante 10 minutos. Después de un reposo de 10 minutos a 40 °C, se añade gota a gota ácido sulfúrico al 10 % v/v durante 6 minutos. A continuación, el lote se agita y se calienta lentamente a 45 °C durante 1 hora. A continuación, una segunda adición de una solución de urea (3 g), resorcinol (4,5 g), agua (37,5 g) y formaldehído al 37 % (15 ml) se divide por la mitad y se añade durante 12 minutos seguido de la segunda mitad después de un reposo de 15 minutos a 45 °C. A continuación, el lote se agita y se calienta lentamente a 48 °C durante 1 hora. Se añade una tercera adición de urea (3 g), resorcinol (4,5 g), agua (37,5 g) y formaldehído al 37 % (15 ml) durante 12 minutos. Después de que se realicen todas las adiciones la temperatura se incrementa de 48 °C a 50 °C y se mantiene durante la noche para curado durante aproximadamente 16 horas. Después de enfriamiento y neutralización del pH las micropartículas se filtran y se secan para producir un producto seco que se puede incorporar fácilmente en una formulación de pintura marina para proporcionar revestimiento marino de acuerdo con una realización de la invención.

Ejemplo 5 (Referencia)

Microcápsulas de pared doble que comprenden una primera pared interfacial con la reacción de un poliisocianato aromático, una segunda cubierta de polímero de condensación de PVA-urea-resorcinol-formaldehído

Se prepara una fase interna mezclando juntos DCOIT fundida (90 g) a una temperatura de alrededor 50 °C, con Desmodur™ L 75 (Bayer) (10 g). La fase interna se homogeniza en agua (302 g) que contiene PVA (Elvanol™ 50-42) (4 g) y (Elvanol™ 71-30) (4 g) usando una mezcladora de 1 litro Waring durante 13 minutos hasta que se forme una emulsión estable. A continuación, la emulsión se transfiere en un vaso de precipitados de 1 litro con agitación por hélice y termómetro. A continuación, el lote se calienta a 50 °C y se añade gota a gota una solución de trietileno diamina (0,5 g) y agua (10 g). A continuación, el lote se mantiene a 50 °C durante la noche. La emulsión resultante contiene partículas poliméricas que comprenden cada una una cubierta de poliurea polimérica que encapsula la DCOIT que tiene un tamaño de partícula media de 16 micras. A continuación, las partículas de DCOIT encapsulada se someten a un tratamiento secundario a 40 °C que implica la adición gota a gota de una mezcla de urea (2 g), resorcinol (5 g), y agua (30 g) durante 12 minutos. A continuación, se añade gota a gota una solución de polvo de sulfato de sodio (1 g) y agua (15 g) durante 6 minutos. A continuación, se añade gota a gota una solución al 37 % de formaldehído (15 ml) durante 7 minutos. Después de un reposo de 10 minutos a 40 °C, se añade gota a gota ácido sulfúrico al 10 % v/v durante 5 minutos. A continuación, el lote se agita y se calienta lentamente a 45 °C durante 1 hora. A continuación, una segunda adición de una solución de urea (2 g), resorcinol (3 g), agua (25 g) y formaldehído al 37 % (10 ml) se divide por la mitad y se añade durante 12 minutos seguido de la segunda mitad después de un reposo de 15 minutos a 45 °C. A continuación, el lote se agita y se calienta lentamente a 48 °C durante 1 hora. Se añade una tercera adición de urea (2 g), resorcinol (3 g), agua (25 g) y formaldehído al 37 % (10 ml) durante 12 minutos. Después de que se realicen todas las adiciones la temperatura se incrementa de 48 °C a 50 °C y se mantiene durante la noche para curado durante aproximadamente 16 horas. Después de enfriamiento y neutralización del pH las microcápsulas se filtran y se secan para producir una separación grumosa.

