



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 345 449**

51 Int. Cl.:
A01N 25/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05798057 .5**

96 Fecha de presentación : **14.09.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1791424**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.06.2007**

54 Título: **Microencapsulación de biocidas y agentes antiincrustantes.**

30 Prioridad: **14.09.2004 US 609741 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.09.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.09.2010

73 Titular/es: **MICROTEK LABORATORIES, Inc.**
5747 Executive Boulevard
Dayton, Ohio 45424, US

72 Inventor/es: **Hart, Ronald, Lee;**
Virgallito, David, Russell y
Work, Dale, Ellis

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 345 449 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

Microencapsulación de biocidas y agentes antiincrustantes.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones microencapsuladas de derivados de isotiazolona y su uso como biocidas o agentes anti-incrustantes. En particular, la presente invención se refiere a la (4,5-dicloro-2-n-octil-3(2H))-isotiazolona microencapsulada y al uso de microcápsulas en pinturas y revestimientos anti-incrustantes marinos.

10 Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere, en líneas generales, a la microencapsulación de la 4,5-dicloro-2-n-octil-3(2H) isotiazolona, DCOIT por sus siglas en inglés, un producto biocida de Rohm and Haas, y a sus análogos y derivados. Los fabricantes de pinturas y revestimientos marinos añaden biocidas a la pintura de forma habitual para evitar o inhibir la infestación no deseada de las películas de pintura por parte de microorganismos como hongos (tales como mohos y levaduras), bacterias, algas y cianobacterias (lo que se denomina “incrustación suave”) al aplicar estas pinturas en buques o estructuras submarinas, como un embarcadero. En algunos casos, también han resultado eficaces para impedir el crecimiento de percebes, gusanos de tubo y similares (lo que se denomina “incrustación fuerte”).

La DCOIT es un biocida que se ha estudiado para su uso en pinturas y revestimientos marinos para impedir o controlar la incrustación suave y fuerte. Sin embargo, la solubilidad de la DCOIT es baja en agua marina y elevada en xileno. Estas propiedades han llevado a los fabricantes que desean añadir la DCOIT a las pinturas marinas a contemplar la posibilidad de encapsular la DCOIT para así poder incorporarla a este tipo de pinturas. Las microcápsulas de DCOIT son conocidas en este ámbito, pero las cápsulas citadas en la documentación que existe hasta la fecha no han aportado resultados satisfactorios. Por ejemplo, el xileno se usa de forma habitual como disolvente o base en la formulación de pinturas marinas. A no ser que las cápsulas de DCOIT sean completamente impermeables al xileno, la DCOIT puede difundir al exterior y reaccionar con los aglomerantes de la pintura. Esto puede provocar un aumento de la viscosidad en determinadas formulaciones de pintura. La DCOIT también puede provocar una plastificación no deseada de la película de pintura. Si la microcápsula es demasiado permeable al agua, la DCOIT puede desprenderse del aglomerante poco después de aplicar la película de pintura, de modo que la pintura quede expuesta al ataque de los microorganismos en una etapa demasiado temprana de su vida útil. Es por ello que se precisan composiciones de DCOIT mejor encapsulada que aporten estabilidad al relleno de la cápsula y permitan a su vez una liberación gradual de la DCOIT al entorno marino.

La publicación 2002-053612 de Japón hace referencia a un método para añadir un fungicida después de microencapsularlo. A diferencia de la presente invención, en esta publicación no se describe un material de la pared de encapsulación con un agente dopante. De forma similar, la publicación 05-320002 de Japón hace referencia a la microencapsulación de un agente antimicrobiano. En ésta no se describe una microcápsula con un material de pared que contenga un agente dopante. Otro ejemplo es la patente EP-A-0679333 en la que se describe una 3 isotiazolona encapsulada con un revestimiento de poliurea. La pared de poliurea tampoco incorpora ningún dopante. A su vez, la patente de Estados Unidos 6395066 aporta una composición para microencapsular un biocida. Esta composición no contiene ningún dopante que permita la adhesión del biocida del material de la pared.

45 Compendio de la invención

Dado que la DCOIT es un material oleoso muy poco soluble en agua, líquido a temperaturas superiores a los 40°C aproximadamente, ciertas modalidades de la invención utilizan procesos de microencapsulación basados en sistemas de emulsiones de aceite en agua.

El material de la pared de la microcápsula, tal y como se define en la reivindicación 1, está diseñado para ser totalmente impermeable al xileno. Esto permite obtener una buena estabilidad “interna” y reduce la tendencia de la DCOIT a difundir de las cápsulas al exterior e interactuar con o plastificar los aglomerantes de la pintura en la película marina seca. La pared de la microcápsula también es permeable al agua marina. Para conseguir un buen índice de liberación de la DCOIT microencapsulada, los materiales de la pared son totalmente hidrofílicos, de modo que liberan la DCOIT a la superficie del revestimiento marino de forma gradual en presencia de agua, sobre todo de agua marina. En otra modalidad de la invención, para aumentar la liberación de agua marina se encapsulan determinados disolventes orgánicos miscibles parcialmente solubles en agua con la DCOIT para aumentar el índice de liberación de la DCOIT de la película en el agua. En algunas modalidades, se pueden utilizar disolventes como ésteres dibásicos, poliglicoles y acetatos de glicoléter e isobutirato de isobutilo para formar mezclas miscibles con la DCOIT para encapsularla.

A pesar de que la presente invención se centra en la encapsulación de la DCOIT, los especialistas en la materia reconocerán la posibilidad de poder procesar también otros derivados y análogos de la DCOIT y combinaciones de los mismos con otros biocidas de manera similar a la aquí descrita. En especial, utilizando los métodos aquí descritos pueden encapsularse otras isotiazolonas hidrofóbicas poco solubles en agua (p.ej, con una solubilidad inferior al 2% y especialmente inferior al 1% en agua a temperatura ambiente) como la 2 n-octil-3 (2H) isotiazolona (OII por sus siglas en inglés), las benzoisotiazolonas (BIT) y sus derivados alquilos, solos o en combinación con otro u otros biocidas.

Descripción detallada de la invención

La DCOIT puede encapsularse utilizando diferentes materiales de pared para proporcionar estabilidad al relleno frente xileno y aportar una liberación controlada de la DCOIT al ser expuesta al agua (p.ej. agua natural o marina).
 5 Según la invención, las microcápsulas pueden limitar la liberación de la DCOIT encapsulada a límites inferiores al 10% y, preferiblemente, al 5% en xileno a una temperatura ambiente de 45°C ó 90 días.

