

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 176**

51 Int. Cl.:

C09D 5/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.03.2016 PCT/EP2016/055180**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.09.2016 WO16146484**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.03.2016 E 16710411 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 3271426**

54 Título: **Sistema de barnizado que contiene un óxido metálico antiincrustante y un ácido silícico pirógeno**

30 Prioridad:

18.03.2015 DE 102015204896

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

21.11.2019

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**DÜRR, GEORG;
KERN, MAGDALENA;
MERTSCH, RÜDIGER;
MEYER, JÜRGEN;
MICHAEL, GÜNTHER y
TSCHERNJAEW, JURI**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 732 176 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

Sistema de barnizado que contiene un óxido metálico antiincrustante y un ácido silícico pirógeno

La invención se refiere a un sistema de esmalte que contiene un óxido metálico antiincrustante y un ácido silícico pirógeno.

5 Son conocidos revestimientos antiincrustantes, que contienen óxidos metálicos. El problema principal en el empleo de óxidos metálicos es su liberación exponencial. Esto provoca una elevada proporción necesaria de óxidos metálicos en el esmalte si se parte de una concentración de biocida eficaz biológicamente durante el intervalo de tiempo de vida del revestimiento.

10 En el documento US7147921 se propone solucionar el problema de la liberación mediante un revestimiento de cobre con una película de dióxido de silicio. De hecho se puede observar que, a pesar de la película de dióxido de silicio, se efectúa una liberación de cobre desfavorablemente rápida.

En el documento WO2013/036746 se dan a conocer partículas núcleo-cubierta, cuyo núcleo contiene cobre y cuya envoltura está constituida por una capa porosa de dióxido de silicio. La envoltura se aplica químicamente en húmedo mediante empleo de una disolución de silicato sódico.

15 En el documento WO2014/187769 se proponen partículas núcleo-cubierta, cuya cubierta está constituida esencialmente por partículas de dióxido de silicio con un grosor de 0,1 a 10 μm , y cuyo núcleo está constituido por un óxido metálico antiincrustante con un diámetro de partícula medio de 1 a 20 μm . El enlace de la envoltura con el núcleo es un enlace sólido. En el caso de una dispersión no se observa una separación significativa de este enlace. Las partículas núcleo-cubierta se pueden producir poniéndose en contacto una mezcla de materiales que forman núcleo y cubierta con una entrada de energía específica de 200 a 2000 kJ/kg. Se especifica que, en el caso de una entrada de energía específica de menos de 200 kJ/kg se forma una mezcla física de partículas de dióxido de silicio y partículas de óxido metálico. Se especifica que esta mezcla no conduce a una liberación reducida del material antiincrustante.

20 Por lo tanto, la tarea técnica de esta invención era poner a disposición una alternativa a los sistemas de barnizado que contienen partículas de núcleo-cubierta conocidos en el estado de la técnica, que presentara igualmente un contenido reducido en sustancias biocidas. Además era tarea técnica poner a disposición un procedimiento sencillo para la producción de un sistema de barnizado.

25 El objeto de la presente invención se define en las reivindicaciones 1-8 anexas. Es objeto de la invención un sistema de barnizado según la reivindicación 1, que contiene un óxido metálico antiincrustante y un ácido silícico pirógeno, presentando el ácido silícico pirógeno una superficie según BET de 150 a 400 m^2/g , una densidad de masa apisonada de 100 a 300 g/l y un espesado de menos de 500 mPas a 25°C.

30 Los ácidos silícicos pirógenos se producen mediante hidrólisis a la llama de compuestos de silicio. En este procedimiento se hace reaccionar un compuesto de silicio hidrolizable en una llama, que se ha formado mediante combustión de hidrógeno y un gas que contiene oxígeno. En este caso, la llama de combustión proporciona agua para la hidrólisis del halenuro de silicio y suficiente calor para la reacción de hidrólisis. En este proceso se forman generalmente agregados que forman un retículo tridimensional. Varios agregados pueden formar aglomerados. Un ácido silícico pirógeno producido de este modo se denomina ácido silícico pirógeno, hidrófilo. Los ácidos silícicos obtenidos directamente a partir del proceso de combustión, con una superficie según BET de 150 a 400 m^2/g , presentan una baja densidad de masa apisonada y un espesado elevado en barnices. De este modo, por regla general, la densidad de masa apisonada se sitúa aproximadamente en 40 a 60 g/l, y el espesado en más de 2500 mPas a 25°C. Este ácido silícico pirógeno no es apropiado para la presente invención. El ácido silícico pirógeno que se presenta en la presente invención presenta una alta densidad de masa apisonada con menor espesado.

