

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 853 073**

(51) Int. Cl.:

**C09D 5/16** (2006.01)  
**C01B 33/158** (2006.01)  
**C09D 7/62** (2008.01)  
**B01J 13/00** (2006.01)  
**C08K 3/08** (2006.01)  
**C09D 7/40** (2008.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.03.2011 PCT/EP2011/053130**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **09.09.2011 WO11107521**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.03.2011 E 11712493 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.12.2020 EP 2542629**

---

(54) Título: **Partículas de gel cargadas para composiciones antiincrustantes**

(30) Prioridad:

**02.03.2010 DK 201070079**

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

**14.09.2021**

(73) Titular/es:

**AEROGEL APS (100.0%)  
Lersø Park Allé 38  
2100 København Ø, DK**

(72) Inventor/es:

**TOFTE JESPERSEN, HENRIK**

(74) Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 853 073 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**

Partículas de gel cargadas para composiciones antiincrustantes

5 CAMPO DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere al campo de los componentes de control de pulido de composiciones y pinturas antiincrustantes o sistemas similares de lixiviación controlada para buques y construcciones marinas estacionarias.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Las superficies de los buques expuestas al agua de mar son propensas a la deposición de organismos animales y vegetales. El proceso biológico, que se denomina incrustamiento (*fouling*), puede dar lugar a la formación de una costra gruesa y dura que plantea varios problemas en relación con el mantenimiento, el consumo de combustible y la disponibilidad operacional de los buques oceánicos. Se han intentado varias formas de evitar el incrustamiento, pero actualmente se combate el incrustamiento mediante el uso de las denominadas pinturas antiincrustantes, que liberan lentamente biocidas en el agua de mar.

20 En las pinturas modernas utilizadas para el control del incrustamiento en barcos/buques comerciales, el pulido es una característica esencial que asegura que la concentración de biocidas en la superficie sea suficiente con el tiempo, y que la biopelícula/macroincrustamiento se minimice. En la mayoría de las pinturas, el sistema de aglutinantes se pule más lento de lo necesario para una disminución eficaz del incrustamiento. La velocidad de pulido deseada se logra mediante la introducción de pigmentos y cargas/rellenos en la pintura. En las pinturas antiincrustantes comerciales se utiliza Cu<sub>2</sub>O, óxido cuproso y/o ZnO, óxido de zinc para mejorar el control de pulido.

25 Las restricciones al uso de biocidas en pinturas han puesto bajo presión el uso de Cu y Zn, ya que el Cu constituye una carga biocida permanente en el medio ambiente y el Zn se bioacumula. Por lo tanto, hay un interés por encontrar reemplazos adecuados para compuestos de Cu y Zn que podrían proporcionar las mismas velocidades de pulido favorables.

30 SUMARIO DE LA INVENCIÓN

Con el fin de superar las limitaciones mencionadas anteriormente de las composiciones conocidas utilizadas para controlar el proceso de pulido en las pinturas utilizadas para el control del incrustamiento, la presente invención proporciona composiciones que comprenden un gel donde hay atrapado al menos un componente. En el contexto de la presente solicitud se hace referencia a las partículas de gel cargadas como "S". "S" pueden mejorar el pulido de una manera controlada, ya sea debido a la hidrólisis y/o debido a las propiedades mecánicas adecuadas, y produce una lixiviación controlada del al menos un componente atrapado.

40 Generalmente, una pintura contiene un aglutinante, que es el componente formador de película de la pintura, y partículas de diferentes tipos (pigmentos y/o rellenos) en cantidades hasta la concentración crítica de pigmento en volumen, también llamada CPVC, que es el límite para humedecer todos los pigmentos/partículas con el sistema aglutinante. La velocidad de pulido de las pinturas puede considerarse la tasa de eliminación de los componentes de la pintura.

45 Llenar una pintura con partículas de gel S será posible hasta el límite donde las partículas de gel S - junto con otras partículas incluidas en una formulación - comienzan a entrar en contacto físico. El aglutinante llena así los vacíos en el empaque suelto de partículas S. La relación entre el aglutinante y S es en esta situación la concentración crítica de S.

50 Si las partículas S se pulen más rápido, es decir, se eliminan más rápido de la superficie de la pintura que el aglutinante, las partículas S que desaparecen crearán canales de agua en la superficie de la pintura y, por lo tanto, permitirán el ataque de la pintura a una cierta profundidad por debajo de la superficie, de esta forma, se garantiza una velocidad de pulido suficiente y, por lo tanto, también una velocidad de liberación suficiente, o lixiviación del compuesto o compuestos activos/biocida.

55 Otra manera de lograr una superficie más grande es permitir la dilatación de las partículas en la superficie.

Para lograr una superficie más grande mediante la creación de canales de agua como se ha mencionado anteriormente, puede ser beneficioso que las partículas S contengan un polímero o aglutinante hidrosoluble/degradable en agua.

