

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **027419**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2017.07.31

(51) Int. Cl. *A01N 59/20* (2006.01)
A01N 25/34 (2006.01)

(21) Номер заявки
201490466

(22) Дата подачи заявки
2012.08.17

(54) **ПРЕДОХРАНЯЮЩАЯ ОТ ОБРАСТАНИЯ КОМПОЗИЦИЯ, СОДЕРЖАЩАЯ ПИРИТИОНАТ МЕДИ, И СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ**

(31) **61/524,494**

(56) US-B1-6458878
WO-A1-9847372
US-A1-2004118319
US-B1-6242007
US-A-5540860

(32) **2011.08.17**

(33) **US**

(43) **2014.07.30**

(86) **PCT/US2012/051251**

(87) **WO 2013/025960 2013.02.21**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
АРЧ КЕМИКАЛЗ, ИНК. (US)

(72) Изобретатель:
**Кэпнок Пол С., Мартин Роберт Дж.
(US)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) В изобретении приведено описание композиции, содержащей особые частицы пиритионата меди, в которой по данным анализатора распределения частиц по размерам, использующего рассеяние лазерного излучения, от более 20 до 90 мас.% частиц обладают размером более чем 10 мкм и в которой частицы обладают плоской остроконечной игольчатой формой. В изобретении также описаны предохраняющая от обрастания краска, содержащая пиритионат меди, и способ получения композиции и предохраняющей от обрастания краски.

027419

B1

027419
B1

Настоящее изобретение относится к предохраняющей от обрастания композиции, содержащей особые частицы пиритионата меди, образующиеся по реакции пиритионата цинка (пиритион цинка) и соединения меди в присутствии полимерной матрицы. Настоящее изобретение также относится к способу получения такой композиции, содержащей частицы пиритионата меди.

Уровень техники

Суда, рыболовные сети или другие погруженные в воду сооружения или оборудование подвергаются воздействию водных организмов, таких как морские желуди, мидии и водоросли и т.п. Организмы могут расти и размножаться и, в конечном счете, приводят к значительным затруднениям. Например, в случае корпуса судна рост морских организмов на корпусе может увеличить сопротивление трения между корпусом и водой, что увеличивает расход топлива и уменьшает скорость судна.

Одной методикой преодоления этих затруднений является нанесение на поверхности сооружений предохраняющего от обрастания покрытия, которое содержит "самополирующийся" полимер. "Самополирующиеся" полимеры обычно содержат гидролизующиеся группы в основной цепи полимера. С течением времени полимер, находящийся в самом верхнем слое покрытия, гидролизует и превращается в поддающийся эрозии водой остаток. Затем этот поддающийся эрозии остаток удаляется водой и образуется гладкая, не содержащая обрастания поверхность. Такое явление обычно называют эффектом "самополировки", и оно продолжается до тех пор, пока предохраняющее от обрастания покрытие не удаляется с поверхности, на которую оно нанесено. В это время на поверхность необходимо нанести новое предохраняющее от обрастания покрытие. Обычно самополирующиеся полимеры представляют собой акрилаты, содержащие включающие металл сложноэфирные или силильные сложноэфирные группы.

Для дополнительного улучшения способности предохранять от обрастания самополирующиеся полимеры можно использовать в комбинации с биоцидами, такими как пиритионат меди. Пиритионат меди, используемый в красках, обычно обладает частицами относительно небольшого размера. Например, в EP 1695963 B1 раскрыто, что более 20% частиц пиритионата меди обладают размером равным более 10 мкм, поэтому частицы затруднительно диспергировать в краске.

К сожалению, в некоторых составах пиритионат меди, обладающий частицами небольшого размера, может слишком быстро выщелачиваться из пленки краски, в особенности в теплой воде, что ухудшает эффективность антимикробного воздействия краски.

Поэтому изготовителям красок необходима краска, которая содержит надлежащим образом диспергированные частицы пиритионата меди, обладающие более значительными размерами, чем обычные частицы пиритионата меди, используемые в краске. Настоящее изобретение решает эту задачу.

Сущность изобретения

Одним объектом настоящего изобретения является композиция, содержащая особые частицы пиритионата меди, в которой по данным анализатора распределения частиц по размерам, использующего рассеяние лазерного излучения, более чем от 20 до 90 мас.% частиц обладают размером более чем 10 мкм и в которой частицы обладают плоской остроконечной игольчатой формой.

