

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 636**

51 Int. Cl.:

**C08F 20/34** (2006.01)

**C08F 20/60** (2006.01)

**C08F 30/02** (2006.01)

**C09D 5/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2003 E 03792203 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **01.06.2005 EP 1534760**

54 Título: **Polímero cuaternarizado terminado con ácido y composiciones que comprenden dicho polímero**

30 Prioridad:

**09.08.2002 EP 02255612**

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

**04.02.2013**

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL BV  
(100.0%)  
VELPERWEG 76  
6824 BM ARNHEM, NL**

72 Inventor/es:

**LINES, ROBERT y  
PRICE, CLAYTON**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 394 636 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

Polímero cuaternizado terminado con ácido y composiciones que comprenden dicho polímero

Esta invención se refiere a pintura antiincrustaciones, especialmente para aplicaciones marinas.

5 Las estructuras artificiales tales como cascos de barcos, boyas, plataformas de perforación, instalaciones de producción de petróleo y tuberías que se encuentran sumergidas en agua son propensas a la incrustación de organismos acuáticos tales como algas verdes y pardas, percebes, mejillones y similares. Comúnmente, estas estructuras son de metal, pero también pueden comprender otros materiales estructurales tales como el hormigón. Esta incrustación es una molestia en los cascos de barcos porque aumenta la resistencia de fricción durante el movimiento a través del agua, siendo las consecuencias la reducción de las velocidades y el aumento de los costes de combustible. Es una molestia en estructuras estáticas tales como las patas de las plataformas de perforación y las instalaciones de producción de petróleo, en primer lugar porque la resistencia de gruesas capas de incrustaciones a las olas y corrientes puede provocar tensiones impredecibles y potencialmente peligrosas en la estructura y, en segundo lugar, porque las incrustaciones dificultan la inspección de la estructura en busca de defectos tales como fisuras por tensiones y corrosión. Es una molestia en tuberías tales como tomas y salidas de agua de refrigeración porque las incrustaciones reducen el área de sección transversal efectiva, con la consecuencia de que se reducen los caudales.

Se sabe que el uso de pintura antiincrustaciones, por ejemplo como capa de acabado en cascos de barcos, impide el asentamiento y crecimiento de organismos marinos tales como percebes y algas, en general mediante la liberación de un biocida para los organismos marinos.

20 Tradicionalmente, las pinturas antiincrustaciones han comprendido un aglutinante relativamente inerte con un pigmento biocida que se lixivia desde la pintura. Entre los aglutinantes que se han usado se encuentran las resinas vinílicas y la colofonia. Las resinas vinílicas son insolubles en agua de mar y las pinturas basadas en ellas usan una alta concentración de pigmento para que exista contacto entre las partículas de pigmento para garantizar el lixiviado. La colofonia es una resina dura, frágil, que es muy poco soluble en agua de mar. Las pinturas antiincrustaciones a base de colofonia se han denominado pinturas de matriz soluble o de erosión. El pigmento biocida se lixivia de forma muy gradual desde la matriz de aglutinante de colofonia que se usa, dejando una matriz estructural de colofonia, que se elimina lavando la superficie del casco para permitir el lixiviado del pigmento biocida desde la parte interna de la película de pintura.

30 Muchas pinturas antiincrustaciones que han tenido éxito de los últimos años han sido pinturas de "copolímero autolimpiante" a base de un aglutinante polimérico al cual están químicamente unidos restos biocidas de tri-organoestaño y desde el cual se hidrolizan de forma gradual los restos biocidas por el agua de mar. En sistemas aglutinantes de este tipo, los grupos laterales de una unidad de polímero lineal se separan en una primera etapa por reacción con agua de mar, haciéndose la estructura del polímero que queda, soluble en agua o dispersable en agua como consecuencia. En una segunda etapa, la estructura soluble en agua o dispersable en agua de la superficie de la capa de pintura del barco se elimina por lavado o se erosiona. Tales sistemas de pintura de este tipo se describen, por ejemplo, en el documento GB-A-1 457 590. Dado que el uso de tri-organoestaño se ha visto restringido por la legislación y será prohibido en todo el mundo, existe la necesidad de proporcionar sustancias antiincrustaciones alternativas que se puedan usar en composiciones antiincrustaciones.