Ejemplo 6

Cápsulas de cubierta de MF reencapsuladas con polímero de PVA-URF

Se prepara una fase interna fundiendo DCOIT (260 g) a una temperatura de alrededor de 50 °C. La fase interna se homogeniza en una solución acuosa que consiste en 110,0 g de una solución de copolímero de etileno anhídrido maleico al 3,75 % y 121,48 g de agua usando una mezcladora de 1 litro Waring. Mientras se mantiene la temperatura alrededor de 50 °C durante el proceso de emulsificación, se añade Cymel™ 385 (22,33 g) fabricado por Cytec para estabilizar la emulsión. Después de aproximadamente 15 minutos, la agitación se reduce y se forman gotitas de 10 a 50 µm. A continuación, la emulsión se transfiere a un vaso de precipitados de 1 litro con agitación por hélice y termómetro. A continuación, se añade gota a gota una solución de sal al 15 % (44 g) de dihidrógeno fosfato de potasio. A continuación, el lote se calienta a 65 °C durante 1,5 horas y se mantiene durante 4 horas a

continuación se calienta. La emulsión resultante contiene partículas poliméricas que comprenden cada una una cubierta de amino-formaldehído polimérico que encapsula la DCOIT que tiene un tamaño de partícula media de 16 micras.

Las partículas de la suspensión de DCOIT encapsulada, a continuación, se dividen por la mitad. Esta fracción (272 g) se somete a un tratamiento secundario a 45 °C que implica adición gota a gota de una mezcla de urea (3 g), resorcinol (3g), y agua (30 g) durante 10 minutos. A continuación, se añade gota a gota una solución de formaldehído al 37 % (18 ml) durante 7 minutos. Después de un reposo de 10 minutos a 45 °C, se añade gota a gota ácido sulfúrico al 10 % v/v (10 ml) durante 5 minutos. A continuación, el lote se agita a 45 °C durante 1 hora. A continuación, una segunda adición de una solución de urea (3 g), resorcinol (7 g), agua (30 g) y formaldehído al 37 % (25 ml) se divide por la mitad y se añade durante 12 minutos seguido de la segunda mitad después de un reposo de 15 minutos a 45 °C. A continuación, el lote se agita y se calienta lentamente a 55 °C durante 1 hora. A continuación, se calienta a 60 °C durante 3 horas y se enfría. Después de enfriamiento y neutralización del pH las microcápsulas se filtran y se secan para producir un fino polvo de flujo libre que se puede incorporar fácilmente en una formulación de pintura marina para proporcionar un revestimiento marino de acuerdo con una realización de la invención.

Ejemplo 7A

Capsulas de cubierta de MF reencapsuladas con polímero de PVA-urea-resorcinol-glutaraldehído

Se prepara una fase interna fusionando DCOIT (260 g) a una temperatura de alrededor de 50 °C. La fase interna se homogeniza en una solución acuosa que consiste en 110,0 g de una solución de copolímero de etileno anhídrido maleico al 3,75 % y 121,48 g de agua usando una mezcladora de 1 litro Waring. Mientras se mantiene la temperatura de alrededor de 50 °C durante el proceso de emulsificación, se añade Cymel 385 (22,33 g) fabricado por Cytec para estabilizar la emulsión. Después de aproximadamente 15 minutos, la agitación se reduce y se forman gotitas de 10 a 50 µm. A continuación, la emulsión se transfiere a un vaso de precipitados de 1 litro con agitación por hélice y termómetro. A continuación, se añade gota a gota una solución de sal al 15 % (44 g) de dihidrógeno fosfato de potasio. A continuación, el lote se calienta a 65 °C durante 1,5 horas y se mantiene durante 4 horas a continuación se enfría. La emulsión resultante contiene partículas poliméricas que comprenden cada una una cubierta de amino-formaldehído polimérico que encapsula la DCOIT que tiene un tamaño de partícula medio de 16 micras. Las partículas de la suspensión de DCOIT encapsulada, a continuación, se dividen y la mitad se filtra a una torta húmeda de 80,51 % (127,5 g de peso seco). A continuación, la torta húmeda se resuspende en una mezcla de agua (254 g) que contiene PVA (Elvanol™ 50-42) (6 g) y se somete a un tratamiento secundario a 45 °C que implica adiciones gota a gota de sulfato de aluminio TG 8,3 % (60 g) durante 12 minutos, ácido sulfúrico al 10 % v/v (34 g) durante 12 minutos, y un mezcla de urea (2 g), resorcinol (1,5 g) y agua (20 g) durante 12 minutos. A continuación, una mezcla de glutaraldehído al 25 % (5 g) y agua (5 g) se añade gota a gota muy lentamente durante 20 minutos para prevenir la agregación. A continuación, se añade una segunda adición de urea (2 g), resorcinol (1,5 g), y agua (20 g) durante 12 minutos seguido de una mezcla de glutaraldehído al 25 % (5 g) y agua (5 g) añadida gota a gota durante 12 minutos. Seguido se añade una tercera adición de urea (2 g), resorcinol (1,5 g) y agua (20 g) durante 12 minutos seguido de una mezcla de glutaraldehído al 25 % (5 g) y agua (5 g) añadida gota a gota durante 12 minutos. Después de que se realicen todas las adiciones la temperatura se incrementa de 45 °C a 50 °C y se mantiene durante la noche para curado durante aproximadamente 16 horas. Después de enfriamiento y neutralización del pH las microcápsulas se filtran y se secan para producir un fino polvo de flujo libre que se puede incorporar fácilmente en una formulación de pintura marina para proporcionar un revestimiento marino de acuerdo con una realización de la invención.