Los solicitantes han descubierto ahora que la colofonia, la colofonia hidrogenada o sus derivados polimerizados hidrosolubles/degradables en agua pueden ser empleados con esta función.

65 La colofonia es una masa resinosa natural no volátil obtenida de *Pinus palustris* Miller y otras especies tales como *Pinus linnae*. No es un polímero, aunque contiene principalmente una mezcla de ácidos carboxílicos diterpénicos

tricíclicos discretos (ácido abiético, ácido pimárico e isómeros estructurales del ácido abiético, ver Figura 1), y pequeñas cantidades de componentes no ácidos.

La colofonia contiene aproximadamente un 90% de "ácidos de colofonia" (Fig. 1). Los ácidos de colofonia son ácidos monocarboxílicos y tienen una fórmula molecular típica C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>. Los ácidos de colofonia prominentes incluyen el

5 ácido abiético (y sus formas isoméricas) con enlaces dobles conjugados, y el ácido pimárico con enlaces dobles no conjugados. Las moléculas de ácido de colofonia poseen dos centros químicamente reactivos, los enlaces dobles y el grupo carboxilo.

10 Los enlaces dobles de los ácidos de colofonia pueden polimerizarse para formar, por ejemplo, el dímero de colofonia como se muestra en la Figura 2 para el ácido abiético.

Los enlaces dobles de una molécula de ácido de colofonia también pueden ser hidrogenados para formar la

15 colofonia hidrogenada - también conocida como ácido tetrahidroabiético - que todavía contiene un grupo carboxílico adecuado para la formación de éster, pero no enlaces dobles.

El grupo ácido carboxílico de una molécula de ácido de colofonia (incluyendo la colofonia hidrogenada) también

20 puede ser reaccionado con un ligante para formar un nuevo derivado de la colofonia polimerizable. En la fig. 3 se muestra cómo un ligante de longitud 1-3 átomos de carbono con un grupo epoxi en un extremo y un grupo acrilato en el otro puede reaccionar con el grupo carboxilo del ácido de colofonia hidrogenada para formar un derivado de colofonia con un grupo acrilato polimerizable unido. Se puede formar el derivado análogo a partir de la propia colofonia, es decir, a partir del ácido abiético y sus isómeros.

Este derivado de la colofonia puede ser polimerizado *in situ* en el gel, formando así una estructura de acrilato con los

25 restos de colofonia injertados. Es difícil determinar el grado de polimerización dentro del gel, pero la estructura de acrilato formada supuestamente contiene aproximadamente 10.000-100.000 unidades de éster de colofonia repetitivas.

La colofonia inmovilizada de esta manera se inmovilizará en el gel en medios no acuosos. Sin embargo, cuando se

30 expone al agua de mar a ph 8.2, la ligación del éster se hidroliza lentamente y libera colofonia. La carga del gel puede realizarse con un contenido de acrilato de colofonia de hasta un 95 por ciento en peso.

Debido a su baja solubilidad en agua, la colofonia se ha utilizado en pinturas antiincrustantes durante muchos años

35 como parte del sistema aglutinante. Debido a su buena solubilidad en los disolventes normalmente utilizados en las

pinturas, la colofonia terminará como parte integrada de la fase de aglutinante en la formación de la película de

pintura, y por lo tanto tendrá una influencia significativa en la velocidad de pulido de la película de pintura.

Sin embargo, de acuerdo con la presente invención, la colofonia puede ser introducida no solo como parte del

40 sistema aglutinante, sino también como parte de la fase de partículas sólidas de la pintura llenando o cargando

dichas partículas de gel S con colofonia o con un derivado polimerizado de la misma, según lo descrito

anteriormente. La colofonia puede ser polimerizada por diversos medios diferentes, por ejemplo por catálisis ácida,

calentamiento, radiación UV o por polimerización iniciada por radicales libres.

Cuando las partículas cargadas son expuestas al agua de mar, no solo las partículas de gel en sí pueden afectar el

45 comportamiento de pulido, sino que también la colofonia o el polímero hidrosoluble/degradable en agua dentro de

las partículas de gel puede participar en el proceso de pulido.

Los solicitantes han descrito anteriormente la influencia beneficiosa sobre las propiedades de las pinturas cuando se

50 añaden aerogeles en la solicitud del PCT WO 2009062975. Estos geles pueden atrapar varias mezclas de

compuestos activos. En WO 2009062975 se especificó que el componente activo/compuesto activo típico es tan

grande que su liberación se determinará principalmente por la ruptura de la red de gel. El tamaño típico de estos

compuestos será de 1-2 nm.

Las condiciones de acuerdo con la presente invención son muy diferentes, ya que la colofonia es una sustancia

55 natural de peso molecular aproximadamente 300 Dalton y en consecuencia de dimensiones mucho más pequeñas

que los componentes y compuestos atrapados descritos en WO 2009062975.