Другим объектом настоящего изобретения является способ синтеза особых частиц пиритионата меди, описанных выше. Способ включает реакцию пиритионата цинка и соединения меди, такого как гидроксид меди, в нереакционноспособной полимерной матрице. Частицы образуются "in situ", что приводит к намного меньшей агломерации частиц, чем в случае их получения обычным образом. Дополнительным преимуществом является безопасность при обращении, поскольку при добавлении пиритионата меди в краску не происходит образования пыли. Кроме того, частицы пиритионата меди, предлагаемые в настоящем изобретении, можно легко смешать с краской, поскольку при своем образовании они уже предварительно диспергируются в нереакционноспособном полимере.

Еще одним объектом настоящего изобретения является композиция предохраняющего от обрастания покрытия, содержащая частицы пиритионата меди и силилакрилат, в которой по данным анализатора распределения частиц по размерам, использующего рассеяние лазерного излучения, от 20 до 90 мас.% частиц в пересчете на полную массу пиритионата меди обладают размером более чем 10 мкм и в которой частицы обладают плоской остроконечной игольчатой формой. Композиция покрытия, предлагаемая в настоящем изобретении, обладает содержанием частиц пиритионата меди, которые обладают размером более 10 мкм, более значительным, чем содержание обычных частиц пиритионата меди. Более крупные частицы остаются в пленке краски в течение более продолжительного времени, и предполагается, что композиция покрытия, предлагаемая в настоящем изобретении, обладает длительным предохраняющим от обрастания воздействием и является особенно подходящей для использования в теплой воде.

Эти и другие объекты станут понятными после рассмотрения подробного описания настоящего изобретения.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1 приведена микрофотография пиритионата меди, предлагаемого в настоящем изобретении. На фиг. 2 приведена микрофотография сравнительного пиритионата меди.

Подробное описание предпочтительных вариантов осуществления

Неожиданно было установлено, что частицы пиритионата меди, обладающие особыми формой и распределением по размерам, образуются, когда пиритионат цинка и соединение меди объединяются друг с другом и взаимодействуют в нереакционноспособной полимерной матрице.

"Нереакционноспособная полимерная матрица" означает полимерную матрицу, которая не взаимодействует ни с пиритионатом цинка, ни с соединением меди. Примеры этих полимерных матриц приведены ниже. Образовавшиеся частицы пиритионата меди обладают плоской остроконечной игольчатой формой. "Плоская остроконечная игольчатая форма" означает, что частицы обладают длиной, шириной и толщиной, такими, что длина больше ширины и ширина больше толщины. Плоская остроконечная игольчатая форма является формой, которая явно отличается от формы частиц размолотого пиритионата меди.

Также было установлено, что предохраняющие от обрастания краски, содержащие пиритионат меди, предлагаемый в настоящем изобретении, обладают большей стойкостью к растрескиванию, чем содержащие обычный пиритионат меди.

Частица пиритионата меди обладает средним аспектным отношением, определенным, как длина частицы пиритионата меди, деленная на ширину этой частицы, находящимся в диапазоне от примерно 5 до примерно 20 или более. Более предпочтительно, если среднее аспектное отношение находится в диапазоне от 5 до примерно 15. Аспектное отношение можно определить по любой методике, известной специалистам в данной области техники, включая наложение микрометровой шкалы на изображения частиц и сравнение длины и ширины частицы со шкалой. Среднее аспектное отношение определяют путем установления количества частиц на изображении частиц, определения аспектного отношения для каждой частицы и расчета среднего значения измеренных аспектных отношений для частиц, находящихся на изображении. Изображения частиц можно получить с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Предпочтительно, если не менее 5% частиц обладают средней шириной равной примерно от 4 до 5 мкм и длиной равной более 20 мкм.

В дополнение к особой форме частицы пиритионата меди, предлагаемые в настоящем изобретении, также обладают особым распределением по размерам. В одном варианте осуществления по данным анализатора распределения частиц по размерам, использующего рассеяние лазерного излучения, от 20 до 90 мас.%, предпочтительно от примерно 25 до примерно 70 мас.%, более предпочтительно от примерно 30 до примерно 60% частиц в пересчете на полную массу пиритионата меди обладают размером равным более 10 мкм. Например, размер частиц пиритионата меди можно измерить с помощью анализатора распределения частиц по размерам HoriBa LA-910 или LA-920. Кроме того, образцы пиритионата меди можно обработать ультразвуком в водном растворе до измерения размера частиц.