Ejemplo 7B

Se repite el ejemplo 7A usando una solución de polvo de sulfato de sodio (2 g) disuelto en agua (30 g) en lugar de sulfato de aluminio. La solución de sulfato de sodio se añade gota a gota durante 12 minutos. De nuevo, se produjo un polvo de flujo libre seco que se puede incorporar fácilmente en una formulación de pintura marina para proporcionar un revestimiento marino de acuerdo con una realización de la invención.

Ejemplo 8

Encapsulación doble con gelatina/goma arábica como la primera cubierta y resina de melamina como la segunda pared

En un vaso de precipitados de 1.000 ml equipado con una mezcladora Ika-Works y propulsor de turbina de 4 paletas, se disuelven 6 gramos de gelatina 300 bloom y 6 gramos de goma arábica secada por pulverización en 240 ml de agua desionizada. Comenzar a mezclar a temperatura ambiente, de nuevo y calentar a 80 °C con agitación. Ajustar el pH para aclarar la solución con NaOH al 10 % (aproximadamente pH 7). Ajustar el pH a 4,1 con ácido acético al 10 %. Calentar 40 gramos de DCOIT a 50 a 60 °C para fundir. Transferir la solución de gelatina/goma arábica a una jarra de mezcladora caliente y añadir la DCOIT fundida. Emulsionar lentamente (aproximadamente 10 min) para conseguir el tamaño de gotita deseado (10 a 40 micras). Transferir de vuelta al aparato mezcladora de vaso de precipitados en un baño María vacío. Usando un embudo separador, se añadieron gota a gota

aproximadamente 175 ml de agua desionizada caliente (50 a 60 °C). Revisar con un microscopio para observar la separación de la fase líquido-líquido de una fase fluida que envuelve parcialmente las gotitas. Ajustar la cantidad de agua desionizada hacia arriba o hacia abajo para conseguir este resultado. Comenzar el enfriamiento lento del vaso de precipitados añadiendo unos pocos cubos de hielo al baño María. A 35 °C, se debería observar microscópicamente la fase de polímero fluido. Continuar el enfriamiento lento a 28 °C. Revisar microscópicamente de nuevo para verificar si la solución se aclara en su mayoría con una formación de pared notable y poco polímero libre. Continuar el enfriamiento lento a 25 °C. Se debería observar una pared considerable y no polímero libre. Continuar el enfriamiento a 15 °C, en ese momento se añaden 10 gramos de glutaraldehído al 25 %. Después de añadir más hielo, agitar durante la noche, dejando que la reacción se caliente a temperatura ambiente. Decantar 2 veces dejando que las cápsulas se depositen y enjuagando con 300 ml de agua desionizada. Las cápsulas se pueden aislar en este punto filtrando y añadiendo 1,5 gramos de Aerosil 972R a la torta del filtro y agitando en una botella de boca ancha para mezclar bien. El polvo se dispone sobre una toalla de papel para secar sobre la mesa de trabajo durante la noche. Esto dio como resultado un polvo de flujo libre con cápsulas (gotitas) sencillas así como algunos agregados.