Según la invención, se utiliza una microcápsula con una pared formada a partir de un alcohol polivinílico hidrolizado y una resina fenólica con esta finalidad. En las microcápsulas formadas a partir de alcoholes polivinílicos (PVA) parcialmente hidrolizados, el carácter hidrofílico de la pared de la cápsula puede ajustarse variando la cantidad de PVA. El alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado y los componentes de la resina fenólica de urea-resorcinol-formaldehído se incorporan a la pared capsular en una relación de 4 a 8 partes en peso de PVA parcialmente hidrolizado y 20 a 30 partes de resina fenólica. El proceso de encapsulación para crear estas microcápsulas es bien conocido y se ilustra en el Ejemplo 1. Tal como se puede ver en este ejemplo, para evitar que la DCOIT reaccione con los materiales de la pared se mezcla con un disolvente diluyente, por ejemplo un disolvente aromático sustituido como el SAS 310 de Nisseki Chemical.

En una modalidad de la invención, la pared es una pared dual con una pared interior y otra exterior, siendo la primera de melamina-formaldehído y la segunda de un polímero de PVA-URT. Un revestimiento de amino-formaldehído (por ejemplo, de melamina-formaldehído, MF) da lugar a microcápsulas muy estables e impermeables al xileno, pero tiende a ser demasiado impermeable al agua marina para poder proporcionar una buena eficacia biológica para su uso en las pinturas anti-incrustantes convencionales. Se ha observado que, al mejorar el grosor de la pared, es posible conseguir un equilibrio entre las propiedades deseadas de las microcápsulas. En una modalidad de la presente invención, el control del grosor de la pared de la microcápsula mediante la distribución del tamaño de las partículas y la relación pared-núcleo contribuye al comportamiento de la difusión o a la característica de liberación controlada de la DCOIT. En una de las modalidades, la DCOIT microencapsulada mediante un sistema de pared de amino-urea-formaldehído, el grosor deseado de la pared es de entre 0,1 y 0,2 micrones aproximadamente, o la relación pared-núcleo es de 0,03/1 a 0,05/1 en peso, dependiendo del diámetro medio de la cápsula y del perfil de distribución general del tamaño de la cápsula.

El PVA parcialmente hidrolizado actúa como un dopante en la pared de amino-urea-formaldehído. De acuerdo con una modalidad de la invención, un agente, denominado en la presente como "dopante" se incorpora en la pared de la microcápsula para potenciar la capacidad del agua para provocar la difusión de la DCOIT desde la cápsula. De acuerdo con una teoría, el dopante interfiere en la reacción de condensación de la resina de amino-urea-formaldehído y provoca defectos hidrofílicos en la pared de la microcápsula que facilitan la difusión de la DCOIT. Entre los dopantes más representativos se encuentran, por ejemplo: los alcoholes polivinílicos parcial y totalmente hidrolizados, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, metilcelulosa, hidroxietilmetilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, hidroxibutylmetilcelulosa, etilhidroxietilcelulosa y polietilenglicoles. Pese a que la cantidad de dopante utilizada varía en función de la naturaleza y el grosor de la pared, en una modalidad específica, los dopantes se incorporan a la pared en una cantidad aproximada del 2 al 10% en peso, en relación con el peso de los materiales de la pared. En las cápsulas con paredes gruesas, se espera que la cantidad de dopante necesaria sea superior a la cantidad que resulta eficaz en cápsulas con paredes más finas.

En una modalidad de la invención, la DCOIT se mezcla con un disolvente parcialmente miscible en agua para aumentar la liberación de agua natural o marina o la extracción de la DCOIT. Ejemplos de disolventes parcialmente solubles en agua incluyen los ésteres y éteres y, en especial, los ésteres dibásicos como el adipato dimetílico, o una mezcla de adipato de isobutilo, glutamato de diisobutilo y succinato de diisobutilo, políglicol P-1200, y el acetato glicol éter EB. En una modalidad de la invención se utilizan disolventes orgánicos miscibles parcialmente solubles en agua en proporciones aproximadas de entre el 0,5 y el 5% en agua. El límite superior de solubilidad en agua no es un límite absoluto, pero refleja el hecho de que si el disolvente es más soluble en agua puede que se desplace a la fase continua y no permanezca con la DCOIT para potenciar su difusión. Es recomendable utilizar disolventes hidrofílicos con un elevado punto de ebullición, por ejemplo disolventes con puntos de ebullición superiores a 175°C. Si el punto de ebullición del disolvente es demasiado bajo, es difícil retenerlo en la microcápsula durante el proceso de secado. En una modalidad específica, el disolvente con un elevado punto de ebullición parcialmente soluble en agua se incorpora al núcleo en una cantidad del 5 al 50% aproximadamente y en otras modalidades en una cantidad que oscila aproximadamente del 10 al 25% en peso, basándose en el peso de la DCOIT.

En algunas modalidades se ha utilizado una cápsula con una pared dual. En concreto, se ha utilizado el proceso de encapsulación dual con una primera pared interfacial de polímero acrílico y una segunda pared de PVA-urea-resorcinol-glutaraldehído, tal y como se describe con mayor detalle en el Ejemplo 3. El sistema dual acrílico-PVA-URG resulta ventajoso porque aporta un formaldehído libre. Normalmente, la encapsulación basada sólo en PVA-URG o en un polímero acrílico da lugar a cápsulas bastante permeables que son difíciles de recuperar en forma de polvo. Sin embargo, la combinación de los dos sistemas para crear paredes de cápsula híbridas ha dado lugar a cápsulas secas en polvo no aglomeradas, de flujo libre.

En otra modalidad de la presente invención se utiliza un proceso de encapsulación dual con una primera pared interfacial constituida por un polímero acrílico y un polímero de PVA-urea-resorcinol-formaldehído (TJRF), tal y como se ilustra en el Ejemplo 4. En una modalidad más de la presente invención, ilustrada en el Ejemplo 5, se obtienen

ES 2 345 449 T3

microcápsulas compuestas por una pared dual con una primera pared formada por el producto de una reacción interfacial de un poliisocianato aromático y una segunda pared formada por el polímero de condensación PVA-urea-resorcinol-formaldehído (URF). Otros sistemas de pared de microcápsulas que pueden utilizarse en otras modalidades incluyen una pared de MF reencapsulada en PVA-URF (Ejemplo 6); cápsulas con una pared de MF reencapsuladas con el polímero PVA-urea-resorcinol-glutaraldehído (Ejemplo 7); una pared de PVA-URF reencapsulada mediante un proceso MF; una pared hidrofílica que contiene un primer revestimiento de gelatina y goma arábiga y un recubrimiento de resina de melamina-formaldehído o un polímero de condensación de urea-resorcinol-formaldehído (Ejemplos 8 y 9).

En cuanto a los sistemas de pared dual, la MF aporta un aumento significativo en la estabilidad en xileno, y la pared de PVA-URF intensifica el carácter hidrofílico del recubrimiento para facilitar la difusión de la DCOIT al entorno acuoso. El sistema de pared dual aporta resistencia a las capas para minimizar así los daños que sufren las cápsulas durante la formulación de pinturas y su pulverización en los cascos de los buques. Las mejores características de la DCOIT microencapsulada se obtienen regulando el grosor de los dos materiales de pared para conseguir un equilibrio entre la estabilidad frente al xileno y la difusión de la DCOIT en agua marina.