40 El documento GB-A-2 273 934 describe un sistema aglutinante que es una alternativa a los sistemas antiincrustaciones a base de organoestaño. Uno de los aglutinantes poliméricos hidrolizables descritos comprende grupos amonio cuaternario unidos a un esqueleto polimérico. Dicho aglutinante polimérico se prepara por copolimerización de monómeros de amonio cuaternario terminados con haluro de los cuales, uno de los grupos R tiene funcionalidad (met)acrilamida. Estos aglutinantes poliméricos son parcialmente solubles en agua de mar debido a los grupos de amonio cuaternario terminados con haluro. Sin embargo, como el aglutinante en su conjunto es, en cierta medida, soluble en agua de mar desde el principio, la pintura se erosiona de forma relativamente rápida.

En los documentos EP-A-69 559, EP-A-204 456, EP-A-529 693, EP-A-779 304, WO-A-91/14743, WO-A-91/09915, GB-A-231 070 y JP-A-9-286933 se describen pinturas de copolímero autolimpiante que liberan restos no biocidas.

50 El documento US-A-4.675.051 describe una pintura antiincrustaciones marina que se disuelve gradualmente en agua de mar y que comprende un aglutinante en forma de una resina producida por la reacción de colofonia y una poliamina alifática que contiene al menos un grupo amina secundaria o primaria. El documento EP-A-802 243 describe una composición de revestimiento que comprende un compuesto de colofonia, un polímero que contiene grupos éster de organosililo y un antiincrustante.

55 El documento WO-A-02/02698 describe una pintura antiincrustaciones que se disuelve gradualmente en agua de mar. La pintura comprende un aglutinante y un ingrediente que tiene propiedades biocidas marinas. El aglutinante comprende un material de colofonia y una resina auxiliar formadora de película. La resina auxiliar formadora de película comprende un polímero formador de película insoluble en agua, no hidrolizable y un polímero formador de película de funcionalidad ácida cuyos grupos ácidos están bloqueados por grupos amonio cuaternario o grupos fosfonio cuaternario. En una primera etapa, los grupos de bloqueo se hidrolizan, disocian o intercambian con

especies de agua de mar, haciéndose la estructura del polímero que queda, soluble o dispersable en agua de mar como consecuencia. En una segunda etapa, la estructura soluble o dispersable de la superficie de la capa de pintura del barco se elimina por lavado o se erosiona.

5 La estructura de los grupos amonio cuaternario o los grupos fosfonio cuaternario que se usan como grupos de bloqueo en el polímero de funcionalidad ácida influye en la velocidad a la que se disuelve o erosiona la pintura. Aunque los grupos amonio cuaternario de cadena más larga garantizan una degradación lenta de la pintura, estos grupos son más tóxicos cuando aumenta su tamaño. Esta toxicidad se usa, por ejemplo, en la composición de revestimiento resistente al moho descrita en el documento JP-A-2-120372.

10 El documento EP-A-663409 se refiere a polímeros antimicrobianos preparados a partir de monómeros de vinilo que comprenden sales de fosfonio cuaternario. Los aniones que se pueden usar en estas sales de fosfonio incluyen el resto aniónico de un ácido que tiene un grupo hidrocarbonado alifático, aromático o alcarilo que comprende 6 o más átomos de carbono. Este documento no divulga ninguna composición antiincrustaciones ni ningún polímero que comprenda amonio cuaternario.

15 El documento US-A-6 251 967 se refiere a polímeros antimicrobianos no reticulados a los que se unen sales de amonio cuaternario por enlaces covalentes. Los aniones que se pueden usar en estas sales incluyen el resto aniónico de un ácido que alberga un grupo hidrocarbonado alifático, aromático o alcarilo que comprende 6 o más átomos de carbono.