Dependiendo de la afinidad hacia diferentes componentes en una formulación de pintura, la colofonia, los polímeros

60 de colofonia o los polímeros degradables en agua en general pueden filtrarse de una estructura de gel húmedo. Con

el fin de controlar el atrapamiento de tales polímeros, se pueden utilizar diferentes métodos, métodos que son el

centro de atención de la invención. Mediante el empleo de colofonia polimerizada o de derivados de la colofonia, los

poros de las partículas finales de gel seco S quedan "obstruidas", lo que evita que se escape cualquier cantidad

menor de material no polimerizado, hasta que la estructura de gel en sí se ha pulido lo suficiente para exponer una

nueva capa de la partícula de gel.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere, por lo tanto, a un método para producir partículas de gel cargadas con polímero para el control de pulido en pinturas antiincrustantes mediante la incorporación de uno o más polímeros hidrosolubles o degradables en agua preparados de colofonia o uno o más derivados de colofonia en una estructura de gel portadora, dicho método comprende las siguientes etapas:

- 5      a.     Preparar un gel seco adecuado y, posteriormente, sumergir las partículas de gel en una solución de uno o más monómeros relevantes necesarios para producir dicho polímero hidrosoluble o degradable en agua, y posteriormente realizar la polimerización *in situ*, o
- 10     b.     Preparar un gel húmedo adecuado (alcogel) e intercambiar el líquido madre en el gel húmedo con una solución saturada de dicho uno o más polímeros hidrosolubles o degradables en agua, a dichas etapas le siguen opcionalmente la molienda de las partículas de gel cargadas de polímero obtenidas por cualquiera de las etapas a y b anteriores a partículas más finas, ya sea antes de la adición a una formulación de pintura, o durante el procesamiento posterior de la pintura.

- 15    En una realización de la invención, el gel portador puede estar en forma húmeda. En una realización diferente el gel portador puede estar en una forma seca tal como un xerogel, aerogel, criogel o aeromosil.

La presente invención se refiere además a las partículas de gel cargadas con polímero obtenidas mediante los métodos de la presente invención descritos anteriormente, y a partículas de gel cargadas con polímero, en donde el método de preparación implica una o más etapas llevadas a cabo en presencia de dióxido de carbono bajo condiciones supercríticas.

La carga de colofonia o uno o más polímeros hidrosolubles/degradables en agua en geles por cualquiera de los métodos anteriores tendrá un efecto significativo sobre las propiedades de pulido y la dilatación de la superficie de la pintura final.

El gel puede ser un aerogel, un criogel, un xerogel o un aeromosil dependiendo de la necesidad de la pintura en cuestión.

30    Las partículas cargadas con polímero pueden usarse ahora como un componente combinado de pigmento/aglutinante en la pintura con una concentración que alcanza la velocidad de pulido deseada. Antes de mezclarse con los demás componentes de la pintura, las partículas de gel obtenidas mediante cualquiera de los métodos anteriores pueden ser molidas a partículas más finas antes de añadirlas a una formulación de pintura o durante el posterior procesamiento de la pintura.

35    Dado que los polímeros degradables en agua se hidrolizan lentamente en agua, las partículas de gel proporcionarán un medio para la penetración del agua en la superficie como se ha comentado anteriormente. La estructura de gel puede controlar la penetración del agua a una superficie óptima del polímero degradable en agua, lo que permite el control de la velocidad de disolución de dicho polímero.

40    Los polímeros hidrosolubles/degradables en agua utilizados pueden mezclarse con biocidas orgánicos adecuados en la lista de biocidas aceptados, tales como, por ejemplo, Econea™, Sea-Nine™ o piritonas solubles. De este modo, la velocidad de liberación del biocida lleva aparejada la disolución de los polímeros hidrosolubles / degradables en agua y la distribución de partículas de gel en la pintura. Además, se puede llenar parcialmente el gel en sí mismo con biocidas aceptables, lo que mejora el efecto biocida.

45    Por lo tanto, la presente invención se refiere además al uso de partículas de gel cargadas con polímero obtenidas mediante los métodos de la invención como componentes para el control de pulido en pinturas antiincrustantes.

50    En otro aspecto, la presente invención se refiere además a un método para lograr un control de pulido en pinturas antiincrustantes, dicho método comprende agregar partículas de gel cargadas con polímero obtenidas mediante el método de la invención a la formulación de pintura relevante durante el procesamiento de la pintura.

55    En aún otro aspecto, la presente invención se refiere además a un método para mejorar la velocidad de pulido de las pinturas antiincrustantes, dicho método comprende agregar partículas de gel cargadas con polímero obtenidas mediante el método de la invención a la formulación de pintura relevante durante el procesamiento de la pintura.