Se puede añadir una segunda pared filtrando la suspensión dos veces decantada. La torta del filtro húmeda se resuspende en 25 gramos de solución de EMA al 3,75 % y 50 ml de agua desionizada. Comenzar el calentamiento a 50 °C y mientras se gotea en 3 gramos de Cymel 385 en 12 ml de agua desionizada. A 50 °C, añadir, gota a gota, 10 gramos de solución de dihidrógeno fosfato al 15 %. Calentar a 65 °C y mantener durante la noche. Enfriar a temperatura ambiente y ajustar el pH a 7,0 con solución de hidróxido de potasio al 45 %. Filtrar, y lavar con agua desionizada. Dispersar sobre una toalla de papel para secar. Esto dio como resultado un polvo de flujo libre con cápsulas (gotita) sencillas así como algunos agregados.

Ejemplo 9

Encapsulación doble con gelatina/goma arábica como la primera cubierta y policondensado de urea-resorcinol-formaldehído como la segunda pared

En un vaso de precipitados de 1.000 ml equipado con una mezcladora Ika-Works y propulsor de turbina de 4 paletas, se disuelven 6 gramos de gelatina 300 bloom y 6 gramos de goma arábica secada por pulverización en 240 ml de agua desionizada. Comenzar a mezclar a temperatura ambiente, de nuevo y calentar a 80 °C con agitación. Ajustar el pH para aclarar la solución con NaOH al 10 % (aproximadamente pH 7). Ajustar el pH a 4,1 con ácido acético al 10 %. Calentar 40 gramos de DCOIT a 50 a 60 °C para fundir. Transferir la solución de gelatina/goma arábica a una jarra de mezcladora caliente y añadir la DCOIT fundida. Emulsionar lentamente (aproximadamente 10 min) para conseguir el tamaño de gotita deseado (10 a 40 micras). Transferir de vuelta al aparato mezcladora de vaso de precipitados en un baño María vacío. Usando un embudo separador, se añadieron gota a gota aproximadamente 175 ml de agua desionizada caliente (50 a 60 °C). Revisar con un microscopio para observar la separación de la fase líquido-líquido de una fase fluida que envuelve parcialmente las gotitas. Ajustar la cantidad de agua desionizada hacia arriba o hacia abajo para conseguir este resultado. Comenzar el enfriamiento lento del vaso de precipitados añadiendo unos pocos cubos de hielo al baño María. A 35 °C, se debería observar microscópicamente la fase de polímero fluido. Continuar el enfriamiento lento a 28 °C. Revisar microscópicamente de nuevo para verificar si la solución se aclara en su mayoría con una formación de pared notable y poco polímero libre. Continuar el enfriamiento lento a 25 °C. Se debería observar una pared considerable y no polímero libre. Continuar el enfriamiento a 15 °C, en ese momento se añaden 10 gramos de glutaraldehído al 25 %. Después de añadir más hielo, agitar durante la noche, dejando que la reacción se caliente a temperatura ambiente. Decantar 2 veces dejando que las cápsulas se depositen y enjuagando con 300 ml de agua desionizada. Las cápsulas se pueden aislar en este punto filtrando y añadiendo 1,5 gramos de Aerosil™ 972R (Degussa) a la torta del filtro y agitando en una botella de boca ancha para mezclar bien. El polvo se dispone sobre una toalla de papel para secar sobre la mesa de trabajo durante la noche. Esto dio como resultado un polvo de flujo libre con cápsulas (gotitas) sencillas así como algunos agregados. Se puede añadir una segunda pared filtrando la suspensión decantada dos veces. La torta del filtro húmeda se resuspende en 25 gramos de solución de EMA al 3,75 % y 50 ml de agua desionizada. Comenzar a calentar a 50 °C y mientras se gotea en 2 gramos de urea y 0,2 gramos de resorcinol en 10 ml de agua desionizada. A 50 °C añadir, gota a gota, 5 gramos de solución de formaldehído al 37 %, a continuación, 10 gramos de solución de dihidrógeno fosfato al 15 %. Calentar a 55 °C y mantener durante la noche. Enfriar a temperatura ambiente y ajustar el pH a 7,0 con solución de hidróxido de potasio al 45 %. Filtrar y lavar con agua desionizada. Pulverizar sobre una toalla de papel para secar. Esto dio como resultado un polvo de flujo libre con cápsulas (gotita) sencillas así como algunos agregados.