En otra modalidad de la invención, la DCOIT se encapsula primero en una fina pared de MF (p. ej. con un grosor inferior a 0,1 micrones) y posteriormente se encapsula en una pared de PVA tal y como se ha descrito anteriormente. En este caso, para llevar a cabo la encapsulación con un sistema PVA-URF puede que no sea necesario utilizar un disolvente diluyente como el SAS 310, ya que la pared de MF evita que la DCOIT reaccione con los componentes de la pared. De este modo, el proceso de encapsulación dual permite encapsular la DCOIT sin el efecto diluyente del disolvente y por lo tanto ofrece un producto más rentable. Naturalmente, puede continuar usándose un disolvente parcialmente miscible en agua para potenciar la difusión de la DCOIT.

En una modalidad de la presente invención, se describen microcápsulas con múltiples revestimientos. Éstas están constituidas por una primera pared interfacial formada por la reacción de un poliisocianato aromático, una segunda pared de gelatina-goma arábiga y una tercera pared de revestimiento de resina de melamina-formaldehído (Ejemplo 10). El sistema de 3 paredes isocianato/gelatina-goma arábiga/MF es sólo otro método para controlar la permeabilidad pared-cápsula en un entorno acuoso. La interfaz de gelatina-isocianato reduce la difusión prematura de la DCOIT en pinturas basadas en xileno. La reacción interfacial del poliisocianato en conjunción con el polímero de PVA-URF proporciona otro método para microencapsular la DCOIT. La membrana interfacial de poliuretano o poliurea formada por la reacción del isocianato con el PVA o con una poliamina aporta una barrera adicional que mejora la estabilidad de la cápsula en pinturas marinas anti-incrustantes.

Según una modalidad de la invención, las microcápsulas deben ser pequeñas para poder usarlas en aplicaciones en spray y poder aportar una mejor distribución del ingrediente activo en la película de pintura. En una modalidad, el tamaño de las cápsulas oscila entre 5 y 40 micrones aproximadamente, siendo las más habituales de entre 5 y 20 micrones aproximadamente. La distribución del biocida mejora con cápsulas más pequeñas, inferiores a 10 micrones.

Normalmente las microcápsulas se secan antes de incorporarlas en la formulación de una pintura. Para secar las microcápsulas se puede utilizar cualquier proceso convencional, incluyendo el secado por atomización. Sin embargo, en algunos casos, en determinadas pinturas basadas en agua, es posible incorporar las microcápsulas en la pintura sin necesidad de secarlas.

Según una modalidad de esta invención, el biocida encapsulado se combina con un formador de películas o un aglomerante, como los formadores de películas y aglomerantes propuestos para utilizarse en pinturas marinas, *gel coats* y similares (p. ej. resinas naturales o sintéticas o resinas de colofonia), para formar composiciones para revestimientos. En una modalidad de la invención, se pueden preparar composiciones de pintura marina anti-incrustante. Este tipo de pinturas pueden prepararse incorporando las microcápsulas aquí descritas en una cantidad que sea suficiente para aportar las propiedades anti-incrustantes deseadas. Los especialistas en la materia pueden determinar estas cantidades empíricamente. Los ejemplos de pinturas marinas descritos en la documentación que son útiles para la presente invención contienen cerca del 50% en peso de microcápsulas (o en otros casos, del 10 al 25% en peso), xileno u otra base de disolvente, alrededor del 20 o 30% en peso de resinato de zinc para plastificar la resina aglomerante, alrededor del 10 al 20% en peso de resina aglomerante, del 0 al 50% aproximadamente (0 en otros casos del 30 al 40%) de pigmento óxido cuproso y del 4 al 6% en peso de un modificador tixotrópico de la viscosidad. En general, los ingredientes se mezclaron de manera minuciosa como sigue:

se introducen 200 ml de una composición de pintura en un recipiente metálico hermético de 0,5 l de capacidad junto con 100 ml (volumen aparente) de perlas de vidrio con un diámetro de 2-3 mm. Se agita el recipiente durante 45 minutos en un agitador mecánico. Se separa la composición final de la pintura de las perlas de vidrio por filtración. El biocida DCOIT microencapsulado se incorpora en la pintura en la cantidad necesaria para aportar las propiedades de anti-incrustantes deseadas (p.ej alrededor del 3 al 10% en peso). La cantidad necesaria depende de la velocidad a la que la DCOIT difunde de las microcápsulas. En una modalidad de la invención, se añade la cantidad de cápsulas necesaria para aportar un 2% de DCOIT en la película seca.

La DCOIT microencapsulada también podría aplicarse como biocida de liberación controlada en el látex o en pinturas con base de aceite, revestimientos, adhesivos, sellantes, calafateados, masillas y materiales de parcheo, materiales

ES 2 345 449 T3

de construcción, materiales para techos como tejas de asfalto, compuestos poliméricos, procesamiento de papel, revestimientos para papel, conservación de la madera, torres de refrigeración de agua, fluido para el trabajo de metales y, en general, como conservante. Además, a pesar de que el presente debate se centra en las pinturas basadas en xileno, las técnicas de encapsulación aquí descritas también pueden ser útiles para aportar resistencia a los disolventes y mayor estabilidad al relleno en pinturas basadas en otros disolventes, tales como cetonas de 3-10 C, más específicamente cetonas de 5-7 C (p.ej metilisobutilcetona (MIBK), isoamilmetilcetona, hexanona, etc.), alcoholes de 1-10 C, en especial alcoholes de 4-6 C (p.ej, n-butanol y el 2-butoxietanol), hidrocarburos aromáticos y alifáticos de 5-50 C, en especial hidrocarburos de 5-32 C, y aún más específicamente, hidrocarburos de 5-19 C (p.ej, éter de petróleo, etilbenceno y trimetilbenceno); y en pinturas que contienen plastificantes como los ésteres de fosfato y ésteres aromáticos.

Según otra modalidad de la invención, se pueden combinar dos o más microcápsulas que liberen el biocida a diferentes velocidades. Por ejemplo, puede usarse una microcápsula que libere el biocida después de o durante un pequeño intervalo de tiempo y otra(s) microcápsula(s) que libere(n) el biocida después de o durante un periodo de tiempo un poco más largo. Estas microcápsulas pueden estar compuestas por diferentes materiales de pared o tener paredes con diferente grosor, según otras modalidades de la invención.

En los siguientes ejemplos no excluyentes se detalla en mayor profundidad la presente invención: Aquellos ejemplos que no estén dentro del campo de aplicación de las reivindicaciones se proporcionan únicamente a modo de comparación.