## FIGURAS

- 60    La figura 1 muestra los llamados "ácidos de colofonia", que son ácidos monocarboxílicos y tienen una fórmula molecular típica C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>. Los ácidos de colofonia prominentes incluyen el ácido abiético con enlaces dobles conjugados y el ácido pimárico con enlaces dobles no conjugados. Los ácidos de colofonia son los componentes principales de la colofonia.
- 65    La figura 2 muestra una reacción de polimerización mediante la cual dos moléculas de ácido abiético se convierten en un dímero.

En la Figura 3 se muestra cómo un ligante de longitud 1-3 átomos de carbono con un grupo epoxi en un extremo y un grupo acrilato en el otro puede reaccionar con el grupo carboxilo del ácido de colofonia hidrogenada (ácido tetrahidroabiético) para formar un derivado de colofonia (monómero) con un grupo acrilato polimerizable unido. La figura 3 muestra además cómo este derivado de colofonia puede ser polimerizado formando así una estructura de acrilato con restos de colofonia injertados. Es difícil determinar el grado de polimerización dentro del gel, pero la estructura de acrilato formada supuestamente contiene aproximadamente 10.000-100.000 unidades de éster de colofonia repetitivas.

## 10 DEFINICIONES

El término "sol", en el presente contexto, significa una solución de varios reactivos que están siendo sometidos a reacciones de hidrólisis y condensación. El peso molecular de las especies de óxido producidas aumenta continuamente. A medida que estas especies crecen, pueden comenzar a ligarse en una red tridimensional.

El término "alcogel", en el presente contexto, significa un gel húmedo que puede ser retirado de su envase original y puede sostenerse solo. Un alcogel consta de dos partes, una parte sólida y una parte líquida. La parte sólida está formada por la red tridimensional de partículas de óxido ligadas. La parte líquida (el disolvente original de la Sol) llena el espacio libre que rodea la parte sólida. Las partes líquidas y sólidas de un alcogel ocupan el mismo volumen aparente.

El término "fluído supercrítico", en el presente contexto, significa una sustancia que está por encima de su presión crítica y temperatura crítica. Un fluido supercrítico posee algunas propiedades en común con los líquidos (densidad, conductividad térmica) y algunas en común con los gases (llena su contenedor, no tiene tensión superficial).

El término "aerogel", en el presente contexto, significa lo que queda cuando la parte líquida de un alcogel es eliminada sin dañar la parte sólida. La eliminación de la parte líquida puede lograrse, por ejemplo, mediante la extracción supercrítica. Si se hace correctamente, el aerogel conserva la forma original del alcogel y al menos el 50% (típicamente >85%) del volumen del alcogel.

El término "xerogel", en el presente contexto, significa lo que queda cuando la parte líquida de un alcogel es eliminada por evaporación o por métodos similares. Los xerogeles pueden conservar su forma original, pero a menudo se rompen. La contracción durante el secado es a menudo extrema (-90%) para algunos xerogeles.

El término "criogel", en el presente contexto, significa lo que queda cuando un alcogel se congela y la parte previamente líquida del alcogel se elimina por evaporación manteniendo el alcogel congelado todo el tiempo. Los xerogeles pueden conservar su forma original, pero a menudo se rompen. La contracción durante el secado puede ser importante para algunos criogeles. La adición de tensioactivos adecuados en el alcogel puede aliviar este problema.

El término "Aeromosil", en el presente contexto, significa Aerogel de Silicato Modificado Orgánicamente, que se puede obtener modificando las estructuras de aerogel de silicato con polímeros flexibles y que contienen orgánicos tales como el polidimetilsiloxano (PDMS).

Los geles vacíos de la invención en general tienen densidades en el rango de 0,05 a 0,8 g/cm<sup>3</sup>. Al cargar el gel, la densidad aumentará según la cantidad y las propiedades de los compuestos cargados. Normalmente, las densidades de los geles cargados serán inferiores a 2,0 g/cm<sup>3</sup>.

La absorción de colofonia y otros compuestos en los aerogeles hace que los geles sean significativamente más densos que los aerogeles puros, pero se distinguen claramente de las películas de vidrio denso que pueden ser preparadas a partir de los mismos geles de partida por completo colapso, ya que tales películas tienen densidades similares a los vidrios correspondientes, es decir, 2,2 a 4,8 g/cm<sup>3</sup>.

El término "colofonia", en el presente contexto, comprende un material que consiste principalmente en ácido abiético y sus isómeros, o colofonia hidrogenada que es un producto de reacción saturado refinado (es decir, hidrogenado). Para el propósito de esta invención, la colofonia puede también ser funcionalizada en el grupo carboxílico para obtener un monómero polimerizable, incluyendo ésteres y amidas de ácido abiético y sus isómeros.

El término "polímero degradable en agua", en el presente contexto, se refiere a polímeros tales como grupos químicos que contienen poliacrilatos y metacrilatos que, al entrar en contacto con el agua, pueden ser hidrolizados con el tiempo. Los grupos químicos típicos comprenden grupos éster y amida.