Частицы пиритионата меди, полученные в соответствии с настоящим изобретением, агломерируются или оседают с меньшей вероятностью, чем имеющийся в продаже размолотый пиритионат меди. Если не ограничиваться какой-либо конкретной теорией, то можно полагать, что частицы пиритионата меди "смачиваются" полимером, когда они образуются в способе, предлагаемом в настоящем изобретении, и это сводит к минимуму агломерацию и агрегацию частиц, обусловленную ван-дер-ваальсовыми силами. Кроме того, поскольку частицы пиритионата меди, предлагаемые в настоящем изобретении, при образовании предварительно диспергируются в полимере, они содержатся в такой форме, которая является подходящей для включения в композицию покрытия.

Типичные соединения меди, которые можно использовать в настоящем изобретении, включают соли меди, карбоксилаты меди, гидроксид меди, элементарную медь и их комбинацию. Типичные соли меди включают, например, карбонат меди, нитрат меди, сульфат меди, хлорид меди и их смеси. Типичные карбоксилаты меди включают, например, ацетат меди, нафтенат меди, хинолинолат меди, стеарат меди, бензоат меди, этилгексаноат меди, резинат меди и их комбинации. В одном предпочтительном варианте осуществления соединением меди является гидроксид меди. Если гидроксид меди используется в качестве реагента-соединения меди, то также образуются частицы гидроксида цинка. Если не ограничиваться какой-либо теорией, то можно полагать, что частицы гидроксида цинка "смачиваются" частицами полимера и это сводит к минимуму опасность агломерации частиц, которая может произойти в противном случае.

На форму пиритионата цинка, использующегося в реакции, не налагают специальных ограничений. Например, пиритионат цинка можно использовать в виде неразмолотого влажного осадка на фильтре. Это приводит к уменьшению затрат в промышленном способе, основанном на настоящем изобретении, поскольку не требуется стадия размола. Способы получения пиритионата цинка известны специалистам в данной области техники. Один пример получения пиритионата цинка описан в патенте US 4396766, который во всей своей полноте включен в настоящее изобретение в качестве ссылки.

Потому в одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к композиции частиц пиритионата меди, описанной выше. Композиция дополнительно может содержать полимер, который не

вступает в реакцию с пиритионатом цинка и/или соединением меди. Подходящие полимеры включают, например, силилакрилаты, акрилаты металлов, такие как акрилаты цинка, акрилаты меди, поливинилхлорид, сополимеры винилхлорида, винилацетат, сополимеры винилацетата, акриловые сополимеры, эпоксид, алкидную смолу, поливиниловый спирт, простые эфиры целлюлозы, содержащие кислотные функциональные группы акрилаты, хитозан, поливиниловые простые эфиры и их комбинации, или не являющееся полимером связующее, выбранное из группы, включающей канифоль, производные канифоли и их комбинации.

Предпочтительно, если полимером является силилакрилат. В одном варианте осуществления силилакрилат обладает среднечисловой молекулярной массой равной от примерно 2000 до примерно 6000. На другие подходящие силилакрилаты не налагают специальных ограничений, и они описаны, например, в патентах US № 6458878, 4593055, 4898895 и 4977989, содержание этих патентов во всей их полноте включено в настоящее изобретение в качестве ссылки.

Кроме того, также можно использовать не являющиеся полимерами связующие, такие как канифоль и производные канифоли. Типичные производные канифоли включают, но не ограничиваются только ими, резинат меди и сложный эфир канифоли.

В другом варианте осуществления настоящее изобретение относится к способу получения частиц пиритионата меди. Способ включает реакцию пиритионата цинка с соединением меди в присутствии нереакционноспособной полимерной матрицы.