Ejemplo 1

Microencapsulación del biocida Kathon 287T con un disolvente diluyente

Se preparó una fase acuosa con 160 gramos de una solución acuosa al 5% de los alcoholes polivinílicos, Vinol 540 y Vinol 125 (ambos del fabricante Air Products) y 300 gramos de agua. La fase acuosa se calentó a 40°C.

El material del núcleo se prepara como una mezcla de 100 gramos de Kathon 287T (97%), fabricado por Rohm and Haas, y 100 gramos de un disolvente aromático sustituido, el SAS 310, fabricado por Nisseki Chemical, y se calienta a 40°C. La fase acuosa y el material del núcleo se añaden a un mezclador Waring de un cuarto de galón (0,946 l) y la dispersión acuosa resultante se emulsiona a velocidad moderada durante unos 15 minutos para crear una emulsión aceite en agua de gotitas de un tamaño que oscila entre los 10 y 40 micrones. La emulsión se transfiere a un vaso de precipitados de 1 litro. La suspensión acuosa se agita lentamente mediante un rotor manteniendo la temperatura alrededor de los 40°C. A esta emulsión se añade, lentamente, una disolución de 4 gramos de urea y 10 gramos de resorcinol en 60 gramos de agua. A continuación, se añade a la mezcla, gota a gota, una disolución de 2 gramos de sulfato sódico en 30 gramos de agua. Posteriormente, se añade una disolución de 30 ml de formaldehído al 37%, gota a gota, y 10 minutos más tarde se añaden 20 ml de una disolución de ácido sulfúrico al 10% en un intervalo de 5 minutos. Se calienta la suspensión acuosa a 45°C, transcurrida una hora aproximadamente, se añaden, gota a gota, una disolución de 4 gramos de urea, 6 g de resorcinol, 50 g de agua y 20 ml de formaldehído al 37%. La disolución puede dividirse en dos partes, añadir una mitad en un intervalo de 15 minutos, dejar reposar la mezcla otros 15 minutos y añadir la segunda mitad. Pasada una hora, se añade una solución idéntica a la anterior del mismo modo. La suspensión acuosa se calienta a 55°C y se agita durante 16 horas. Esta suspensión acuosa de microcápsulas se enfría a temperatura ambiente y se ajusta el pH a 7,0 con una solución de hidróxido sódico al 10%. Acto seguido, se diluye con agua y se pasa por un tamiz de 125-150 micrones para eliminar el aire encapsulado y cualquier tipo de residuo. Después, se deja reposar la mezcla para permitir que las microcápsulas sedimenten. Se decanta el líquido sobrenadante y el concentrado de microcápsulas se mezcla con agua. A la suspensión acuosa resultante se añade una pequeña cantidad de sílice Syloid 244, de la empresa W.R Grace Company, y se agita. Las microcápsulas se filtran al vacío con un papel de filtro Whatman 4.0 y se secan en secadoras de bandeja para obtener 230 gramos de un polvo seco no aglomerado. La mayoría de microcápsulas obtenidas tienen un tamaño de entre 10 y 40 micrones y pueden incorporarse en la composición de pinturas marinas para dotarlas de propiedades anti-incrustantes. Las microcápsulas se sometieron a pruebas para establecer su estabilidad en xileno. Se añadieron 50 mg de la muestra a 50 ml de xileno y, periódicamente, se analizaron pequeñas alícuotas de xileno espectrofotométricamente para determinar la cantidad de DCOIT difundida a través de la pared de la cápsula. También se analizaron muestras tras haber sido almacenadas. Transcurridos 56 días a temperatura ambiente, se observó que se liberó un 1,1% de DCOIT.

Ejemplo 2

(Sólo a modo de comparación)

Microencapsulación del biocida Neat Kathon 287T

La microencapsulación del Kathon 287T se lleva a cabo en una fase acuosa continua para obtener microcápsulas con una pared de amino-formalehído. Se prepara una fase acuosa compuesta por una solución de 27,5 g de un 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 otro recipiente se calientan 32,5 g de Kathon 287T 97%, fabricado por Rohm and Haas, a 45°C para formar un líquido. Se prepara una emulsión dispersando el Kathon fundido en la fase acuosa mediante un mezcla-

ES 2 345 449 T3

dor Ika-Works y una turbina de alta velocidad controlada para producir gotitas de Kathlon con un tamaño mayoritario de 10-50 micrones. Manteniendo la temperatura a 45°C durante el proceso de emulsión, se añaden 5,58 g de Cymel 385, fabricado por Cytec, para estabilizar la emulsión. Transcurridos 15 minutos, se reduce la velocidad de agitación y se añaden otros 1,79 g de la resina Cymel 385 manteniendo la temperatura cercana a 50°C. Transcurridos unos pocos minutos, se añade una solución del 5% de alcohol polivinílico Vinyl 540 de Air Products, y a continuación se añaden 11 g de una solución salina de dihidrógeno fosfato de potasio al 15% durante el transcurso de 10 minutos. Se aumenta lentamente la temperatura de la suspensión acuosa de microcápsulas a 65°C y, alrededor de una hora y media después de la adición de sal, se añaden 2,06 gramos de urea. Después de mezclar durante otras 4 horas a 65°C, se enfría a temperatura ambiente y se ajusta el pH a 7,0 con una solución de hidróxido potásico al 45%. La suspensión acuosa se diluye 1:1 con agua y se pasa por un tamiz de 125 micrones para eliminar el aire encapsulado y los residuos que pueda haber. Se dejan sedimentar las microcápsulas y se decanta el líquido sobrenadante. El concentrado de microcápsulas se mezcla en agua generando una nueva suspensión acuosa y se repite el proceso de decantación. Las microcápsulas se mezclan en agua para generar una nueva suspensión acuosa, se filtran al vacío con un papel de filtro Whatman 4.0 y se secan sobre secadoras de bandeja en el banco de trabajo del laboratorio o en un horno caliente. Las microcápsulas obtenidas son un polvo seco no aglomerado, que ya puede incorporarse en la formulación de pinturas marinas para proporcionar un revestimiento marino, según una modalidad de la invención. Las microcápsulas fueron sometidas a la prueba de extracción con xileno descrita en el Ejemplo I y se observó que se liberaba un 1,4% de la DCOIT pasados 56 días a temperatura ambiente.

20 Ejemplo 3A

Microencapsulación del biocida DCOIT con una pared dual de acrílico y PVA-urea-resorcinol-glutaraldehído

25 (Sólo a modo de comparación)

Se prepara una fase interna mezclando Kathon 287T (150 g) a una temperatura de unos 50°C con metacrilato de metilo (10 g), diacrilato de 1,4-butanediol (10 g) y trimetacrilato de trimetilopropano (10 g). Justo antes de que se genere la emulsión, se añade y se mezcla perpivalato de terbutilo (1 g) en la fase interna. La fase interna se homogeneiza en agua (254 g) que contiene alcohol polivinílico (Elvanol 50-42) (6 g) utilizando un mezclador de 1 litro durante 10 minutos, hasta que se forme una emulsión estable. A continuación se transfiere la emulsión a un vaso de precipitados de 1 litro equipado con un sistema de agitación, un termómetro y suministro de nitrógeno y se desoxigena con nitrógeno durante una hora a la vez que se calienta a 90°C. Una vez retirado el nitrógeno se mantiene el conjunto a 90°C durante una hora y media antes de enfriarlo a 45°C. La emulsión que se obtiene contiene partículas poliméricas con una pared polimérica que encapsula al Kathon 287T con un tamaño medio de partículas de 19 micrones.