El término "velocidad de pulido", en el presente contexto, puede considerarse la velocidad de eliminación de los componentes de pintura cuando una superficie pintada es expuesta al agua de mar.

La velocidad de pulido ideal para una pintura antiincrustante depende del tipo de buque o barco de recreo para el que el producto está dirigido. Por lo tanto, normalmente se desea una velocidad de pulido baja para los barcos que navegan continuamente, y una velocidad de pulido más alta para el mercado de yates. De acuerdo con la presente invención, pueden producirse partículas de gel cargadas con polímero que permiten una gama muy amplia de velocidades de pulido en la pintura antiincrustante final, atendiendo así los requisitos de un amplio segmento de buques, yates, barcos, embarcaciones, boyas, estructuras costa afuera y cualquier otro objeto sumergido y construcciones marinas, tanto estacionarias como no estacionarias, para las que se debe evitar el incrustamiento.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

De acuerdo con la presente invención, ciertas moléculas tales como la colofonia, colofonia hidrogenada, derivados de colofonia degradables en agua y/o polímeros degradables en agua de la misma u otros polímeros degradables en agua pueden quedar atrapadas en partículas de gel, tales como partículas de aerogel o aeromosil.

Pueden añadirse las partículas de gel resultantes a composiciones antiincrustantes, tales como pinturas, para controlar la velocidad de pulido de dichas composiciones. Otros componentes pueden estar atrapados en las partículas de gel de acuerdo con la invención, tales como por ejemplo biocidas y/o partículas de metal que pueden tener una influencia beneficiosa en las propiedades de las pinturas finales producidas que contienen las partículas de gel.

En una realización preferida, las partículas de gel de la invención se utilizan en pinturas antiincrustantes para proporcionar un control de pulido.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere, por lo tanto, a un método para producir partículas de gel cargadas con polímero para el control de pulido en pinturas antiincrustantes mediante la incorporación de uno o más polímeros hidrosolubles o degradables en agua preparados a partir de colofonia o uno o más derivados de colofonia en una estructura de gel portador, dicho método comprende las siguientes etapas:

- a. Preparar un gel seco adecuado y, posteriormente, sumergir las partículas de gel en una solución de uno o más monómeros polimerizables relevantes necesarios para producir dicho polímero hidrosoluble o degradable en agua, y posteriormente realizar la polimerización *in situ*, o
- b. Preparar un gel húmedo adecuado (alcogel) e intercambiar el líquido madre en el gel húmedo con una solución saturada de dicho uno o más polímeros hidrosolubles o degradables en agua, seguido por, opcionalmente, la molienda de las partículas de gel cargadas con polímero obtenidas por cualquiera de las etapas a y b anteriores a partículas más finas, ya sea antes de la adición a una formulación de pintura, o durante el procesamiento posterior de la pintura.

En una realización preferida de la invención, el uno o más polímeros hidrosolubles o degradables en agua tiene una estructura de poliacrilato o polimetacrilato.

En otra realización específica de la invención, el atrapamiento ocurre preparando un gel seco adecuado seguido por la inmersión de dicho gel en una solución del uno o más monómeros relevantes necesarios para producir dicho uno o más polímeros hidrosolubles o degradables en agua, y posteriormente realizar la polimerización del monómero adsorbido *in situ*.

En otra realización de la invención, el atrapamiento se produce intercambiando el líquido madre en un gel húmedo (alcogel) ya preparado con una solución saturada del uno o más polímeros relevantes hidrosolubles o degradables en agua.

En la invención, uno o más monómeros relevantes necesarios para producir dicho polímero hidrosoluble o degradable en agua se seleccionan entre colofonia, derivados de colofonia tales como colofonia hidrogenada, o ácido abiético e isómeros del ácido abiético.

En una realización preferida adicional de la invención, uno o más monómeros relevantes necesarios para producir dicho polímero hidrosoluble o degradable en agua contienen una funcionalidad o grupo acrilato o metacrilato polimerizable. En una realización de la invención, uno de los monómeros relevantes es la colofonia. En una realización diferente, uno de los monómeros relevantes es la colofonia hidrogenada. En una realización diferente, uno de los monómeros relevantes es la colofonia hidrogenada derivada en el grupo carboxi para contener un ligante con un grupo acrilato o metacrilato polimerizable unido. En una realización diferente, uno de los monómeros relevantes es seleccionado entre ácido abiético e isómeros de ácido abiético.

En una realización adicional, el monómero relevante es un producto o derivado a base de colofonia, que contiene un grupo hidrolizable tal como un éster o una amida.

En una realización de la invención, los polímeros hidrosolubles o degradables en agua son creados *in situ* a partir de uno o más monómeros relevantes por polimerización.

En otro aspecto, la presente invención se refiere además a las partículas de gel cargadas con polímero obtenidas mediante los métodos de la presente invención descritos anteriormente, y a partículas de gel cargadas con polímero, en donde el método de preparación implica una o más etapas llevadas a cabo en presencia de dióxido de carbono bajo condiciones supercríticas.