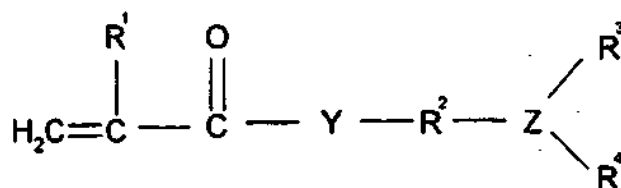
20 Como consecuencia, existe la necesidad de proporcionar un polímero aglutinante que comprenda grupos funcionales bloqueados, cuyos grupos de bloqueo se puedan hidrolizar, disociar o intercambiar con especies de agua de mar, haciéndose la estructura del polímero que queda, soluble o dispersable en agua de mar como consecuencia, grupos de bloqueo que son de toxicidad baja, preferentemente no biocidas.

25 La presente invención se refiere a un polímero que proporciona una solución a los problemas/desventajas anteriormente mencionados. La invención se refiere además a la preparación de este polímero, a su uso en composiciones antiincrustaciones, a composiciones antiincrustaciones que comprenden el polímero y al uso de tales composiciones antiincrustaciones para la protección de estructuras artificiales sumergidas en agua tales como cascos de barcos, boyas, plataformas de perforación, instalaciones de producción de petróleo y tuberías.

30 El polímero aglutinante comprendido en la composición antiincrustaciones de la presente invención es un polímero que comprende grupos amonio cuaternario y/o grupos fosfonio cuaternario unidos (laterales) al esqueleto del polímero, estando dichos grupos amonio cuaternario y/o grupos fosfonio cuaternario neutralizados, en otras palabras, bloqueados o terminados con contraiones. Estos contraiones consisten en el resito aniónico de un ácido que tiene un grupo hidrocarbonado alifático, aromático o alcarilo que comprende al menos 6 átomos de carbono.

La presente invención se refiere además a un procedimiento para preparar dicho polímero con funcionalidad amonio o fosfonio cuaternario, terminado con carboxilato, de cadena larga procedimiento, comprende el procedimiento las etapas de:

35 - Cuaternarizar un monómero con funcionalidad amina o fosfina de fórmula (I):



en la que

Y es O o NH, Z es N o P, R<sup>1</sup> es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, preferentemente hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>.

40 R<sup>2</sup> es un grupo C<sub>2</sub> o un grupo hidrocarbonado divalente C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, preferentemente un grupo C<sub>2</sub> o un un grupo hidrocarbonado divalente C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, más preferentemente un grupo C<sub>2</sub> o un un grupo hidrocarbonado divalente C<sub>2</sub> o C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>.

R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan independientemente un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, preferentemente metilo, o un grupo fenilo opcionalmente sustituido.

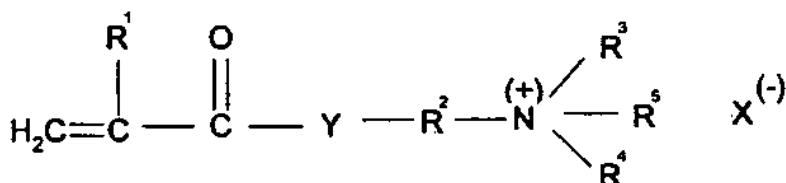
45 - Reemplazar el contraión del monómero de amonio o fosfonio cuaternarizado por un grupo carboxilato derivado de un ácido que tiene un grupo hidrocarbonado alifático, aromático o alcarilo que comprende 6 o más átomos de carbono. Esto da lugar a un monómero cuaternarizado terminado con un contraión, en el que el contraión consiste en el resto aniónico de un ácido que tiene un grupo hidrocarbonado alifático que comprende

6 o más átomos de carbono.

- Polimerizar al menos un tipo de monómero de amonio cuaternario terminado con ácido, de cadena larga y/o al menos un tipo de monómero con funcionalidad fosfonio cuaternario terminado con ácido, de cadena larga.