Ejemplo 10

Microcápsulas multicubierta que comprenden poliuretano/poliurea, gelatina/goma arábica y resina de melamina

En un vaso de precipitados de 1.000 ml equipado con una mezcladora Ika-Works y propulsor de turbina de 4 paletas, se disuelven 6 gramos de gelatina 300 bloom y 6 gramos de goma arábica secada por pulverización en 240 ml de agua desionizada. Comenzar a mezclar a temperatura ambiente, de nuevo y calentar a 80 °C con agitación. Ajustar el pH para aclarar la solución con NaOH al 10 % (aproximadamente pH 7). Ajustar el pH a 4,1 con ácido acético al 10 %. Calentar 40 gramos de DCOIT a 50 a 60 °C para fundir. Añadir 4 gramos de Desmondure™ CB-75 y

mezclar bien. Transferir la solución de gelatina/goma arábica a una jarra de mezcladora caliente y añadir la solución de DCOIT. Emulsionar lentamente (aproximadamente 10 min) para conseguir el tamaño de gotita deseado (10 a 40 micras). Transferir de vuelta al aparato mezcladora de vaso de precipitados en un baño María vacío. Usando un embudo separador, se añadieron gota a gota aproximadamente 175 ml de agua desionizada caliente (50 a 60 °C). Revisar con un microscopio para observar la separación de la fase líquido-líquido de una fase fluida que envuelve parcialmente las gotitas. Ajustar la cantidad de agua desionizada hacia arriba o hacia abajo para conseguir este resultado. Comenzar el enfriamiento lento del vaso de precipitados añadiendo unos pocos cubos de hielo al baño María. A 35 °C, se debería observar microscópicamente la fase de polímero fluido. Continuar el enfriamiento lento a 28 °C. Revisar microscópicamente de nuevo para verificar si la solución se aclara en su mayoría con una formación de pared notable y poco polímero libre. Continuar el enfriamiento lento a 25 °C. Se debería observar una pared considerable y no polímero libre. Continuar el enfriamiento a 15 °C, en ese momento se añaden 10 gramos de glutaraldehído al 25 %. Después de añadir más hielo, agitar durante la noche, dejar que la reacción se caliente a temperatura ambiente. Decantar 2 veces dejando que las cápsulas se depositen y enjuagando con 300 ml de agua desionizada. Las cápsulas se pueden aislar en este punto filtrando y añadiendo 1,5 gramos de Aerosil 972R a la torta del filtro y agitando en una botella de boca ancha para mezclar bien. El polvo se dispone sobre una toalla de papel para secar sobre la mesa de trabajo durante la noche. Esto dio como resultado un polvo de flujo libre con cápsulas (gotitas) sencillas así como algunos agregados. Se puede añadir una tercera pared filtrando la suspensión decantada dos veces. La torta del filtro húmeda se resuspende en 25 gramos de solución de EMA al 3,75 % y 50 ml de agua desionizada. Comenzar el calentamiento a 50 °C y mientras se gotea en 3 gramos de Cymel 385 en 12 ml de agua desionizada. A 50 °C añadir, gota a gota, 10 gramos de solución de dihidrógeno fosfato al 15 %. Calentar a 65 °C y mantener durante la noche. Enfriar a temperatura ambiente y ajustar el pH a 7,0 con solución de hidróxido de potasio al 45 %. Filtrar y lavar con agua desionizada. Pulverizar sobre una toalla de papel para secar. Esto da como resultado un polvo de flujo libre con cápsulas (gotita) sencillas así como algunos agregados.

Ejemplo 11

Efecto de DCOIT sobre la Tg del polímero

Se prepararon varias capas de dos polímeros de ensayo mediante moldeo con disolvente. Las capas se secaron varias veces a temperatura ambiente y 60 °C. Las Tg de las capas se midieron por DSC, y el mismo día se extrajo el disolvente residual de las capas para la cuantificación por análisis GC. El porcentaje de disolvente restante y la Tg después de varias veces y temperaturas de secado se determinaron para los polímeros de ensayo. En todas las capas se encontró disolvente residual, provocando que las Tg medidas fueran inferiores a las Tg esperadas. Los resultados se muestran en la Tabla I. El polímero 1 era moldeo de polímero Acryloid™ B-72 (Rohm and Haas Company) con tolueno y el Polímero 2 era moldeo de polímero Vinylite™ VYHH con metil isobutil cetona.