5 En una realización de la invención, las partículas de gel cargadas con polímero comprenden además uno o más biocidas, tales como, por ejemplo, Econeal™, Sea-Nine™ o piritonas solubles.

10 En otra realización de la invención, las partículas de gel cargadas con polímero comprenden además partículas de metal, tales como partículas de Ag y/o Cu.

15 En otro aspecto, la presente invención se refiere además al uso de partículas de gel cargadas con polímero obtenidas mediante los métodos de la invención como componentes para el control de pulido en pinturas antiincrustantes.

20 En una realización específica, las partículas de gel cargadas con polímero obtenidas mediante los métodos de la invención se utilizan como componentes para el control de pulido en pinturas antiincrustantes para Yates y otros tipos de embarcaciones privadas.

25 En otra realización específica, las partículas de gel cargadas con polímero obtenidas mediante los métodos de la invención se utilizan como componentes para el control de pulido en pinturas antiincrustantes para barcos y embarcaciones comerciales.

30 En otra realización específica, las partículas de gel cargadas con polímero obtenidas mediante los métodos de la invención se utilizan como componentes para el control de pulido en pinturas antiincrustantes para boyas, estructuras costa afuera y cualquier otro objeto sumergido.

35 En otra realización específica, las partículas de gel cargadas con polímero obtenidas mediante los métodos de la invención se utilizan como componentes para el control de pulido en pinturas antiincrustantes para otros tipos de construcciones marinas estacionarias y no estacionarias expuestas al agua de mar o sumergidas en agua de mar.

40 En otra realización específica, las partículas de gel cargadas con polímero obtenidas mediante los métodos de la invención se utilizan como componentes para el control de pulido en pinturas antiincrustantes para el uso en tuberías y otras partes de equipos incluyendo bombas y tanques de almacenamiento diseñados para transportar o bombear agua no potable tal como agua refrigerante de las centrales eléctricas, aguas residuales, desagües y similares.

45 En otro aspecto, la presente invención se refiere además a un método para lograr un control de pulido en pinturas antiincrustantes, dicho método comprende agregar partículas de gel cargadas con polímero obtenidas mediante el método de la invención a la formulación de pintura relevante durante el procesamiento de la pintura.

50 En aún otro aspecto, la presente invención se refiere además a un método para mejorar la velocidad de pulido de las pinturas antiincrustantes, dicho método comprende agregar partículas de gel cargadas con polímero obtenidas mediante el método de la invención a la formulación de pintura relevante durante el procesamiento de la pintura.

55 La presente invención será ejemplificada en lo siguiente por los siguientes ejemplos no limitantes:

#### Ejemplo 1

60 Preparación de un derivado de colofonia polimerizable

Se disolvieron 20,25 g de colofonia hidrogenada en 100 ml de Metil etil cetona (MEK) seca y se añadieron 72 mg de hidroquinona y 360 mg de bromuro de tetrametilamonio. Se disuelve una solución de 11,6 g de metacrilato de glicidilo en 10 ml de MEK seca y se añade lentamente a la mezcla de reacción a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se deja bajo atmósfera de nitrógeno. Despues de agitar durante 15 minutos, se eleva la temperatura a 80 °C y la mezcla de reacción se deja durante 24 horas.

65 Después de enfriamiento, se elimina la MEK por destilación al vacío. Se redissuelve el material ceroso amarillento en cloruro de metileno y se lava con una solución acuosa al 5% de hidróxido de sodio y luego lavado con una solución de salmuera y finalmente con agua. Se seca la solución de cloruro de metileno sobre sulfato de sodio y se elimina el disolvente por destilación al vacío. El rendimiento es del 82%.

#### Ejemplo 2

70 Un aerogel preparado a partir de TMOS como se describe:

Se mezclaron 86,5 ml de TMOS (ortosilicato de tetrametilo, tetrametoxisilano) con 400 ml de MeOH en un agitador magnético durante 15 minutos y se añadieron 50 ml de solución de amoníaco al 0,5 %. Después de 2 minutos de agitación vigorosa, se permitió que el gel descansara sin agitar y gelificara en 15 minutos adicionales.

- 5 Se cortaron 300 g del gel preparado en trozos y se colocaron en un recipiente de flujo de alta presión de 500 ml. Después de dejar que el MeOH fluya lentamente app © ml/ minuto durante varios días con el fin de eliminar el contenido de agua, se elevó la temperatura a 40°C y se presurizó gradualmente el recipiente con MeOH hasta 100 bares con una velocidad de 3 bares/minuto.
- 10 El reactor fluyó con CO<sub>2</sub> a 100 bares de presión y una temperatura de 40°C durante 9 horas a un caudal de 6-7 g de CO<sub>2</sub>/minuto. Luego, se purgó lentamente el gas de CO<sub>2</sub> durante varias horas dejando el aerogel de sílice hidrófilo seco para su recogida del recipiente.
- 15 Para la preparación de aerogeles más hidrófobos, puede usarse en parte MTMS (metiltrimetoxisilano) como reemplazo de TMOS utilizando el mismo procedimiento descrito anteriormente.