A continuación, las partículas de Kathon 287T encapsulado se someten a un segundo tratamiento a 45°C en el que se añade, gota a gota, sulfato de aluminio TG al 8,3% durante el transcurso de 12 minutos, ácido sulfúrico 10% en volumen (34 g) durante 12 minutos y una mezcla de urea (2 g), resorcinol (1,5 g) y agua (20 g) también durante 12 minutos. Posteriormente se añade una mezcla de guteraldehído al 25% (5 g) y agua (5 g), gota a gota y muy lentamente, durante 20 minutos para evitar que se produzca la agregación. A continuación se realiza una segunda adición de urea (2 g), resorcinol (15 g) y agua (20 g) durante 12 minutos, seguida de una mezcla de 25% de guteraldehído (5 g) y agua (5 g), gota a gota, durante 12 minutos. Acto seguido, se realiza una tercera adición gota a gota de urea (2 g), resorcinol (15 g) y agua (20 g) durante 12 minutos, seguida de una mezcla de 25% de guteraldehído (5 g) y agua (5 g) durante 12 minutos. Una vez completadas todas las adiciones se aumenta la temperatura de 45°C a 50°C y se mantiene así durante la noche para que cure durante 16 horas aproximadamente. Después de enfriar y neutralizar el pH, las microcápsulas se filtran y se secan para obtener un polvo fino no aglomerado que ya puede incorporarse a la formulación de pinturas marinas para aportar un revestimiento marino, según una modalidad de la invención.

50 Ejemplo 3B

(Sólo a modo de comparación)

55 Se repite el Ejemplo 3A utilizando una disolución de sulfato de sodio en polvo (2 g) disuelto en agua (30 g) en lugar del sulfato de aluminio. La solución de sulfato sódico se añade gota a gota durante el transcurso de 12 minutos. De nuevo se obtiene un polvo que ya puede incorporarse en la formulación de pinturas marinas para aportar un revestimiento marino, según una modalidad de la invención.

60 Ejemplo 4

Proceso de encapsulación dual con una primera pared interfacial formada por un polímero acrílico y una segunda de polímero PVA-urea-resorcinol-formaldehído

65 Se prepara una fase interna mezclando Kathon 287T fundido (150 g) a una temperatura de unos 50°C con metacrilato de metilo (10 g), diacrilato de 1,4, butanediol (10 g) y trimetacrilato de trimetilopropano (10 g). Justo antes de que se genere la emulsión, se añade y se mezcla perpivalato de terbutilo (1 g) a la fase interna. La fase interna se

ES 2 345 449 T3

homogeneiza con agua (453 g) que contiene alcohol polivinílico (Elvanol 50-42) (6 g) y (Elvanol 71-30) (6 g) utilizando un mezclador Waring de 1 litro durante 8 minutos, hasta que se forme una emulsión estable. A continuación se transfiere la emulsión a un vaso de precipitados de 1,5 litros, equipado con un mecanismo agitador, un termómetro y suministro de nitrógeno, y se desoxigena con nitrógeno durante una hora, a la vez que se calienta a 90°C. Una vez retirado el nitrógeno, se mantiene el conjunto a 90°C durante una hora y media antes de enfriarlo a 40°C. La emulsión que se obtiene contiene partículas poliméricas con una pared polimérica que encapsula al Kathon 287T con un tamaño medio de partículas de 19 micrones. A continuación, las partículas de Kathon 287T encapsulado obtenidas se someten a un segundo tratamiento a 40°C en el que se añaden gota a gota una mezcla de urea (3 g), resorcinol (7,5 g) y agua (45 g) durante 12 minutos. Posteriormente se añade una disolución de sulfato sódico en polvo (1,5 g) y agua (22,5 g), gota a gota, durante 10 minutos. A continuación, se añade una solución al 37% de formaldehído (22,5 ml), gota a gota, durante 10 minutos. Se deja 10 minutos a 40°C y después se añade un 10% en volumen de ácido sulfúrico, gota a gota, durante 6 minutos. Se mezcla y se calienta lentamente hasta los 45°C durante una hora. A continuación, se divide una solución de urea (3 g), agua (37,5 g) y formaldehído al 37% (15 ml) en dos mitades. La primera mitad se añade durante 12 minutos y, después de dejar reposar la mezcla durante 15 minutos a 45°C, se añade la segunda mitad. El conjunto se agita y se calienta lentamente a 48°C durante una hora. Se realiza una tercera adición de urea (3 g), resorcinol (4,5 g) agua (37,5 g) y formaldehído al 37% (15 ml) durante 12 minutos. Una vez completadas todas las adiciones se aumenta la temperatura de 48°C a 50°C y se mantiene así durante la noche para que cure durante aproximadamente 16 horas. Después de enfriar y neutralizar el pH, las microcápsulas se filtran y se secan obteniendo un producto seco que ya puede incorporarse a la formulación de pinturas marinas para dotarlas de un revestimiento marino, según una modalidad de la invención.

Ejemplo 5

25 *Microcápsulas con pared dual compuestas por una primera pared interfacial con la reacción de un poliisocianato aromático y una segunda pared formada por un polímero de condensación de PVA-urea-resorcinol-formalehído*

