

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 35719 B1** (51) Cl. internationale : **C09D 5/00**

(43) Date de publication :
01.12.2014

(21) N° Dépôt :
37052

(22) Date de Dépôt :
23.05.2014

(30) Données de Priorité :
31.10.2011 CN PCT/CN2011/081547

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT :
PCT/EP2012/071324 29.10.2012

(71) Demandeur(s) :
AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V., Velperweg 76 NL-6824 BM Arnhem (NL)

(72) Inventeur(s) :
MCLOUGHLIN, Daragh ; KANG, Kai ; LU, Junbiao ; OLSEN, JOrgen, H.

(74) Mandataire :
saba & co

(54) Titre : **PEINTURES INSECTICIDES**

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition de revêtement architectural insecticide aqueuse sous conditionnement unique, comprenant une dispersion aqueuse de particules polymères en tant que liant, et également : i) 0,1 à 4,0 % en poids d'insecticide; et ii) 0,5 à 6.5 % en poids de solvant d'ester dibasique sur la base de la totalité de la formulation liquide, l'insecticide étant placé dans les particules polymères qui forment un film à températures ambiantes.

Abrégé

L'invention concerne une composition de revêtement architectural insecticide aqueuse sous conditionnement unique, comprenant une dispersion aqueuse de particules polymères en tant que liant, et également :

- iv) 0,1 à 4,0 % en poids d'insecticide;
- v) 0,5 à 6.5 % en poids de solvant d'ester dibasique

sur la base de la totalité de la formulation liquide, l'insecticide étant placé dans les particules polymères qui forment un film à températures ambiantes.

01 DEC 2014

PEINTURES D'INSECTICIDES

La présente invention porte sur les peintures architecturales insecticide aqueuses, et un procédé de leur production et une nouvelle utilisation de solvants de type ester dibasique.

5 Les peintures architecturales contenant des insecticides utilisés pour revêtir les murs, les planchers et les plafonds à l'intérieur des bâtiments, sont connues. Ces peintures insecticides tuent les insectes en général par contact. Un grand nombre des peintures à base de solvant sont connues, c'est-à-dire, la majorité est un solvant organique, si pas tout le liquide de support. Ceci en grande partie est parce que les insecticides sont des molécules organiques complexes qui ne se
10 dissolvent pas facilement dans les peintures aqueuses, en particulier à la faible teneur en COV (contenu organique volatil) exigée par la loi et les consommateurs à travers le monde.

Weatherall Company Inc révèle une dispersion (connue sous le nom BugJuice®) contenant 4,75% de l'insecticide Deltaméthrine sur son site www.weatherall.com/1053BugJuice.html. La dispersion peut être ajoutée à toute peinture à base d'huile ou de latex. Cependant, une fois
15 ajoutée, la peinture doit être utilisée dans trois heures sinon l'insecticide devient inefficace. Par nécessité, par conséquent, il s'agit d'un système à deux paquets. Ainsi, non seulement la dispersion est peu commode à utiliser, mais la peinture doit être utilisée dans un court laps de temps ou d'être mis au rebut. En outre, les utilisateurs de peintures architecturales préfèrent ne pas avoir à mélanger dans les additifs pour la peinture car il est souvent difficile d'obtenir un
20 mélange homogène. Cela est particulièrement vrai lors de l'ajout de matériaux à des peintures au latex thixotropes comme il faut à l'utilisateur de briser la thixotropie d'abord par une agitation vigoureuse et après addition de la matière, d'attendre la thixotropie à accumulation à nouveau afin d'obtenir les caractéristiques rhéologiques correctes, de sorte que la peinture peut être appliquée pour obtenir le meilleur résultat. En outre, le procédé de fabrication de la dispersion
25 d'insecticide est compliqué et contient des agents tensioactifs qui peuvent dégrader les propriétés du film de revêtement de peinture séché tel que la résistance à l'eau. Composition d'une meute, où l'insecticide est incorporé dans la peinture en cours de fabrication et reste stable pendant plusieurs mois, est donc souhaitable.

En outre, nous avons constaté que certains insecticides sont instables à l'hydrolyse et deviennent
30 inefficaces dans des milieux aqueux après un temps très court.

Un paquet de peintures insecticides sont connus. Ces peintures sont décrits dans WO2006/070183 et comprennent insecticide encapsulés par des couches minces de polymère réticulé. Les capsules sont formées à partir de polyurée hautement réticulés ou réticulés des résines aminoplastes et nécessitent des procédés complexes et coûteux à produire. Ces polymères
35 réticulés ne filment pas forme.