En una forma de realización preferente, la superficie según BET asciende a 180 hasta 330 m^2/g , la densidad de masa apisonada a 150 hasta 250 g/l, y el espesado a 250 hasta 400 mPas a 25°C.

45 El ácido silícico de la forma de realización preferente se puede producir, a modo de ejemplo, molturándose el ácido silícico descrito anteriormente, obtenido directamente a partir del proceso de combustión.

El ácido silícico pirógeno presente en el sistema de barnizado puede ser también un ácido silícico hidrofobizado. Éste se puede producir haciéndose reaccionar un ácido silícico hidrófilo, como se obtiene a partir del proceso de combustión, con un agente de hidrofobización, y molturándose a continuación. Como agentes de hidrofobización entran en consideración principalmente organosilanos, organosilanos halogenados, silazanos o polisilazanos. Preferentemente se emplean dimetildiclorosilano, octiltrimetoxisilano, octiltriethoxisilano, hexametildisilazano, hexadeciltrimetoxisilano, hexadeciltriethoxisilano y dimetilpolisiloxano. Según agente de hidrofobización empleado y

su cantidad, en el ácido silícico hidrofobizado queda un contenido en carbono de 1 a 10 % en peso. También este ácido silícico hidrofobizado se moltura a continuación.

5 En ambos casos, ácido silícico hidrófilo e hidrófobo, para la molturación es necesaria una entrada de energía específica de 200 a 2000 kJ/kg, preferentemente 500 a 1800 kJ/kg, de modo muy especialmente preferente 700 a 1500 kJ/kg. La entrada de energía específica se calcula según: entrada de energía específica = $(P_D - P_{D,0}) \times t/m$, con P_D = potencia total introducida, $P_{D,0}$ = potencia sin carga, t = tiempo de entrada de energía, m = masa de ácido silícico empleado.

10 La entrada de energía se efectúa en el mejor de los casos con un agregado con una potencia de al menos 1 kW, preferentemente 1 a 20 kW, de modo especialmente preferente 2 a 10 kW. Es especialmente preferente el empleo de un molino de bolas rotacional. Las bolas de molturación son preferentemente de acero. En el caso de empleo de un molino de bolas rotacional, P_D se refiere a la potencia total introducida, es decir, incluyendo ácido silícico y bolas de molturación. $P_{D,0}$ describe la potencia sin carga, es decir, sin ácido silícico ni bolas de molturación. El volumen de carga de ácido silícico pirógeno en el molino de bolas rotacional asciende preferentemente a 10 hasta 80 % en volumen, preferentemente 20 a 50 % en volumen, referido respectivamente al volumen del molino de bolas rotacional. El tiempo de molturación asciende preferentemente a 0,1 hasta 120 minutos, de modo especialmente preferente 0,2 a 60 minutos, de modo muy especialmente preferente 0,5 a 10 minutos. En la molturación se puede añadir agua, hasta un 3 % en peso, referido a la cantidad de ácido silícico.

20 Se ha mostrado que, mediante este paso de tratamiento, las estructuras de agregado y las dimensiones de agregado se modifican. El diámetro de agregado máximo de tal ácido silícico molturado se sitúa solo en 100 a 200 nm por regla general. Además, el grado de ramificación y el número de partículas primarias es reducido por agregado.

La tabla muestra los datos de un análisis de imagen para aproximadamente 2000 agregados según la norma ASTM D 3849 para el ácido silícico especialmente apropiado en el sistema de barnizado según la invención, tras molturación, en comparación con ácido silícico no molturado.

25 Tabla: estructura y dimensiones de agregado antes/después de molturación

		Ácido silícico antes de molturación	Ácido silícico después de molturación
Superficie	nm ²	41111	13417
Volumen	nm	3002	947
Medida convexa	nm	1056	446
Diámetro mínimo	nm	244	107
Diámetro máximo	nm	393	167
Superficie vacía	%	26	38
Grado de ramificación		13,2	5,29
Número de partícula primaria/agregado		584	167
Agregado circular	%	0,09	0,34
Elipsoidal	%	4,23	30,3
Lineal	%	22,2	41,1
Ramificado	%	72,6	28,0

La superficie según BET se determina según la norma DIN ISO 99277, y la densidad de masa apisonada según la norma DIN EN ISO 787/11.