5 La cuaternarización de un monómero con funcionalidad amina o fosfina de fórmula (I) se puede realizar haciendo reaccionar el monómero (I) con un diéster de ácido carbónico, preferentemente un diéster de ácido carbónico con hasta 6 átomos de carbono tal como carbonato de dimetilo, carbonato de etilmetilo, carbonato de dietilo y carbonato de dipropilo. La más preferida es una reacción que usa carbonato de dimetilo.

Por ejemplo, la cuaternarización de un monómero con funcionalidad amina de fórmula (I) usando un diéster de ácido carbónico da lugar a un monómero con funcionalidad amonio cuaternario de fórmula (II):



10 en la que Y, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son como se especifica anteriormente, R<sup>5</sup> es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, preferentemente R<sup>5</sup> es metilo, y X es un resto aniónico del diéster de ácido carbónico. Las condiciones de reacción pueden ser como se describe en el documento EP-A-291 074 para la cuaternarización de una amina terciaria R<sup>x</sup>R<sup>y</sup>R<sup>z</sup>N en la que R<sup>x</sup>, R<sup>y</sup> y R<sup>z</sup> representan restos hidrocarbonados. Por ejemplo, el monómero con funcionalidad amina de fórmula (I) y el diéster de ácido carbónico se pueden usar en una proporción molar que varía de 0,2 a 5. Normalmente, la reacción se puede producir en presencia o ausencia de un disolvente, a una temperatura de reacción que varía de 20 °C a 200 °C.

15 Preferentemente, la reacción se lleva a cabo a una temperatura que varía de 115 °C a 135 °C en presencia de un alcohol, preferentemente metanol, a una presión aumentada de aproximadamente 6,1·10<sup>5</sup> Pa a 6,8·10<sup>5</sup> Pa (90 psi a 100 psi).

20 El reemplazo del contraión carbonato del monómero de amonio cuaternario o fosfonio cuaternario se puede llevar a cabo usando un ácido que tenga un grupo hidrocarbonado alifático, aromático o alcarilo que comprenda 6 o más átomos de carbono. Por ejemplo, el ácido puede ser un ácido carbónico, un ácido sulfónico o un sulfato ácido. Preferentemente, el ácido comprende 6 o más átomos de carbono, más preferentemente 8 o más átomos de carbono. Preferentemente, el ácido comprende hasta 50 átomos de carbono, incluso más preferentemente, hasta 30 átomos de carbono y, lo más preferentemente, hasta 20 átomos de carbono.

25 La polimerización del monómero con funcionalidad amonio cuaternario o fosfonio cuaternario terminado con ácido, de cadena larga, o de una mezcla de monómeros con funcionalidad cuaternaria, se puede llevar a cabo usando una diversidad de comonómeros, opcionalmente mezclas de comonómeros. Por ejemplo, la copolimerización por adición se puede realizar con un monómero insaturado preparado haciendo reaccionar un éster o amida de un alquilo, alcoxilalquilo o una amina o alcohol carbocíclico o heterocíclico con un ácido carboxílico insaturado, tal como acrilato o metacrilato de metilo, acrilato o metacrilato de butilo, acrilato o metacrilato de isobutilo y acrilato o metacrilato de isobornilo. De forma alternativa, el comonómero insaturado puede ser un compuesto vinílico, por ejemplo, estireno, vinil pirrolidona o acetato de vinilo.

30 El polímero que comprende grupos amonio cuaternario y/o grupos fosfonio cuaternario que tienen contraiones derivados de ácidos que tienen un grupo hidrocarbonado alifático, aromático o alcarilo que comprende 6 o más átomos de carbono, se puede preparar por polimerización de al menos un tipo de monómero con funcionalidad cuaternaria terminado con ácido, de cadena larga como se describe anteriormente. De forma alternativa, se puede preparar por reacción de un polímero que contiene grupos amonio cuaternario y/o grupos fosfonio cuaternario con un ácido que tiene un grupo hidrocarbonado alifático, aromático o alcarilo que comprende 6 o más átomos de carbono.