Pour plus de commodité, le terme polymère est utilisé dans le présent mémoire pour inclure les homopolymères et les copolymères.

Ainsi, il existe un besoin d'une composition simple et processus qui fournit un paquet prêt à l'emploi une composition insecticide de la peinture architecturale qui peut être stocké pendant de
40 longues périodes pouvant atteindre 12 mois.

Nous avons maintenant trouvé une façon de faire à faible COV aqueuses peintures architecturales insecticides par une méthode simple et sans la nécessité d'insecticide encapsulé dans un polymère réticulé.

5 En conséquence, la présente invention concerne une composition de revêtement architectural insecticide aqueuse sous conditionnement unique, comprenant une dispersion aqueuse de particules polymères en tant que liant, et également :

- i) 0,1 à 4,0 % en poids d'insecticide;
- ii) 0,5 à 6.5 % en poids de solvant d'ester dibasique

10 sur la base de la totalité de la formulation liquide, l'insecticide étant placé dans les particules polymères qui forment un film à températures ambiantes.

Dans un autre aspect de l'invention, il est proposé un procédé de fabrication de la composition mono-composant aqueux insecticide architecturale de revêtement de la présente invention comprenant les étapes de

- 15 i) La préparation d'une solution d'insecticide d'au moins 30% en poids par dissolution de l'insecticide dans un solvant de type ester dibasique
- ii) L'addition d'une quantité suffisante de la solution pour fournir de 0,1 à 4,0% en poids de l'insecticide à une peinture, calculée sur la composition de peinture liquide, comprenant une dispersion aqueuse de particules de polymère
- 20 iii) L'agitation du mélange résultant pendant un temps suffisant pour permettre le pesticide à migrer vers les particules de polymère.

25 De préférence, la composition de revêtement est une peinture brillante ayant une brillance de 55 à 90% lorsqu'elle est mesurée à 20°C Ou une peinture de soie ayant une brillance de 30 à 45% lorsqu'elle est mesurée à 60°C ou de la peinture coquille d'œuf ayant brillant de 15 à 30% lorsqu'elle est mesurée à 60°C ou de la peinture mat ayant une brillance de 0 à 10% lorsqu'elle est mesurée à 85°C à l'aide d'un brillance mètre.

30 De préférence, la solution insecticide contient de 30 à 80% en poids d'insecticide, de préférence de 40 à 70% en poids, encore plus préférentiellement de 45 à 65% en poids et plus préférentiellement de 40 à 60% en poids. De préférence, l'insecticide peut être dissous aux concentrations mentionnées ci-dessus à la température en dessous de 60°C, plus préférentiellement inférieure à 45°C, de préférence encore au-dessous de 35°C et le plus préférentiellement de 15°C à 35°C. Ceci permet de solutions insecticides les plus volatils, tels que le chlorpyrifos, à effectuer dans le solvant d'ester dibasique, sans la nécessité d'un équipement compliqué de condenseur à être montés sur des cuves de mélange.

35 Pour une solution insecticide 50wt%, la quantité de solution ajoutée à la peinture est d'environ de 10 à 65g par litre de peinture.

Après l'addition de la solution d'insecticide pour la peinture du mélange résultant doit être agité, de préférence en utilisant un cisaillement élevé, par exemple dans les conditions prévues par une Heidolph RZR 2041 équipé d'un agitateur à palettes fonctionnant à 50-1000rpm, pendant au moins 5 minutes.

Sans vouloir être lié par la présente, on pense que, suite à l'addition de la solution de l'insecticide à l'insecticide, et probablement l'ester dibasique, migre vers les particules de polymère, où, isolé à partir de la phase aqueuse, elle ne craint pas l'hydrolyse. En fait, nous avons fait des solutions aqueuses diluées de bifenthrine (0.0895ppm à pH 1,01) conformément à l'EPA destin, des transports et essai de transformation de lignes directrices OPPT 835.2130 hydrolyse en fonction du pH et de la température. Après 5 heures à 25°C seulement 45% de l'insecticide n'a pu être détectée dans la solution et après 15 heures, seulement 12% sont restés. Ajout de 220ppm de particules de polymère sous la forme d'un latex de copolymère d'éthylène-acétate à 55% de matières solides de vinyle (Tg 10°C) à la même solution d'insecticide réduit de manière significative la dégradation de 95% de la bifenthrine restant après 5 heures et 93% après 15 heures 93%.

Les particules de polymère sont de préférence non réticulées tel que de telles particules ont tendance à être des agents filmogènes médiocres.