Ejemplo 3

- 20 Se trituró el material producido en el ejemplo 2 para producir pequeños grumos por debajo de 1 cm<sup>3</sup> y se sumergió en una solución en diclorometano de monómero de colofonia y un poco de AIBN como iniciador de polimerización. Después de la evaporación del disolvente, se añadió xileno y se calentó el material suspendido hasta 85 °C. Se permitió que se produjera la polimerización durante aproximadamente 15 minutos. Se enfrió el material y se lavó varias veces con xileno para eliminar los monómeros de colofonia no reaccionados y, en caso necesario, se secó al vacío antes de su uso.

Ejemplo 6a

- 30 Se preparó un aerogel preparado a partir de TMOS como se describe en el ejemplo 2. Se trituró el material para producir pequeños grumos por debajo de 1 cm<sup>3</sup> y se colocó en un recipiente con una solución de monómero a base de colofonia y Econea™ (un biocida orgánico) en acetona. Se calentó el recipiente hasta aproximadamente 52°C, momento en el cual se obtuvo una solución de colofonia y Econea™ en acetona. El recipiente se mantuvo a esta temperatura durante aproximadamente 4 horas. Se separó el gel lleno de la solución de la colofonia y se secó al vacío antes de su uso.

Ejemplo 6b

Se llevó a cabo el procedimiento del Ejemplo 6a con Sea-Nine™ como el biocida.

## REIVINDICACIONES

- 5        1. Un método para producir partículas de gel cargadas con polímero para el control de pulido en pinturas antiincrustantes mediante la incorporación de uno o más polímeros hidrosolubles o degradables en agua preparados a partir de colofonia o uno o más derivados de colofonia en una estructura de gel portador, dicho método comprende las siguientes etapas:
- 10      a. Preparar un gel seco adecuado y, posteriormente, sumergir las partículas de gel en una solución de uno o más monómeros relevantes necesarios para producir dicho polímero hidrosoluble o degradable en agua, y posteriormente realizar la polimerización *in situ*, o
- 15      b. Preparar un gel húmedo adecuado (alcogel) e intercambiar el líquido madre en el gel húmedo con una solución saturada de dicho uno o más polímeros hidrosolubles o degradables en agua, seguido opcionalmente por molienda de las partículas de gel cargadas con polímero obtenidas mediante cualquiera de las etapas a y b anteriores a partículas más finas ya sea antes de añadirlas a una formulación de pintura o durante el posterior procesamiento de la pintura.
- 20      2. El método de la reivindicación 1 en donde el gel portador es un xerogel, aerogel, criogel o aeromosil seco.
- 25      3. El método de la reivindicación 1 en donde el gel portador es un gel húmedo preparado por el intercambio del líquido madre en un gel húmedo ya preparado (alcogel) con una solución saturada de dicho uno o más polímeros hidrosolubles o degradables en agua preparados a partir de colofonia o uno o más derivados de colofonia.
- 30      4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que uno o más polímeros hidrosolubles o degradables en agua son creados *in situ* a partir de un monómero relevante mediante polimerización.
- 35      5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que uno o más monómeros relevantes necesarios para producir dichos polímeros hidrosolubles o degradables en agua se seleccionan entre colofonia, derivados de colofonia tales como colofonia hidrogenada, o ácido abiético e isómeros de ácido abiético.
- 40      6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que las partículas de gel cargadas con polímero comprenden además uno o más biocidas.
- 45      7. El método de la reivindicación 6 en donde el biocida se selecciona entre piritionas solubles.
- 50      8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde las partículas de gel cargadas con polímero comprenden además partículas de metal.
- 55      9. El método de la reivindicación 8 en donde las partículas de metal se seleccionan entre partículas de Ag o Cu, o una mezcla de las mismas.
- 60      10. Partículas de gel cargadas con polímero obtenidas mediante el método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 65      11. Partículas de gel cargadas con polímero de acuerdo con la reivindicación 10 en donde el método de preparación implica una o más etapas realizadas en presencia de dióxido de carbono en condiciones supercríticas.
- 70      12. El uso de partículas de gel cargadas con polímero obtenidas mediante el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9 como componentes para el control de pulido en pinturas antiincrustantes.
- 75      13. Un método para lograr un control de pulido en pinturas antiincrustantes, dicho método comprende agregar partículas de gel cargadas con polímero obtenidas mediante el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9 a la formulación de pintura relevante durante el procesamiento de la pintura.
- 80      14. Un método para mejorar la velocidad de pulido de las pinturas antiincrustantes, dicho método comprende agregar partículas de gel cargadas con polímero obtenidas mediante el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9 a la formulación de pintura relevante durante el procesamiento de la pintura.