Обычно реакцию можно провести в присутствии растворителя. Предпочтительно, если растворитель содержит, по меньшей мере, смешивающийся с водой компонент, так что если используют влажный осадок на фильтре, то вода из влажного осадка пиритионата цинка на фильтре смешивается с раствором полимера. Если необходим не содержащий воды раствор полимера, то можно использовать сухой порошок и не требуется смешивающийся с водой растворитель. В некоторых вариантах осуществления смесь растворителей содержит смешивающийся с водой и не смешивающийся с водой компонент. Типичные смешивающиеся с водой компоненты включают, но не ограничиваются только ими, метоксипропанол, метоксибутанол, метоксиметилэтоксипропанол, бутоксиэтанол, этоксиэтанол, пропанол. Типичные не смешивающиеся с водой компоненты включают, но не ограничиваются только ими, ксилол, толуол, этилбензол, нафты, метилизобутилкетон и кумол. Также можно использовать частично смешивающиеся с водой растворители, такие как метилэтилкетон или бутанол. Типичный растворитель, пригодный для использования в способе, предлагаемом в настоящем изобретении, является комбинацией метоксипропанола и ксилола. Смешивающийся с водой растворитель использовать не требуется, но он является возможным.

Реакцию можно провести при комнатной температуре или при повышенных температурах и при нормальном атмосферном давлении. В одном варианте осуществления примерно 1 моль пиритионата цинка вводят в реакцию примерно с 1 моль соединения меди и получают примерно 1 моль пиритионата меди. Реакцию проводят в смеси растворителя и нереакционноспособного полимера, такого как силилакрилатный полимер.

В еще одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к композиции предохраняющего от обрастания покрытия, содержащей частицы пиритионата меди и силилакрилатный полимер, описанные выше, в которой по данным анализатора распределения частиц по размерам, использующего рассеяние лазерного излучения, такого как Horiba LA-910 или LA-920, от 20 до 90 мас.% частиц в пересчете на полную массу пиритионата меди обладают размером более 10 мкм и в которой частицы обладают плоской остроконечной игольчатой формой.

Предпочтительно, если силилакрилатный полимер и пиритионат меди в сумме содержатся в количестве, составляющем от примерно 10 до примерно 80%, более предпочтительно от примерно 30 до примерно 60% в пересчете на полную массу композиции покрытия.

Композиция предохраняющего от обрастания покрытия, предлагаемая в настоящем изобретении, может дополнительно содержать одну или большее количество растворимых в воде смол или слабодиссоцируемых в воде смол, такие как канифоль, простой поливиниловый эфир, хитозан или их комбинации. Входящее в композицию количество этих смол предпочтительно находится в диапазоне 1-20%, более предпочтительно 4-15% в пересчете на полную массу композиции покрытия.

Композиция предохраняющего от обрастания покрытия также может включать некоторые другие добавки. Например, токсины для предупреждения твердого обрастания, такие как металлическая медь, оксид меди(I), тиоцианат меди, оксид цинка, борат цинка, метаборат бария, комплекс трифенилбора с пиридином, комплекс трифенилбора с октадециламином, тралопирил, хлорфенапир, толилфлуанид или дихлофлуанид; и токсины для борьбы с мягким обрастанием, такие как пиритионат цинка, пиритионат меди, 4,5-дихлор-2-н-октил-4-изотиазолин-3-он, 2-метилтио-4-трет-бутиламино-6-циклопропиламино-сим-триазин, зинеб, зирам, поликарбамат, манеб, хлороталонил и любые их смеси.

В предохраняющих от обрастания красках для подавления твердого обрастания оксид цинка обычно используют вместе с оксидом меди(I). Однако, поскольку в щелочной среде, такой как морская вода, оксид цинка превращается в гидроксид цинка, авторы настоящего изобретения полагают, что в действительности действие оказывает гидроксид цинка, который подавляет рост твердого обрастания. К сожалению

нию, оксид цинка обычно плохо диспергируется в красках, хотя его нужно хорошо диспергировать, чтобы краска не была зернистой. Поэтому способ диспергирования оксида цинка в виде мелких частиц в краске может потребовать длительного времени. В настоящем изобретении это затруднение преодолевается путем получения гидроксида цинка "in situ" в виде мелких частиц, которые не нужно дополнительно диспергировать.

Предохраняющие от обрастания покрытия, предлагаемые в настоящем изобретении, можно получить, например, путем добавления смол и/или других токсинов к композиции, содержащей силилакрилатный полимер и измельченный пиритионат меди, обладающий большими плоскими частицами. При нанесении на поверхность подложки по обычной методике предохраняющее от обрастания покрытие образует сухую пленку и содержащийся в ней растворитель испаряется при нормальной температуре или повышенной температуре.