35 La presente invención se refiere además al uso de un polímero que comprende grupos amonio cuaternario y/o grupos fosfonio cuaternario unidos al esqueleto del polímero, estando dichos grupos amonio cuaternario y/o grupos fosfonio cuaternario neutralizados por contraiones, consistiendo los contraiones en el resto aniónico de un ácido que tiene un grupo hidrocarbonado alifático, aromático o alcarilo que comprende 6 o más átomos de carbono en composiciones de revestimiento antiincrustaciones.

40 La presente invención se refiere además a composiciones de revestimiento antiincrustaciones que comprenden un ingrediente que tiene propiedades biocidas marinas y un polímero que comprende grupos amonio cuaternario y/o grupos fosfonio cuaternario unidos al esqueleto del polímero, estando dichos grupos amonio cuaternario y/o grupos fosfonio cuaternario neutralizados por contraiones, consistiendo los contraiones en el resto aniónico de un ácido que tiene un grupo hidrocarbonado alifático, aromático o alcarilo que comprende 6 o más átomos de carbono.

La velocidad a la que la pintura de acuerdo con la presente invención se disuelve o erosiona en agua de mar se puede ajustar por la estructura de los grupos de bloqueo, sustancialmente sin problemas relacionados con la toxicidad de los grupos liberados. Preferentemente, los grupos de bloqueo comprenden restos aniónicos de uno o más ácidos que tienen un grupo hidrocarbonado alifático que comprende de 6 a 50 átomos de carbono, más preferentemente de 6 a 20 átomos de carbono.

De acuerdo con otra realización de la invención, la pintura comprende un material de colofonia además del ingrediente que tiene propiedades biocidas marinas y el polímero que comprende grupos amonio cuaternario y/o grupos fosfonio cuaternario unidos al esqueleto del polímero, estando dichos grupos amonio cuaternario y/o grupos fosfonio cuaternario neutralizados por contraiones, consistiendo los contraiones en el resto aniónico de un ácido que tiene un grupo hidrocarbonado alifático, aromático o alcarilo que comprende 6 o más átomos de carbono.

La colofonia no es muy buena formadora de película y se conoce la adición de otras resinas formadoras de película a la pinturas antiincrustaciones a base de colofonia. Por consiguiente, una composición de revestimiento antiincrustaciones de acuerdo con la presente invención que comprende un material de colofonia, de preferencia, comprende además un polímero formador de película, insoluble en agua, que no se hidroliza. La proporción entre el material de colofonia y el polímero con funcionalidad cuaternaria terminado con ácido, de cadena larga y, opcionalmente, una o más resinas formadoras de película diferentes, influye en la resistencia de la película de pintura y/o la fiabilidad de la erosión de la matriz de pintura a base de colofonia una vez se ha lixiviado de la pintura el ingrediente que tiene propiedades biocidas marinas.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, la pintura antiincrustaciones tiene un aglutinante que comprende una mezcla de un material de colofonia y una resina auxiliar formadora de película en una proporción en peso de 20:80 a 95:5, comprendiendo la resina auxiliar formadora de película el 20-100 % en peso de un polímero formador de película con funcionalidad amonio cuaternario y/o fosfonio cuaternario (A), cuyos grupos cuaternarizados están bloqueados por grupos que se pueden hidrolizar, disociar o intercambiar con especies de agua de mar para dejar un polímero soluble en agua de mar, siendo los grupos de bloqueo residuos aniónicos de ácidos que tienen un grupo hidrocarbonado alifático, aromático o alcarilo que comprende 6 o más átomos de carbono, y el 80-20 % de un polímero formador de película, insoluble en agua, que no se hidroliza (B).