30 El espesado, en mPas, se determina en una dispersión de polvo de silicio en una resina de poliéster insaturada, como cocondensados de ácido orto- o meta-ftálico y ácido maleico o fumárico, o sus anhídridos, y un diol de bajo peso molecular, como por ejemplo etilenglicol, 1,2- o 1,3-propanodiol, 1,2- o 1,3- o 1,4-butanodiol o neo-pentilglicol ((CH₃)₂C(CH₂OH)₂), o polioles, como pentaeritrita, preferentemente disueltos en 30 a 80 % en peso, preferentemente 60 a 70 % en peso, en un diluyente reactivo olefínico como disolvente, como por ejemplo monoestireno. La viscosidad de la resina de poliéster asciende a 1300 +/- 100 mPas a una temperatura de 22°C. Se introducen 7,5 g de polvo de dióxido de silicio en 142,5 g de resina de poliéster a una temperatura de 22°C, y se dispersan por medio de un Dissolver a 3000 min⁻¹. Se mezclan 60 g de esta dispersión con otros 90 g de resina de poliéster insaturada, y se repite el proceso de dispersión. Se denomina espesante el valor de viscosidad en mPas de la dispersión a 25°C,

medido con un viscosímetro de rotación a una tasa de cizallamiento de $2,7 \text{ s}^{-1}$. Como resina de poliéster insaturada es apropiado, a modo de ejemplo, Ludopal® P6, BASF.

5 El segundo componente esencial del sistema de barnizado según la invención es un óxido metálico antiincrustante. Se debe entender por antiincrustante el hecho de que este óxido metálico sea apto para retardar, reducir o impedir una colonización superficial por animales, incluyendo microorganismos, y plantas sobre objetos en los que se han incorporado las partículas mediante revestimiento, en especial en objetos que están en contacto con agua, en especial agua marina.

10 El óxido metálico antiincrustante se selecciona preferentemente a partir del grupo constituido por óxido de cobre, dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de manganeso, óxido de vanadio, óxido de estaño y óxido de cinc. También es posible que el sistema de barnizado contenga varios de estos óxidos metálicos antiincrustantes. Muestra los mejores resultados un sistema de barnizado cuyo componente principal del óxido metálico antiincrustante es óxido de cobre (I).

15 El óxido metálico antiincrustante se presenta preferentemente en forma esférica y/o esferoidal, y presenta un diámetro de partícula medio de 1 a $20 \mu\text{m}$. No obstante, también se pueden emplear otras formas, como por ejemplo estructuras aciculares.

Se obtienen los mejores resultados cuando el diámetro, o en el caso de estructuras aciculares el lado más largo, del óxido metálico antiincrustante, son mayores que el diámetro de agregado medio de ácido silícico pirógeno. Es especialmente preferente una proporción de diámetro 10 a 1000.

20 La proporción de óxido metálico antiincrustante se puede variar en amplios límites. El sistema de barnizado presenta preferentemente 0,5 a 60 % en peso de óxido metálico antiincrustante.

25 También la proporción de ácido silícico pirógeno en el sistema de barnizado se puede variar en amplios límites. No obstante, se descubrió que el sistema de barnizado muestra las mejores propiedades antiincrustantes cuando la proporción de ácido silícico pirógeno presenta al menos 3 % en peso, mejor al menos 5 % en peso, referido al sistema de barnizado. Es especialmente preferente un intervalo de 5 a 40 % en peso. Tales proporciones elevadas no se pueden obtener con ácido silícico pirógeno convencional, como se obtiene a partir del proceso de combustión, debido a su acción fuertemente espesante.

30 Las imágenes SEM de un sistema de barnizado modelo, que contiene partículas de Cu_2O y un ácido silícico pirógeno, molido, muestran que la superficie de las partículas de Cu_2O está recubierta herméticamente de ácido silícico finamente dividido, pirógeno. En este caso no se trata de estructuras núcleo-cubierta como se describen en el estado de la técnica, en las que la cubierta está enlazada sólidamente con el núcleo. En el presente caso se debe partir más bien de interacciones electrostáticas.

35 Por regla general, el sistema de barnizado según la invención contiene también resinas filmógenas. Son polímeros apropiados a tal efecto acrilatos, resinas de silicona, poliésteres, poliuretanos y resinas basadas en sustancias naturales. El sistema de barnizado contiene preferentemente resinas hinchables o hidrosolubles para facilitar una liberación de los óxidos metálicos antiincrustantes. Pueden ser resinas hinchables o hidrosolubles acrilatos de sililo o metacrilatos de sililo, como acrilato de tributilsililo, acrilato de trifenilsililo, acrilato de fenildimetilsililo, acrilato de difenildimetilsililo, acrilato de trimetilsililo, acrilato de triisopropilsililo, o los correspondientes metacrilatos o acrilatos metálicos. También resinas basadas en colofonia pueden ser componentes del sistema de barnizado según la invención.

40 Otro objeto de la invención es un sustrato revestido con el sistema de barnizado. En principio son apropiados todos los sustratos, a modo de ejemplo aquellos de metal, material sintético o fibra de vidrio. El revestimiento se puede aplicar por medio de procedimientos conocidos, como inmersión, extensión, pulverización o aplicación con espátula.