De préférence, la forme d'un film de particules à des températures ambiantes de -15 à 50°C, plus préférablement de -10 à 45°C, encore plus avantageusement de 0 à 40°C et plus préférentiellement de 0 à 30°C.

La taille moyenne des particules est de préférence un maximum de 10 µm, plus préférablement de 0,01 à 5,0 µm, encore plus préférentiellement de 0,05 à 2,5 µm, encore plus préférablement de 0,05 à 1,0 µm et de préférence de 0,05 à 0,5 µm.

Les particules de polymère peuvent comprendre n'importe quel polymère ou copolymère de composition dans la mesure où ils filment forme aux températures décrites ci-dessus. Les (co)polymères utiles comprennent les acryliques, styrène-acryliques, des vinyles, notamment les acétates de vinyle, les copolymères acétate de vinyle-éthylène et les polyuréthanes. Les particules de polymère peuvent être réalisées par tout procédé de polymérisation en émulsion connues, y compris des techniques mini-émulsions, les méthodes de polymérisation en émulsion classiques. Les particules peuvent avoir une architecture de noyau-coquille dans laquelle la composition du noyau diffère de la coquille ou avoir une composition uniforme.

De préférence, les particules de polymère contenant l'insecticide comprend au moins 60% en poids de la résine filmogène, de préférence encore 75% en poids, encore plus préférablement au moins 90% en poids et de manière préférée entre toutes de la résine de formation de film. Ceci est préféré car il fournit une distribution plus uniforme de l'insecticide dans la peinture.

Des exemples appropriés d'insecticides pour utilisation dans la présente invention comprennent les composés organophosphorés, les organochlorés, les pyrroles, les pyréthroides et les mélanges de ceux-ci. Des exemples appropriés de ces classes d'insecticides comprennent cyfluthrine, chlorfenapyr, chlorpyrifos, cyperméthrine, la bifenthrine, etophenprox, bendiocarb, propoxadur et leurs mélanges. Le plus préféré est la bifenthrine.

Les solvants de type ester dibasique comprennent des di-esters d'acide succinique, glutarique et adipique acides. Les diester facilement disponibles comprennent les esters méthyliques et les esters d'iso-butyle. Les esters diméthylé sont préférés car ils ont réduit les odeurs et sont donc plus agréable à utiliser, en particulier dans les espaces confinés et / ou mal ventilés.

Les solvants esters dibasiques sont disponibles sous forme d'esters dibasique simples, par exemple le glutarate de diméthyle ou en mélanges, par exemple constitué par le succinate, le

glutarate et les esters d'adipate. Lorsque le solvant d'ester dibasique est un mélange d'esters, on préfère que le mélange comprenne au moins 50 à 70% en poids, plus préférentiellement de 55 à 65% en poids du glutarate, de préférence la diméthyle glutarate.

5 De préférence, les esters de diacides sont des esters méthyliques; plus préférentiellement, ils sont des mélanges de succinate de diméthyle, glutarate et adipate de diméthyle.

Les esters di-méthyliques d'acide succinique, glutarique et adipique solvants sont disponibles séparément ou sous forme de mélanges de Cyttec sous la marque Santosol®.

10 Les esters de di-isobutyle de l'acide succinique, l'acide glutarique et l'acide adipique sont disponibles sous forme de mélange (15 à 25%, 55 à 65% et de 10 à 25% en poids, respectivement) à partir de Dow sous le nom commercial Coasol®. Les esters de di-isobutyle, tels que Coasol®, sont préférés car ils ont une plage d'ébullition de 274 à 289°C qui est au-dessus des 250°C limite supérieure que dans certains pays signifie qu'ils ne sont pas composés organiques volatils.

15 De préférence, la composition de peinture liquide comprend 1 à 3.25wt% d'insecticide, de préférence de 1,2 à 2,5% en poids.

Dans un autre aspect de l'invention, il est prévu une surface revêtue de la composition de revêtement de l'invention ou d'une composition de revêtement telle que préparée par le procédé de l'invention. Plus préférentiellement, la surface est un mur, un plafond ou un plancher.

20 Dans un autre aspect de l'invention, on propose une nouvelle utilisation de l'ester dibasique de solvant pour dissoudre un insecticide à une concentration d'au moins 30% en poids et qui est ajouté à une composition de peinture comprenant une dispersion aqueuse de particules de polymère qui sont filmogène à la température ambiante et transporte l'insecticide dans les particules de polymère. De préférence, la solution insecticide contient de 30 à 80% en poids d'insecticide, de préférence de 40 à 70% en poids, encore plus préférentiellement de 45 à 65% en poids et plus préférentiellement de 40 à 60% en poids.