FIGURA 1/3

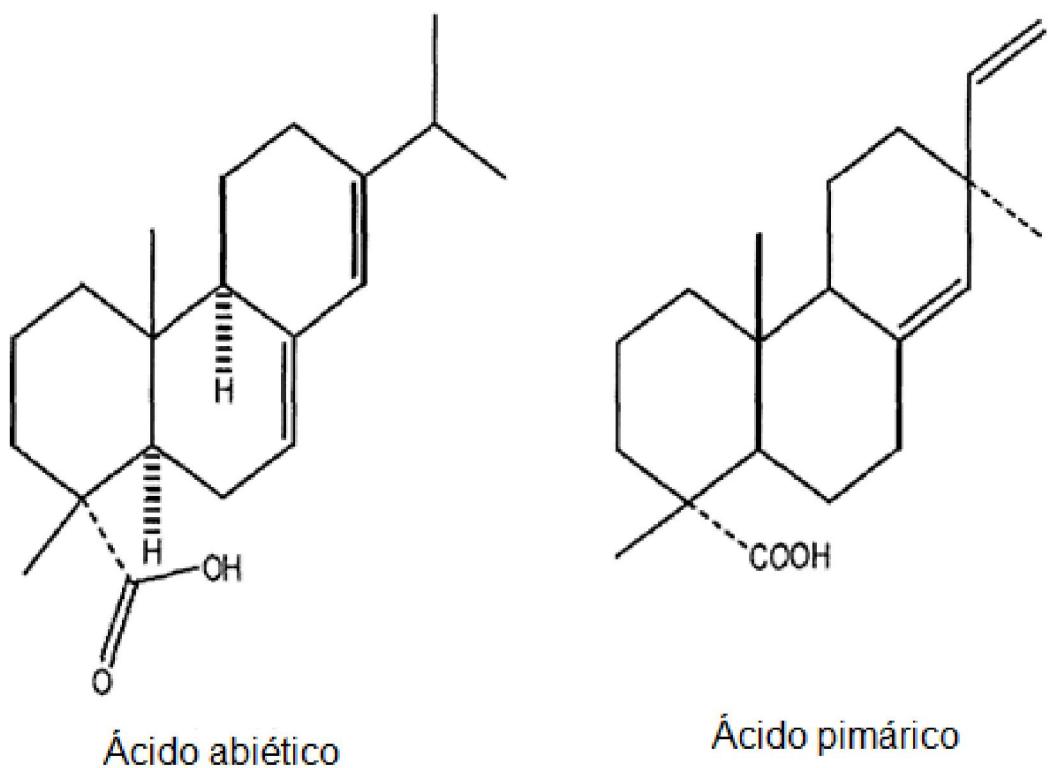


FIGURA 2/3

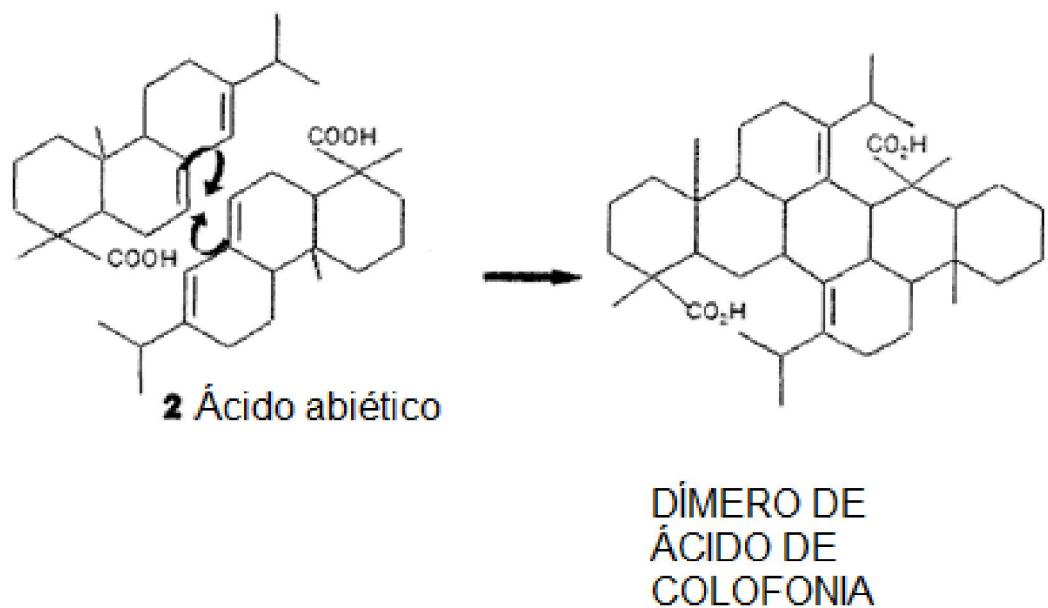


FIGURA 3/3