45 Otro objeto de la invención es el empleo del sistema de barnizado para el revestimiento de la zona acuática de una embarcación recreativa, de un barco comercial, de una construcción a sumergir en agua, como embarcaderos, muros de contención, plataformas de extracción petrolíferas, marcas de navegación o sondas de medición.

50 La presente invención permite la producción de un sistema de barnizado con un componente antiincrustante y un ácido silícico especial, pirógeno, con alta densidad de masa apisonada y espesado reducido. Para la producción, los componentes se introducen con agitación en la matriz de barnizado con baja entrada de energía, a modo de ejemplo por medio de un Dissolver. Como se describe en el estado de la técnica, no son necesarias entradas de energía elevadas.

Ejemplos

Tabla 1: sustancias de empleo

Ácido silícico		1	2
Superficie según BET	m ² /g	209	184
Densidad de masa apisonada	g/l	133	182
Espesado (25°C)	mPas	330	290
Contenido en carbono	% en peso	0	1,2

- 5 Introducción de ácido silícico y óxido de cobre (I) en un barniz de colofonia sin óxido metálico antiincrustante: disposición de 350 g de barniz de colofonia en el vaso de PE. Adición de 10 - 25 % de xileno. Bajo agitación por medio de Dissolver (disco Ø 50mm). Adición de ácido silícico 1, o bien ácido silícico 2. Dispersión de 15 min por medio de Dissolver (disco Ø 50mm, 3500 rpm). A continuación en molino de perlas: 1400 g de perlas de óxido de circonio estabilizadas con Ce, 2-3 mm, 15 minutos, 2000 rpm, disco de molturación triple, adición de óxido de cobre (I). Dispersión de 5 min a 2000 rpm con disco de molturación triple, después filtrado de las perlas.
- 10 Aplicación a mano por medio de rodillo de pintar (de velo corto (4 mm), rodillo de terciopelo de barnizado, 10 cm de anchura) sobre placas de ensayo de PVC pulidas (20x20 cm); 100 µm de grosor de capa anhidra

Tabla 2: composición de los barnices y valoración

Ejemplo		1	2	3
Ácido silícico 1	% en peso	0	10	0
Ácido silícico 2	% en peso	0	0	10
Cu ₂ O	% en peso	5	5	5
Valoración de vegetación ¹⁾		69	100	100

1) Cubierta de vegetación según la norma ASTM 6990-03 después de 3 meses de exposición a la intemperie en el mar del norte, Norderney (100: perfecta, 0% defectuosa; 0: completamente defectuosa)

REIVINDICACIONES

- 1.- Sistema de barnizado, caracterizado por que contiene un óxido metálico antiincrustante y un ácido silícico pirógeno, presentando el ácido silícico pirógeno una superficie según BET de 150 a 400 m²/g, determinada según la norma DIN ISO 99277,
- 5 una densidad de masa apisonada de 100 a 300 g/l, determinada según la norma DIN EN ISO 787/11, y un espesado de menos de 500 mPas a 25°C, medido según la descripción, y siendo obtenible el ácido silícico pirógeno tras molturación con una entrada de energía específica de 200 a 2000 kJ/kg, preferentemente 500 a 1800 kJ/kg, de modo muy especialmente preferente 700 a 1500 kJ/kg, calculada según
- 10 entrada de energía específica = $(P_D - P_{D,0}) \times t/m$,
con P_D = potencia total introducida,
 $P_{D,0}$ = potencia sin carga,
 t = tiempo de entrada de energía,
 m = masa de ácido silícico empleado.
- 15 2.- Sistema de barnizado según la reivindicación 1, caracterizado por que el óxido metálico antiincrustante se selecciona a partir del grupo constituido por óxido de cobre, dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de manganeso, óxido de vanadio, óxido de estaño y óxido de cinc.
- 3.- Sistema de barnizado según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que la proporción de óxido metálico antiincrustante es 0,5 a 60 % en peso, referido al sistema de barnizado.
- 20 4.- Sistema de barnizado según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la proporción de ácido silícico pirógeno es 5 a 40 % en peso, referido al sistema de barnizado.
- 5.- Sistema de barnizado según una de las reivindicaciones citadas anteriormente, caracterizado por que, en el caso de los ácidos silícicos pirógenos, se trata de ácidos silícicos hidrófilos o hidrófobos.
- 6.- Sistema de barnizado según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que contiene resinas filmógenas.
- 25 7.- Sustrato revestido con el sistema de barnizado según las reivindicaciones 1 a 6.
- 8.- Empleo del sistema de barnizado según las reivindicaciones 1 a 6 para el revestimiento de la zona acuática de una embarcación recreativa, de un barco comercial, de una construcción a sumergir en agua.