Tabla I

Disolvente residual y Tg* de las capas de polímero				
Tiempo de secado/Temperatura	Polímero 1 (Tg=40 °C)		Polímero 2 (Tg=72 °C)	
	% Tolueno	Tg (°C)	% MIBK	Tg (°C)
1 día a ambiente	10,4	-3,0	14,6	9,4
1 día a 60 °C	6,3	9,7	9,3	29,5
2 días a 60 °C	4,3	20,8	8,6	34,9
7 días a 60 °C	2,9	29,5	7,0	39,9
14 días a 60 °C	1,9	33,6	6,2	42,4
21 días a 60 °C	1,6	34,4	5,5	47,9
6 semanas a ambiente	6,9	11,1	9,0	31,5
*La Tg publicada es el punto de inflexión del intervalo de transición. La tasa de calentamiento era 20 °C por minuto.				

Se prepararon una serie de capas de los dos polímeros de ensayo que contenían DCOIT a diversos niveles mediante el moldeo por disolvente. Después de un periodo de secado a temperatura ambiente, se midieron la Tg, el % de disolvente residual, y el % de DCOIT en las capas. Los resultados se muestran en la Tabla II.

Tabla II

Análisis de capas que contienen RH-287 y disolvente residual					
Polímero 1			Polímero 2		
% Tolueno	% DCOIT	Tg (°C)	% MIBK	% DCOIT	Tg (°C)
8,0	1,6	5,4	9,4	1,0	34,4
7,5	4,0	3,5	7,1	5,1	34,9
5,9	8,3	0	6,1	8,8	29,1
3,5	12,7	0,4	2,9	16,7	26,3
0,5	21,2	-0,6	0,7	23,9	21,5

Los valores de Tg medidos en la Tabla II reflejan un descenso en la Tg debido al DCOIT y al disolvente residual. Para ser capaz de cuantificar el efecto de DCOIT sobre una capa de polímero, se restó el efecto del disolvente. Para cada capa que contenía DCOIT y el disolvente residual, la Tg esperada si la capa solamente contenía disolvente se calculó a partir de una ecuación obtenida de la regresión lineal de disolvente frente a la curva de Tg. A continuación, la Tg medida se restó de la Tg esperada, solamente disolvente, para dar grados de cambio de Tg debido a la presencia de DCOIT. A continuación, esta diferencia se restó del intercepto (de Tg frente a línea disolvente) para dar una Tg corregida.

Ejemplo 12

Lixiviación de DCOIT de las capas de polímero

Se prepararon tres pinturas antiincrustantes marinas (tipo ablativo) con diferentes porcentajes en peso de DCOIT libre y encapsulada activa basados en el peso de la formulación. Las pinturas contenían (1) 2,0 % de DCOIT libre, (2) 0,25 % de DCOIT libre mezclado con 1,75 % de DCOIT encapsulada producida con el proceso del Ejemplo 2 excepto que no se añadió PVA como dopante, se añadió una temperatura de curado inferior, la microcápsula tenía una pared de cubierta más gruesa, y se usó menor nivel de sal (dihidrógeno fosfato de potasio), y (3) 2,0 % de DCOIT encapsulada producida con modificaciones similares. Las pinturas se aplicaron a cilindros de ensayo de polycarbonato (con aproximadamente 6,4 cm de diámetro exterior) para dar áreas superficiales de capa de pintura de 200 cm² y grosor de capa seca mínimo de 100 µm. Después de secar, las superficies pintadas de los cilindros se sumergieron en un tanque de retención de agua de mar sintética. Después del periodo de tiempo indicado, las superficies pintadas de los cilindros de ensayo se sacaron del tanque de retención y se sumergieron en recipientes de medición individuales que contenían 1.500 ml de agua de mar sintética fresca y se giraron a 60 r/min durante 60 minutos. Después de los 60 minutos, los cilindros se devolvieron al tanque de retención. Se usó HPLC para medir la concentración de DCOIT en el agua de mar en los recipientes de medición y se usó para calcular la tasa de lixiviación de DCOIT (en µg/cm²/día) de las superficies de la capa de pintura. Los resultados están en la Tabla III.