Настоящее изобретение дополнительно подробно описано с помощью приведенных ниже примеров. Все содержания, выраженные в частях и процентах, являются массовыми, и все температуры указаны в градусах Цельсия, если явно не указано иное.

Экспериментальный раздел

Пример 1. Получение композиции, содержащей самополирующийся силилакрилатный полимер и пиритионат меди.

А. Получение силилакрилат сополимера.

В колбу для проведения реакции объемом 1 л, снабженную капельной воронкой, обратным холодильником, мешалкой и термометром, добавляли 368,0 г ксилола. Реакционную смесь при перемешивании с низкой скоростью в атмосфере азота нагревали до $95\pm 5^\circ\text{C}$.

В отдельной колбе предварительно тщательно перемешивали следующие мономеры и инициаторы: 180,0 г метилметакрилата, 20,0 г 2-метилэтилакрилата, 200,0 г триизопропилсилилакрилата и 4,0 г 2,2-азо-бис-(2-метилбутаннитрила). Смесь мономер/инициатор переносили в капельную воронку, присоединенную к колбе для проведения реакции, и с постоянной скоростью добавляли в колбу с реакционной смесью в течение 3 ч при температуре $95\pm 5^\circ\text{C}$ и непрерывно перемешивали в течение еще 2 ч.

Затем в капельную воронку помещали предварительно смешанные ксилол (32,0 г) и трет-бутилперокси-2-этилгексилкарбонат (2,0 г). Эту смесь в течение 0,5 ч при температуре $95\pm 5^\circ\text{C}$ по каплям добавляли в колбу с реакционной смесью. Реакционную смесь перемешивали в течение еще 1,5 ч при $95\pm 5^\circ\text{C}$ и получали силилакрилатный полимер.

Молекулярная масса указанного выше полимера, измеренная с помощью гель-проникающей хроматографии, обычно равна примерно $M_w=17000$ и $M_n=4700$. Вязкость силилакрилата в 50% ксилоле обычно равна примерно 3000 сП (шпиндель #4 LV при 12 об/мин).

В. Получение композиции, содержащей силилакрилатный полимер и пиритионат меди.

В сосуд для перемешивания объемом 0,5 пинты добавляли 93,0 г раствора силилакрилатного полимера, полученного в разделе А. В сосуд для перемешивания вводили диспергирующее устройство типа Коулса, снабженное лопастью размером 1 фут. Смеситель запускали при скорости 1000 об/мин. В сосуд для перемешивания добавляли 25,9 г влажного осадка пиритионата цинка на фильтре, содержащего 60% твердых веществ, и 26,3 г метоксипропанола. Скорость смесителя повышали до 2000 об/мин. В сосуд для перемешивания добавляли 1,45 г гидроксида меди (58% меди), затем перемешивали в течение 10 мин и последовательно добавляли еще 3 порции гидроксида меди (по 1,45 г в каждой порции). Когда реакционная смесь приобретала темно-зеленый цвет, в сосуд для перемешивания добавляли 2,50 г NH_4OH (29,6%) и перемешивание продолжали в течение 30 мин и получали композицию, содержащую силилакрилатный полимер и пиритионат меди.

Пример 2 и сравнительный пример А. Исследование пиритионата меди с помощью микроскопа.

Пример 2.

Полученные с помощью микроскопа изображения пиритионата меди, полученного в примере 1, приведены на фиг. 1. Шкала, приведенная справа внизу, соответствует 0-50 мкм. СЭМ показывает, что частицы пиритионата меди, предлагаемые в настоящем изобретении, представляют собой плоские остроконечные иглы.

Сравнительный пример А.

Полученные с помощью микроскопа изображения изготовленного с помощью АСМ (размол с воздушной классификацией) пиритионата меди, выпускающегося фирмой Arch Chemicals, Inc. под торговым названием Соррег Omadine, приведены на фиг. 2. Шкала, приведенная справа внизу, соответствует 0-20 мкм.

Пример 3 и сравнительный пример В. Характеристики осаждения частиц пиритионата меди.

Пример 3.

11% пиритионата меди получали из порошкообразного пиритионата цинка и гидроксида меди in situ в растворе в силилакрилате и ксилоле. Осаждение определяли визуально через 2 недели.

Сравнительный пример В.

Порошкообразный пиритионат меди, полученный обычным образом, диспергировали в том же растворе в силилакрилате и ксилоле до концентрации пиритионата меди 11%. Осаждение в образце определяли визуально через 2 недели.