Se prepara una fase interna mezclando Kathon 287T fundido (90 g) a una temperatura de unos 50°C con Desmodur L 75 (Bayer) (10 g). La fase interna se homogeneiza con agua (302 g) que contiene un alcohol polivinílico (Elvanol 50-42) (4 g) y (Elvanol 71-30) (4 g) utilizando un mezclador Waring de 1 litro de capacidad durante 13 minutos hasta que se forma una emulsión estable. A continuación, la emulsión se transfiere a un vaso de precipitados de un litro equipado con un agitador mecánico y un termómetro. El conjunto se calienta a 50°C y se añade una disolución de trietilendiamina (0,5 g) y agua (10 g) gota a gota. El conjunto se mantiene a 50°C durante la noche. La emulsión obtenida contiene partículas poliméricas con una pared polimérica de poliurea que encapsula el Kathon 287 T, con un tamaño medio de partícula de 16 micrones. Las partículas de Kathon 287 T encapsulado se someten a un segundo tratamiento a 40°C en el que se lleva a cabo la adición, gota a gota, de una mezcla de urea (2 g), resorcinol (5 g) y agua (30 g) durante 12 minutos. Después, se añade una solución de sulfato sódico en polvo (1 g) y agua (15 g), gota a gota, durante 6 minutos. Acto seguido, se añade una solución de formaldehído al 37% (15 ml), gota a gota, durante 7 minutos. Se mantiene durante 10 minutos a 40°C y se añade un 10% en volumen de ácido sulfúrico, gota a gota, durante 5 minutos. Se mezcla el conjunto y se calienta lentamente a 45°C durante una hora. A continuación, se divide en dos partes una disolución de urea (2 g), resorcinol (3 g), agua (25 g) y formaldehído al 37% (10 ml). La primera parte se añade durante 12 minutos, se deja reposar durante 15 minutos a 45°C y se añade la segunda parte. Luego, el conjunto se mezcla y se calienta lentamente a 48°C durante una hora. Transcurrido este tiempo, se realiza una tercera adición de urea (2 g), resorcinol (3 g), agua (25 g) y formaldehído al 37% (10 ml) durante 12 minutos. Una vez completadas todas las adiciones se aumenta la temperatura de 48°C a 50°C y se mantiene así durante la noche para que cure durante aproximadamente 16 horas. Una vez enfriado y neutralizado el pH, las microcápsulas se filtran y se secan para obtener un aislamiento grumoso.

50 Ejemplo 6

Cápsulas con una pared de MF reencapsuladas en un polímero de PVA-URP

Se prepara una fase interna fundiendo Kathon 287T (260 g) a una temperatura de unos 50°C. La fase interna se homogeneiza en una solución acuosa A compuesta por 110,0 g de una solución del copolímero etileno-anhídrido maleico al 37% y 121,48 gramos de agua. Durante el proceso de emulsión se mantiene la temperatura a unos 50°C y se añade Cymel 385 (22,33 g), fabricado por Cytec, para estabilizar la emulsión. Transcurridos unos 15 minutos, se reduce la agitación y se obtienen unas gotitas de 10-50 micrones. A continuación, la emulsión se transfiere a un vaso de precipitados de un litro equipado con un agitador mecánico y un termómetro. A continuación se añade, gota a gota, una solución de dihidrógenofosfato de potasio. El conjunto se calienta a 65°C durante una hora y media, se deja reposar 4 horas y se deja enfriar. La emulsión que se obtiene contiene partículas poliméricas, cada una de las cuales contiene una pared polimérica de amino-formaldehído que encapsula al Kathon 287T con un tamaño de partículas medio de 16 micrones.

65 A continuación, se dividen las partículas de Kathon 287T encapsulado en dos mitades. Esta fracción (272 g) se somete a un segundo tratamiento a 45°C en el que se añade, gota a gota, una mezcla de urea (3 g), resorcinol (3 g) y agua (30 g) durante 10 minutos. A continuación, se añade una solución al 37% de formaldehído (18 ml), gota a gota, durante 7 minutos. Transcurridos 10 minutos de reposo a 45°C, se añade un 10% en volumen de ácido sulfúrico

ES 2 345 449 T3

(10 ml), gota a gota, durante 5 minutos. El conjunto se agita a 45°C durante 1 hora. A continuación, una solución de urea (3 g), resorcinol (7 g), agua (30 g) y formaldehído al 37% (25 ml) se divide en 2 partes y se añade la primera parte durante 15 minutos. Tras dejarla reposar 15 minutos a 45°C, se añade la segunda parte. Se mezcla y se calienta lentamente a 55°C durante una hora. Se calienta a 60°C durante 3 horas y se enfría. Después de enfriar y neutralizar el pH, las microcápsulas se filtran y se secan obteniendo un polvo fino no aglomerado que ya se puede incorporar a la formulación de pinturas marinas para aportar un revestimiento marino, según una modalidad de la invención. Las microcápsulas se sometieron a la prueba de extracción con xileno descrita en el Ejemplo 1, con la particularidad de que esta vez una muestra de las microcápsulas también se probó a 45°C. En esta prueba se liberó un 0,4% de la DCOIT transcurridos 28 días a temperatura ambiente y un 2,7% tras 28 días a 45°C.

Ejemplo 7A

Cápsulas con una pared de MF reencapsuladas en un polímero de PVA-URP

(Sólo a modo de comparación)

Se prepara una fase interna fundiendo Kathon 2871 (260 g) a una temperatura de 50°C. La fase interna se homogeneiza en una solución acuosa formada por una solución de 110 g del copolímero etileno-anhídrido maleico al 3,75% en 121,48 g de agua, utilizando un mezclador Waring de 1 litro de capacidad. Acto seguido, se añade Cymel 385 (22,33 g), fabricado por Cytec, para estabilizar la emulsión manteniendo una temperatura de 50°C durante el proceso de preparación de la misma. Transcurridos unos 15 minutos, se reduce la agitación y se obtienen unas gotitas de 10-50 micrones. Después, se transfiere la emulsión a un vaso de precipitados de 1 litro equipado con un mecanismo de agitación y un termómetro. Se añade una solución salina de 15% de dihidrógenofosfato de potasio gota a gota. El contenido se calienta a 65°C en el transcurso de una hora y media y se mantiene a esta temperatura durante 4 horas. Transcurrido este tiempo se deja enfriar. La emulsión resultante contiene partículas poliméricas con una pared de amino-formaldehído que encapsula al Kathon 287T, con un tamaño medio de partículas de 16 micrones. A continuación, las partículas de la suspensión acuosa de Kathon 287T encapsulada se dividen en dos mitades y se filtran obteniendo una pastilla húmeda del 80,51% (127,5 g en peso). Con la pastilla húmeda obtenida se vuelve a crear una suspensión en una mezcla de agua (254 g) que contiene alcohol polivinílico (Elvanol 50-42) (6 g) y se somete a un segundo tratamiento que consiste en añadir gota a gota sulfato de aluminio TG 8,3% (60 g) durante el transcurso de 12 minutos, 10% en volumen de ácido sulfúrico (34 g) durante 12 minutos y una mezcla de urea (2 g), resorcinol (1,5 g) y agua (20 g) durante 12 minutos, seguido de una mezcla de glutaraldehído al 25% (5g) y agua (5 g), también durante 12 minutos. Seguidamente, se realiza una tercera adición de urea (2 g), resorcinol (1,5 g) y agua (20 g) en el transcurso de 12 minutos y posteriormente se añade, gota a gota, una mezcla de glutaraldehído al 25% (5 g) y agua (5 g) durante otros 12 minutos. Después de enfriar y neutralizar el pH, las microcápsulas se filtran y se secan para obtener un polvo fino no aglomerado que ya puede incorporarse a la formulación de pinturas marinas para aportar un revestimiento marino, según una modalidad de la invención. Las microcápsulas fueron sometidas a la prueba de extracción con xileno descrita en el Ejemplo 1, con la particularidad de que esta vez se realizó también la prueba de una muestra a 45°C. En esta prueba se liberó un 0,4% de la DCOIT transcurridos 14 días a temperatura ambiente y un 3% tras 14 días a 45°C.