Tabla III

Muestra	Tasa de lixiviación de DCOIT [µg/(cm ² xdía)]				
	Día	0,97	3	7	14
2,0 % (a.i) de DCOIT libre		27,54	7,2	1,8	0,252
		24,84	6,66	1,26	0,18
	Promedio	26,19	6,93	1,53	0,216
0,25 % de DCOIT libre + 1,75 % de DCOIT encapsulada		2,34	0,342	1,188	0,054
		2,16	0,522	0,576	0,018
	Promedio	2,25	0,432	0,882	0,036
2,0 % de DCOIT encapsulada		0,486	0,396	0,072	0,018
		0,864	0,216	0,054	0,018
	Promedio	0,675	0,306	0,063	0,018

Estos datos demuestran que la mezcla de DCOIT microencapsulada con DCOIT libre se puede usar para afinar bien el flujo general del biocida a partir de la capa de pintura.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento que comprende:

- a. un biocida microencapsulado que comprende un biocida de isotiazolona como material núcleo encapsulado en un material de la pared, en donde menos del 20 por ciento del biocida encapsulado se libera cuando se pone en contacto con xileno durante un periodo de 90 días a 45 °C y del cual el agua puede lixiviar el biocida del material a partir de la pared;
- b. biocida de isotiazolona libre;
- c. un polímero formador de capa o sólidos aglutinantes; y
- d. uno o más disolventes;

en donde la solubilidad en agua del biocida de isotiazolona es menos del 2 por ciento a temperatura ambiente;

en donde la concentración del biocida de isotiazolona libre es del 0,25 por ciento al 15 por ciento del peso del polímero formador de capa o los sólidos aglutinantes;

en donde la cantidad de biocida de isotiazolona libre y microencapsulada es un total de 1,5 por ciento a 30 por ciento en peso de la composición; y

en donde el biocida de isotiazolona está encapsulado en:

i) una microcápsula que tiene una pared que está formada de un acetato de polivinilo hidrolizado y resina fenólica;

ii) un sistema de cubierta de amino-urea-formaldehído;

iii) una cápsula de doble pared, en donde dicha cápsula de doble pared comprende: una primera pared de la cápsula interfacial de polímero acrílico y una segunda pared de acetato de polivinilo-urea-resorcinol-glutaraldehído; o una primera pared de la cápsula interfacial de polímero acrílico y una segunda pared de acetato de polivinilo-urea-resorcinol-formaldehído;

iv) una microcápsula que tiene una pared que está formada de: una cápsula de cubierta de melamina-formaldehído reencapsulada además con acetato de polivinilo-urea-resorcinol-formaldehído; una cápsula de cubierta de melamina-formaldehído reencapsulada con polímero de acetato de polivinilo-urea-resorcinol-glutaraldehído; una cápsula de cubierta de acetato de polivinilo-urea-resorcinol-glutaraldehído reencapsulada con un proceso de melamina-formaldehído; una cubierta hidrofílica que comprende gelatina-goma arábica como una primera cubierta y una segunda cubierta de melamina-formaldehído o un polímero de condensación de urea-resorcinol-formaldehído;

v) una pared de melamina-formaldehído que tiene un grosor de menos de 0,1 micras y, a continuación, encapsulada además en una pared de acetato de polivinilo.

2. La composición de revestimiento de la reivindicación 1 en donde el biocida microencapsulado comprende 4,5-dicloro-2-n-octil-3(2H)-isotiazolona.

3. La composición de revestimiento de la reivindicación 1 en donde el biocida de isotiazolona libre comprende 4,5-dicloro-2-n-octil-3(2H)-isotiazolona.

4. La composición de revestimiento de la reivindicación 1 en donde la composición comprende dos o más biocidas microencapsulados.

5. La composición de revestimiento de la reivindicación 1 en donde la composición comprende dos o más biocidas de isotiazolona libre.

6. Una composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la composición de revestimiento es una pintura marina que contiene:

a) de 15 % a 20 % de sólidos de polímero (aglutinante),

opcionalmente hasta 5 % de colofonia,

un total de 10 % a 15 % de biocida,

de 30 % a 40 % de pigmento,

de 1 % a 3 % de aditivos, y

de 30 % a 40 % de disolventes; o

b) de 15 % a 20 % de sólidos de polímero,

opcionalmente hasta 5 % de colofonia,

de 35 % a 50 % de óxido de cobre (II),

5 hasta 5 % de biocida total,

de 10 % a 15 % de pigmento,

de 1 % a 3 % de aditivos, y

de 20 % a 30 % de disolvente.