Визуальное сопоставление продукта примера 3 с продуктом сравнительного примера В показывает, что обычный пиритионат меди осаждается сильнее, чем пиритионат меди, образовавшийся *in situ* в соответствии с настоящим изобретением.

Чтобы дополнительно продемонстрировать превосходные характеристики осаждения пиритионата меди, образовавшегося *in situ*, дисперсии на 50% разбавляли ксилолом, так что вязкость была очень низкой, в обоих случаях ниже 10 сП. Через 24 ч наблюдалось значительное различие осаждения обычного пиритионата меди и пиритионата меди, образовавшегося *in situ* в соответствии с настоящим изобретением. Обычный размолотый пиритионат меди осаждался в виде слоя толщиной 22 мм. Образовавшийся *in situ* пиритионат меди за 24 ч осаждался в виде слоя толщиной лишь 7 мм.

Пример 4 и сравнительный пример С. Анализ размера частиц с помощью рассеяния лазерного излучения.

С помощью рассеяния лазерного излучения измеряли размеры частиц обычного размолотого пиритионата меди (сравнительный пример С) и полученного *in situ* пиритионата меди (пример 4). Измерения проводили при различной предварительной обработке ультразвуком для разрушения непрочных агломератов. Длительность обработки ультразвуком равнялась 0, 30 и 120 с. Результаты приведены в таблице. Данные показывают, что полученные *in situ* частицы намного крупнее и характеризуются приблизительно бимодальным распределением.

Пиритионат меди	Длительность обработки ультразвуком	Средний размер частиц	% 5 мкм	% 10 мкм
Сравнительный пример С	0	5,29	49,0	21,4
Сравнительный пример С	30 с	5,28	49,0	21,2
Сравнительный пример С	120 с	4,99	52,0	12,9
Пример 3	0	12,66	36,3	53,2
Пример 3	30 с	11,32	37,0	52,8
Пример 3	120 с	10,29	37,0	51,5

В соответствии с законом Стокса предполагается, что при прочих равных условиях в одинаковых жидкостях сферические частицы меньшего размера осаждаются медленнее. Поскольку более крупные частицы полученного *in situ* пиритионата меди осаждаются намного медленнее, следует вывод, что по форме частицы очень отличаются от сферических. СЭМ показывает, что частицы представляют собой плоские остроконечные иглы. Более крупные иглы механически препятствуют осаждению частиц, что отличает их от обычного пиритионата меди.

Пример 5. Стойкость к растрескиванию краски, приготовленной с использованием пиритионата меди.

Предполагается, что более длинные частицы пиритионата меди лучше упрочняют пленку краски, чем более короткие, мелкие, полученные обычным размолотом частицы пиритионата меди. Для подтверждения этого предохраняющие от обрастания краски готовили из одного и того же силилакрилатного полимера, но добавляли обычный пиритионат меди или пиритионат меди, образовавшийся *in situ* в настоящем изобретении.

Раствор силилакрилатного полимера готовили, как в примере 1, и краски готовили из этого полимера. Сначала готовили смеси (дисперсии) пиритионата меди и полимера и из этих смесей готовили краски. Все массы указаны в граммах.

Пиритионат меди, дисперсия А:

Раствор силилакрилата, 50%	100,0
Пиритионат цинка, 97%	12,50
Cu(OH) ₂	4,16
NH ₄ OH	1,50

Cu(OH)₂ медленно добавляют в течение 80 мин при сдвиговом воздействии диспергирующей лопасти размером 1 дюйм при 3000 об/мин.

Пиритионат меди, дисперсия В:

Раствор силилакрилата, 50% 50,0

Пиритионат меди 97% 12,5

Перемешивали в течение 20 мин при сдвиговом воздействии диспергирующей лопасти размером 1 дюйм при 3000 об/мин. Скорость снижали, затем добавляли раствор силилакрилата - 50,0.

Краски готовили из каждой из указанных выше дисперсий пиритионата меди.