L'invention va maintenant être illustrée par les exemples suivants.

Les matériaux suivants ont été utilisés dans les exemples

30 Collins DBE est un solvant de type ester dibasique et est un mélange de 15-25% de succinate de diméthyle, de 55-65% de glutarate de diméthyle et 10-20% d'adipate de diméthyle disponible auprès de Shanghai Collins Chemical Société par son mandataire Gaoxinsh à <http://www.gaoxinsh.com>.

35 Bindoplast est une peinture mate disponible auprès de Akzo Nobel, à base de copolymère acétate de vinyle-éthylène, un pH de 7,99, la teneur en matières solides est de 54,2% en poids, la teneur en volume de pigment (PVC) est de 62,8%, contient 7.8wt% de dioxyde de titane et 43.7wt % de pigment.

Maxillite est une peinture mate disponible auprès d' Akzo Nobel, à base de copolymère styrène-acrylique, de pH teneur en matières solides est de 8,56, 48wt%, le PVC est de 80,0%, contient 2,24% de dioxyde de titane, 44,54% en poids de pigment

Préparation de solutions insecticides

Insecticide Solution A de cyfluthrine dans DBE

5 Une solution de l'insecticide a été préparée en dissolvant 5 g de la cyfluthrine dans 5 g d'ester de dibutyle Collins solvant dans un récipient en verre de 40 ml, tout en agitant à température ambiante. L'agitation est poursuivie pendant environ 5 minutes ou jusqu'à ce que l'insecticide soit dissous. Cela a produit une solution de matières solides de 50wt% de la cyfluthrine.

Solutions d'insecticide BF

10 En utilisant la même méthode que dans insecticide solution A 5 autres solutions ont été préparées en utilisant les insecticides indiqués ci-dessous dans les montants indiqués. Cinq grammes de l'ester dibasique a été utilisé dans chaque cas.

Insecticide Solution B

2.14g chlorfénapyr pour donner une solution de matières solides de 30%.

Insecticide Solution C

5,00 g chlorpyriphos pour donner une solution de matières solides à 50%.

15 Insecticide Solution D

5,00 g de cyperméthrine pour donner une solution de matières solides à 50%.

Insecticide Solution E

2,50 g bifenthrine pour donner une solution de matières solides de 33,3%.

Insecticide Solution F

20 5,00 g Etophenprox pour donner une solution de matières solides à 50%.

Peintures

Peintures contenant les solutions insecticides AF ont été préparés selon le procédé suivant :

Peinture 1.

25 Pour un récipient en plastique de 200 ml équipé d'un agitateur à palettes Heidolph RZR 2041, on a ajouté 97g de peinture Bindoplast; On a ajouté à cette 0.9798g de la solution A tout en agitant insecticide à 1000 rpm pendant 30 minutes. La peinture finale contenait 0,5% en poids de l'insecticide par rapport au poids de la peinture.

Peintures 2 - 5

30 La même procédure a été suivie comme une peinture à l'aide des quantités suivantes de la solution insecticide respectif.

Peinture 2 - 1.9796g insecticide de la solution C, on a ajouté la production d'une peinture finale contenant 1% d'insecticide.

Peinture 3 - 1.9796g d'insecticide, on a ajouté la solution D production d'une peinture finale contenant 1% d'insecticide.

Peinture 4 - 1.4923g de solution insecticide E a été ajouté produire une peinture final contenant 0,51% de l'insecticide.

5 Peintures 5 - 9

D'autres peintures contenant une solution insecticide A - F ont été préparés avec de la peinture Maxillite.

La même procédure que dans les exemples de peinture 1-4 a été utilisé autre que 97g de peinture Maxillite a été utilisé dans chaque cas.

10 Peinture 5 à 0,9798 de solution A a été ajoutée insecticide production d'une peinture finale, contenant 0,5% de l'insecticide.

Peinture 6 - 3.3448g d'insecticide solution B a été ajouté produire une peinture final contenant 1,0% d'insecticide.

15 Peinture 7 - 1.9796g d'insecticide solution C a été ajouté produire une peinture final contenant 1,0% d'insecticide.

Peinture 8 - 1.9796g d'insecticide solution D a été ajouté produire une peinture finale contenant 1,0% d'insecticide.

Peinture 9 - 1.4923g de solution insecticide E a été ajouté produire une peinture final contenant 0,5% d'insecticide.