Ejemplo 7B

(Sólo a modo de comparación)

Se repite el Ejemplo 7A utilizando una disolución de sulfato de sodio en polvo (2 g) disuelto en agua (30 g) en lugar del sulfato de aluminio. La disolución de sulfato sódico se añade gota a gota durante 12 minutos. De nuevo se obtiene un polvo no aglomerado que ya puede incorporarse en la formulación de pinturas marinas para aportar un revestimiento marino según una modalidad de la invención.

Ejemplo 8

(Sólo a modo de comparación)

Encapsulación dual con una primera pared de gelatina/goma arábiga y una segunda pared de resina de melamina

En un vaso de precipitados de un litro montado sobre un mezclador Ika-Works y una turbina impulsora de 4 paletas, disolver 6 gramos de gelatina con un poder gelificante bloom de 300 y 6 gramos de goma arábiga secada por atomización en 240 ml de agua desionizada. Empezar mezclando a temperatura ambiente y calentar a 80°C con agitación.

Ajustar el pH para la disolución con 10% NaOH (~ pH 7). Ajustar el pH a 4,1 con 10% ácido acético. Calentar 40 gramos de Kathon 287T a 50-60°C para que se funda. Verter la disolución de gelatina/goma arábiga a un vaso de precipitados caliente y añadir el Kathon 287T fundido. Dejar emulsionar lentamente (~10 min) para conseguir el tamaño de gotas deseado (10-40 micrones). Verter de nuevo al vaso de precipitados-mezclador en un baño de agua vacío. Con un embudo de decantación, añadir 175 ml de agua desionizada caliente (50-60°C), gota a gota. Comprobar con el

ES 2 345 449 T3

microscopio que se observa una separación de fases líquido-líquido que envuelve parcialmente las gotitas. Ajustar la cantidad de agua desionizada para conseguir este resultado. Enfriar el vaso de precipitados añadiendo unos cubitos de hielo al baño de agua. A 35°C debería observarse microscópicamente la fase fluida de polímeros. Continuar enfriando a 28°C. Comprobar microscópicamente de nuevo si la solución es nítida y se observa una formación notable de la pared y pocos polímeros libres. Continuar enfriando la solución lentamente hasta alcanzar los 25°C. Debería observarse la formación de la pared y ningún polímero libre. Continuar enfriando a 15°C y, una vez alcanzada esta temperatura, añadir 10 gramos de glutareldéhidó al 25%. A continuación, añadir más hielo, agitar durante la noche, dejando que la temperatura de la reacción aumente a temperatura ambiente. Decantar 2 veces permitiendo que las cápsulas sedimenten y luego lavarlas con 300 ml de agua desionizada. Después, para aislar las cápsulas, éstas se filtran añadiendo 1,5 g de Aerosil 972R a la pastilla de filtrado y se agitan en una botella de cuello ancho para que se mezclen bien. El polvo resultante se deposita en una toalla de papel y se deja secar en el banco de trabajo durante la noche. Como resultado se obtiene un polvo no aglomerado con cápsulas (gotitas) individuales, así como también algunos agregados.

Se puede añadir una segunda pared filtrando la suspensión acuosa que se ha decantado dos veces. Con la pastilla húmeda obtenida se crea una nueva suspensión acuosa con una solución de 25 g de EMA al 3,75% y 50 ml de agua desionizada. Calentar inicialmente a 50°C a la vez que se añade, gota a gota, una solución de 3 gramos de Cymel 385 en 12 ml de agua. Una vez alcanzados los 50°C, se añaden gota a gota 10 g de una solución al 15% de dihidrógenofosfato. Calentar a 65°C y mantenerlo así durante la noche. Enfriar a temperatura ambiente y ajustar el pH a 7,0 con una disolución de hidróxido potásico al 45%. Filtrar y lavar con agua desionizada. Extender sobre una toalla de papel para que se sequen. Como resultado se obtiene un polvo no aglomerado con cápsulas (gotitas) individuales, así como algunos agregados.

Ejemplo 9

Encapsulación dual con una primera pared de gelatina/goma arábica y una segunda pared de resina de melamina

En un vaso de precipitados de un litro montado sobre un mezclador Ika-Works y una turbina impulsora de 4 paletas, disolver 6 gramos de gelatina con un poder gelificante bloom de 300 y 6 gramos de goma arábica secada por atomización en 240 ml de agua desionizada. Empezar mezclando a temperatura ambiente y calentar a 80°C con agitación.

Ajustar el pH para la disolución con 10% NaOH (~ pH 7). Ajustar el pH a 4,1 con ácido acético al 10%. Calentar 40 gramos de Kathon 278T a 50-60°C para que se funda. Verter la disolución de gelatina/goma arábica en una jarra de licuadora caliente y añadir Kathon 287T fundido. Crear una emulsión lentamente (~10 min) para obtener el tamaño de gotas deseado (10-40 micrones). Verter de nuevo al vaso de precipitados-aparato mezclador en un baño de agua vacío. Con un embudo de decantación, añadir unos 175 ml de agua desionizada (50-60°C) gota a gota. Comprobar con el microscopio que se observa una separación de fases líquido-líquido que envuelve parcialmente las gotitas. Ajustar la cantidad de agua desionizada para conseguir este resultado. Enfriar el vaso de precipitados lentamente añadiendo unos cubitos de hielo al baño de agua. A 35°C debería observarse microscópicamente la fase fluida de polímeros. Continuar enfriando a 28°C. Comprobar microscópicamente de nuevo si la solución es nítida y se observa una formación notable de la pared y pocos polímeros libres. Continuar enfriando la solución lentamente hasta alcanzar los 25°C. Debería observarse la formación de la pared y ningún polímero libre. Continuar enfriando a 15°C y, una vez alcanzada esta temperatura, añadir 10 gramos de glutareldéhidó al 25%. A continuación, añadir más hielo, agitar durante la noche, dejando que la temperatura de la reacción aumente a temperatura ambiente. Decantar 2 veces, permitiendo que las cápsulas sedimenten y lavarlas con 300 ml de agua desionizada. A continuación, para aislar las cápsulas, éstas se filtran añadiendo 1,5 g de Aerosil 972R a la pastilla de filtrado y se agitan en una botella de cuello ancho para que se mezclen bien. El polvo resultante se deposita en una toalla de papel y se deja secar en el banco de trabajo durante la noche. Como resultado se obtiene un polvo no aglomerado con cápsulas (gotitas) individuales, así como algunos agregados. Se puede añadir una segunda pared filtrando la suspensión acuosa que se ha decantado dos veces. Con la pastilla de filtrado húmeda obtenida se crea una nueva suspensión acuosa con una disolución de 25 g de EMA al 3,75% y 5 ml de agua desionizada. Calentar inicialmente a 50°C, a la vez que se añade gota a gota una solución de 2 gramos de urea y 0,2 gramos de resorcinol en 10 ml de agua. Una vez alcanzados los 50°C, se añaden gota a gota 5 g de una solución al 37% de formaldehído, 10 g de una solución de dihidrógenofosfato al 15%. Calentar a 55°C y mantenerlo así durante la noche. Enfriar a temperatura ambiente y ajustar el pH a 7,0 con una solución de hidróxido potásico al 45%. Enfriar a temperatura ambiente y ajustar el pH a 7,0 con una solución de hidróxido potásico al 45%. Filtrar y lavar con agua desionizada. Extender sobre una toalla de papel y dejar secar. Como resultado se obtiene un polvo no aglomerado con cápsulas (gotitas) individuales, así como algunos agregados.