Краска А:

Силилакрилат/пиритионат меди, дисперсия А	30,0
Тальк	5,0
Оксид меди (I)	50,0
Bentone SD-2	0,50

Указанные выше ингредиенты перемешивали в течение 20 мин при 3000 об/мин с использованием диспергирующей лопасти размером 1 дюйм, затем добавляли следующие компоненты:

Disparlon A650-20X - 4,00

полиамидный воск

Ксилол 12,0

Перемешивание продолжали при 3000 об/мин в течение 5 мин, скорость снижали, затем добавляли следующий компонент: смесь А силилакрилата и пиритионата меди - 20,50.

Краска В:

Силилакрилат/пиритионат меди, дисперсия В	30,0
Тальк	5,0
Оксид цинка	1,50
Оксид меди (I)	50,0
Bentone SD-2	0,50

Указанные выше ингредиенты перемешивали в течение 20 мин при 3000 об/мин с использованием диспергирующей лопасти размером 1 дюйм, затем добавляли следующие компоненты:

Disparlon A650-20X 4,00

полиамидный воск

Ксилол 12,0

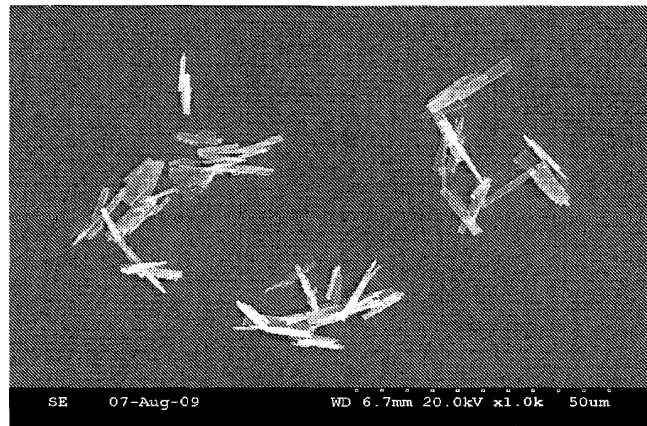
Перемешивание продолжали при 3000 об/мин в течение 5 мин, скорость снижали, затем добавляли следующий компонент: смесь В силилакрилата и пиритионата меди - 18,0.

Затем обе влажные краски наносили на отдельные диаграммы Leneta с помощью стержневого аппликатора (Bird) и получали влажную пленку толщиной примерно 0,003 дюйма (75 мкм). Пленкам краски давали высохнуть в течение 7 дней. Каждый образец изгибали вокруг валика диаметром 3/4 дюйма. Пленки медленно изгибали вокруг валика с промежутками в 3 с. После изгибания поверхности пленок краски осматривали и выясняли, имеются ли трещины. Пленка краски, образовавшаяся из краски, изготовленной с использованием пиритионата меди, предлагаемого в настоящем изобретении, не растрескивалась. Пленка краски, образовавшаяся из краски, изготовленной с использованием полученного обычным образом пиритионата меди, в определенной степени растрескивалась.