20 Peinture 10 - 4.0417g de solution insecticide F a été ajouté produire une peinture finale contenant 2,0% d'insecticide.

Peinture essais

Peinture films ont été préparés sur des panneaux noirs Lenata aide d'une spatule de 200 microns. Les films ont été séchés à l'air à température et humidité ambiante.

25 Essai des films de peinture secs

Chaque film de peinture a ensuite été testé selon l'OMS Cone essais biologiques protocole d'essai.

30 Pour ce test, deux cônes en plastique ont été placés sur le film de peinture et 10 non-sang nourris 2 à 5 jours moustiques femelles (souche Kisumu, Anopheles gambiae) ont été introduits dans chacun des cônes et exposés pendant 3 minutes avant de les enlever dans un 150ml gobelet en plastique fourni avec une solution de saccharose. Après 24 heures, le nombre de moustiques morts a été enregistré et exprimée en pourcentage du total.

Les résultats étaient comme suit:

Exemple	Type de peinture	% en poids de l'insecticide ¹	% Mortalité

1	Bindoplast	0.5 Cyfluthrin	100
2	Bindoplast	1.0 Chlorpyriphos	100
3	Bindoplast	1.0 Cypermethrin	64
4	Bindoplast	0.5 Bifenthrin	100
5	Maxillite	0.5 Cyfluthrin	57
6	Maxillite	1.0 Chlorfenapyr	100
7	Maxillite	1.0 Chlorpyriphos	100
8	Maxillite	1.0 Cypermethrin	96
9	Maxillite	0.5 Bifenthrin	100
10	Maxillite	2.0 Etopherno	92

¹Calculé sur la base de la peinture liquide

Revendications

1. Une composition à un composant insecticide aqueuse de revêtement architectural sous conditionnement unique, comprenant une dispersion aqueuse de particules polymères en tant que liant, et également :
 - 5 i) 0,1 à 4,0 % en poids d'insecticide;
 - ii) 0,5 à 6.5 % en poids de solvant d'ester dibasique

sur la base de la totalité de la formulation liquide, l'insecticide étant placé dans les particules polymères qui forment un film à températures ambiantes.

2. Une composition de revêtement insecticide selon la revendication 1, dans laquelle les
10 particules de polymère contenant l'insecticide comprennent de 60 à 100% en poids du liant total.
3. Une composition de revêtement insecticide selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans laquelle les particules de polymère sont choisies du groupe de polymères comprenant acrylique, styrène-acrylique, vinyle, vinyle-acétate, acétate de vinyle-éthylène et polyuréthane.
4. Une composition de revêtement insecticide selon l'une quelconque des revendications
15 précédentes, dans laquelle les particules de polymère sont styrène-acrylique et / ou un polymère d'acétate de vinyle-éthylène.
5. Une composition de revêtement insecticide selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les particules de polymère ne sont pas réticulées.
6. Une composition de revêtement insecticide selon l'une quelconque des revendications
20 précédentes, dans laquelle l'insecticide comprend entre 1 et 3.25 % en poids sur la base de la formulation de peinture liquide.
7. Une composition de revêtement insecticide selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'insecticide comprend un composé organophosphoré, organo chlore, pyrrole, pyréthri-noïde ou des mélanges de ceux-ci.
- 25 8. Un procédé de fabrication d'un paquet une composition à un composant insecticide aqueuse de revêtement architectural sous conditionnement unique selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant les étapes consistant à
 - i) préparer une solution d'insecticide d'au moins 30% en poids par dissolution de
30 l'insecticide dans un solvant de type ester dibasique
 - ii) ajouter une quantité suffisante de la solution pour fournir de 0,1 à 4,0% en poids de l'insecticide à une peinture, calculée sur la composition de peinture liquide, comprenant une dispersion aqueuse de particules de polymère capables de formation de film à des températures ambiantes
 - 35 iii) agiter le mélange résultant pendant un temps suffisant pour permettre au pesticide de migrer dans les particules de polymère.
9. Un procédé selon la revendication 8, dans lequel la solution de l'insecticide comprend de 30 à 80% en poids d'insecticide.

10. Une surface revêtue d'une composition de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

5 11. Une nouvelle utilisation d'un solvant d'ester dibasique pour dissoudre un insecticide à une concentration d'au moins 30% en poids et qui est ajouté à une composition de peinture comprenant une dispersion aqueuse de particules de polymère qui sont formées de film à des températures ambiantes et qui transportent l'insecticide dans les particules de polymère.