Ejemplo 10

Microcápsulas con revestimientos múltiples de poliuretano/poliurea, gelatina/goma arábica y una resina de melamina

En un vaso de precipitados de un litro montado sobre un mezclador Ika-Works y una turbina impulsora de 4 paletas, disolver 6 gramos de gelatina con un poder gelificante bloom de 300 y 6 gramos de goma arábica secada por atomización en 240 ml de agua desionizada. Empezar mezclando a temperatura ambiente y calentar a 80°C con agitación.

ES 2 345 449 T3

Ajustar el pH para la disolución con 10% NaOH (~ pH 7). Ajustar el pH a 4,1 con ácido acético al 10%. Calentar 40 gramos de Kathon 278T a 50-60°C para que se funda. Añadir 4 gramos de Desmondure CB-75 y mezclar bien. Verter la solución de gelatina/goma arábiga a una jarra de licuadora caliente y añadir la solución de Kathon 287T. Dejar emulsionar lentamente (~10 min) para conseguir el tamaño de gotas deseado (10-40 micrones). Verter de nuevo al vaso de precipitados-mezclador en un baño de agua vacío. Con un embudo de decantación, añadir 175 ml de agua desionizada caliente (50-60°C), gota a gota. Comprobar con el microscopio que se observa una separación de fases líquido-líquido que envuelve parcialmente las gotitas. Ajustar la cantidad de agua desionizada para conseguir este resultado. Enfriar el vaso de precipitados añadiendo unos cubitos de hielo al baño de agua. A 35°C debería observarse microscópicamente la fase fluida de polímeros. Continuar enfriando a 28°C. Comprobar microscópicamente de nuevo si la solución es nítida y se observa una formación notable de la pared y pocos polímeros libres. Continuar enfriando la solución lentamente hasta alcanzar los 25°C. Debería observarse la formación de la pared y ningún polímero libre. Continuar enfriando a 15°C y, una vez alcanzada esta temperatura, añadir 10 gramos de glutaraldehído. A continuación, añadir más hielo, agitar durante la noche, dejando que la temperatura de la reacción aumente a temperatura ambiente. A continuación, para aislar las cápsulas, éstas se filtran añadiendo 1,5 g de Aerosil 972R a la pastilla de filtrado y se agitan en una botella de cuello ancho para que se mezclen bien. El polvo resultante se deposita en una toalla de papel y se deja secar en el banco de trabajo durante la noche. Como resultado se obtiene un polvo no aglomerado con cápsulas (gotitas) individuales, así como algunos agregados. Se puede añadir una tercera pared filtrando la suspensión acuosa que se ha decantado dos veces. Con la pastilla de filtrado húmeda obtenida se crea una nueva suspensión acuosa con una disolución de 25 g de EMEA al 3,75% y 50 ml de agua desionizada. Calentar inicialmente a 50°C a la vez que se añade, gota a gota, una solución de 3 gramos de Cymel 385 en 12 ml de agua. Una vez alcanzados los 50°C, se añaden, gota a gota, 10 g de una disolución al 15% de dihidrógenofosfato. Calentar a 65°C y mantenerlo así durante la noche. Enfriar a temperatura ambiente y ajustar el pH a 7,0 con una solución de hidróxido potásico al 45%. Filtrar y lavar con agua desionizada. Extender sobre una toalla de papel y dejar secar. Como resultado se obtiene un polvo no aglomerado con cápsulas (gotitas) individuales, así como algunos agregados.

ES 2 345 449 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un biocida microencapsulado compuesto por una isotiazolona que actúa como biocida o agente anti-incrustante como material de núcleo encapsulado en un material de pared,
- que contiene un agente dopante y que se forma como producto de una reacción entre un alcohol polivinílico, urea, resorcinol, y una resina de formaldehído,
- 10 en la que el dopante es el alcohol polivinílico; y
- donde la cápsula es impermeable al xileno, de forma que se libera menos del 10% del biocida o agente anti-incrustante a temperatura ambiente de 45°C durante 90 días y el agua o el agua marina pueden difundir el biocida.
- 15 2. El biocida microencapsulado de la reivindicación 1, en el que la isotiazolona incluye 4,5-dicloro-2-n-octil-3(2H) isotiazolona.
- 20 3. El biocida microencapsulado de la reivindicación 2, en la que la isotiazolona está presente en el núcleo, disuelta en un disolvente parcialmente soluble en agua.
4. El biocida microencapsulado de la reivindicación 3, en la que el disolvente parcialmente soluble en agua se disuelve en agua en una cantidad de 0,5 al 5% y se incorporó al núcleo en una cantidad de 5 al 25%.
- 25 5. El biocida microencapsulado de la reivindicación 4, en la que el disolvente es un éster o un éter o mezclas de los mismos.
6. El biocida microencapsulado de la reivindicación 1, en el que la pared es una microcápsula de pared dual con una pared interior de melamina-formaldehído.
- 30 7. Una composición para revestimientos compuesto por un formador de películas o un aglomerante y un biocida microencapsulado o agente anti-incrustante, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 35 8. La composición de la reivindicación 11, en la que la composición es una pintura marina.
9. La composición de la reivindicación 11, en la que la composición es una pintura látex.
- 40 10. Un material para techos que incluye un biocida microencapsulado, según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 6.
11. El biocida microencapsulado de la reivindicación 1, en la que el material de pared es una pared dual con una pared interior y otra exterior, donde la interior es un polímero acrílico y la exterior es un polímero de PVA-urea-resorcinol-formaldehído (TJRF).
- 45 12. El biocida microencapsulado de la reivindicación 1, en la que el material de pared es una pared dual con una pared interior y otra exterior, donde la interior es un producto de una reacción interfacial de un poliisocianato aromático y la exterior es un polímero de condensación de PVA-urea-resorcinol-formaldehído (TJRF).
- 50 13. El biocida microencapsulado de la reivindicación 1, en la que el material de pared es una pared dual con una pared interior y otra exterior, donde la interior es de melamina-formaldehído y la exterior es un polímero de de PVA-urea-resorcinol-formaldehído (TJRF).

55

60

65