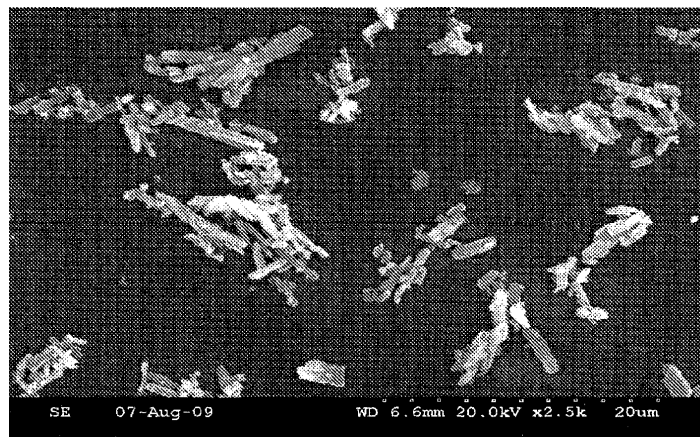
Хотя настоящее изобретение описано выше со ссылкой на конкретные варианты осуществления, очевидно, что без отклонения от раскрытых основных положений настоящего изобретения в него можно внести различные коррективы, модификации и изменения. Соответственно, оно включает все такие коррективы, модификации и изменения, которые входят в сущность и в широком смысле в объем прилагаемой формулы изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Предохраняющая от обрастания композиция, содержащая:
 - а) частицы пиритионата меди и
 - б) нереакционноспособный полимер или не являющееся полимером связующее вещество, в которой по данным анализатора распределения частиц по размерам, использующего рассеяние лазерного излучения, от более чем 20 до 90 мас.% частиц пиритионата меди обладают размером более чем 10 мкм и частицы пиритионата меди обладают плоской остроконечной игольчатой формой.
2. Предохраняющая от обрастания композиция по п.1, в которой от 25 до 70 мас.% частиц обладают размером, составляющим более 10 мкм.
3. Предохраняющая от обрастания композиция по п.1, в которой от 30 до 60 мас.% частиц обладают размером, составляющим более 10 мкм.
4. Предохраняющая от обрастания композиция по п.1, где полимер выбран из группы, включающей полимеры на основе силилакрилатов, полимеры на основе акрилатов металлов, поливинилхлорид, сополимеры винилхлорида, поливинилацетат, сополимеры винилацетата, акриловые сополимеры, эпоксидную и алкидную смолы, поливиниловый спирт, простые эфиры целлюлозы, полимеры на основе содержащих кислотные функциональные группы акрилатов, хитозан, поливиниловые простые эфиры и их комбинации, или где не являющееся полимером связующее вещество выбрано из группы, включающей канифоль, производные канифоли и их комбинации.
5. Предохраняющая от обрастания композиция по п.4, в которой полимером является силилакрилат.
6. Предохраняющая от обрастания композиция по п.5, в которой силилакрилат обладает среднечисловой молекулярной массой от 2000 до 6000.
7. Предохраняющая от обрастания композиция по п.6, дополнительно содержащая гидроксид цинка.
8. Композиция предохраняющего от обрастания покрытия, содержащая частицы пиритионата меди и силилакрилатный полимер, в которой по данным анализатора распределения частиц по размерам, использующего рассеяние лазерного излучения, от 20 до 90 мас.% частиц пиритионата меди обладают размером более чем 10 мкм и в которой частицы пиритионата меди обладают плоской остроконечной игольчатой формой.
9. Композиция покрытия по п.8, дополнительно содержащая растворимую в воде или слаборастворимую в воде смолу в количестве от примерно 4 до примерно 15% в пересчете на общую массу композиции покрытия.
10. Композиция покрытия по п.9, в которой смола выбрана из группы, включающей канифоль, простой поливиниловый эфир, хитозан и их комбинации.
11. Композиция покрытия по п.8, дополнительно содержащая добавку, выбранную из группы, включающей металлическую медь, оксид меди, тиоцианат меди, оксид цинка, борат цинка, метаборат бария, комплекс трифенилбора с пиридином, комплекс трифенилбора с октадециламином, тралопирил, хлорфенапир, толифлуанид, дихлофлуанид, пиритионат цинка, 4,5-дихлор-2-н-октил-4-изотиазолин-3-он, 2-метилтио-4-трет-бутиламино-6-циклопропиламино-сим-триазин, зинеб, зирам, поликарбамат, манеб, хлороталонил и их комбинации.
12. Композиция покрытия по п.8, дополнительно содержащая гидроксид цинка.
13. Способ получения композиции, содержащей частицы пиритионата меди, включающий стадию реакции пиритионата цинка с солью меди или гидроксидом меди в присутствии нереакционноспособного полимера или не являющегося полимером связующего, где от более чем 20 до 90 мас.% частиц пиритионата меди обладают размером более чем 10 мкм, как определено с помощью анализатора распределения частиц по размерам, использующего рассеяние лазерного излучения, и в котором частицы обладают плоской остроконечной игольчатой формой.
14. Способ по п.13, в котором соль меди выбрана из группы, включающей карбонат меди, нитрат меди, сульфат меди, хлорид меди и их комбинации.
15. Способ по п.13, в котором используют гидроксид меди.
16. Способ по п.13, в котором полимером является силилакрилат.
17. Способ по п.13, в котором полимером являются полимеры на основе акрилатов металлов, поливинилхлорид, сополимеры винилхлорида, поливинилацетат, сополимеры винилацетата, акриловые сополимеры, эпоксидная смола, алкидная смола, поливиниловый спирт, простые эфиры целлюлозы, полимеры на основе содержащих кислотные функциональные группы акрилатов, хитозан или поливиниловые простые эфиры.
18. Способ по п.13, в котором не являющееся полимером связующее выбрано из группы, включающей канифоль, производные канифоли и их комбинации.



Фиг. 1



Фиг. 2