El material de colofonia, que se puede añadir a una composición que comprende un ingrediente que tiene propiedades biocidas marinas y un polímero con funcionalidad cuaternaria terminado con ácido, de cadena larga, preferentemente es colofonia, más en particular colofonia de madera o, de forma alternativa, colofonia de aceite de resina o goma de colofonia. El principal constituyente químico de la colofonia es el ácido abiético. La colofonia puede ser de cualquiera de las calidades a la venta, preferentemente la que se vende como colofonia WW (agua blanca). De forma alternativa, el material de colofonia puede ser un derivado de colofonia, por ejemplo, una colofonia maleinizada o fumarizada, colofonia hidrogenada, colofonia formilada o colofonia polimerizada, o una sal metálica de colofonia tal como colofoniato de calcio, de magnesio, de cobre o de cinc.

El polímero formador de película, insoluble en agua, que no se hidroliza (B) puede ser, por ejemplo, un polímero de éter vinílico, por ejemplo, un poli(éter vinil alquílico) o un copolímero de un éter vinil alquílico con acetato de vinilo o cloruro de vinilo, un polímero de éster de acrilato tal como un homopolímero o copolímero de uno o más acrilatos o metacrilatos de alquilo que, preferentemente, contienen de 1 a 6 átomos de carbono en el grupo alquilo y pueden contener un comonomero tal como acrilonitrilo o estireno, o un polímero de acetato de vinilo tal como poli(acetato de vinilo) o un copolímero de acetato de vinilo y cloruro de vinilo. De forma alternativa, el polímero (B) puede ser una poliamina, en particular una poliamida que tiene un efecto plastificante tal como una poliamida de un dímero de ácidos grasos o la poliamida que se vende bajo la marca comercial "Santiciser".

Los autores han descubierto que las pinturas de la invención tienen la combinación óptima de propiedades de formación de película y erosión cuando el polímero formador de película, insoluble en agua, que no se hidroliza (B) está presente en la composición. Lo más preferentemente, la proporción en peso de colofonia y resina auxiliar formadora de película total varía de 25:75, 50:50 o 55:45 a 80:20. Preferentemente, el polímero formador de película, que no se hidroliza o disocia (A) forma al menos el 30, lo más preferentemente al menos el 50, hasta el 80 o el 90 % en peso de la resina auxiliar formadora de película, siendo el resto el polímero insoluble en agua, que no se hidroliza (B).

La colofonia y los polímeros que forman la resina auxiliar formadora de película se pueden mezclar en un disolvente común que forma al menos parte del disolvente de la pintura, por ejemplo, un hidrocarburo aromático tal como xileno, tolueno o trimetilbenceno, un alcohol tal como n-butanol, un alcohol de éter tal como butoxietanol o metoxipropanol, un éster tal como acetato de butilo o acetato de isoamilo, un éter-éster tal como acetato de etoxietilo o acetato de metoxipropilo, una cetona tal como metil isobutil cetona o metil isoamil cetona, un hidrocarburo alifático tal como trementina, o una mezcla de dos o más de estos disolventes.

Una pintura antiincrustaciones de acuerdo con la presente invención, con o sin colofonia, puede incluir un plastificante no polimérico. Un plastificante de este tipo puede estar presente, por ejemplo en hasta el 50 % en peso basado en el polímero aglutinante total, lo más preferentemente en al menos el 10 % y hasta el 35 % en peso basado en el polímero aglutinante. Son ejemplos de plastificantes de este tipo los ésteres de ftalato tales como el

ftalato de dibutilo, el ftalato de butil bencilo o el ftalato de dioctilo, los triésteres de fosfato tales como el tricresilo o el fosfato de tris(isopropil)fenilo, o las parafinas cloradas.

Normalmente, el ingrediente que tiene propiedades biocidas marinas es un biocida para organismos acuáticos o un pigmento o una mezcla de los mismos. Este biocida y/o pigmento se puede mezclar con el aglutinante usando técnicas convencionales de mezclado de pintura. Cuando el ingrediente que tiene propiedades biocidas marinas es un pigmento, puede ser todo o parte del pigmento de la pintura. Preferentemente, la composición de revestimiento tiene una concentración, en volumen de pigmento de, por ejemplo, el 15 al 55 %.

Cuando el ingrediente que tiene propiedades biocidas marinas es un pigmento, el pigmento puede comprender un pigmento metalífero, por ejemplo, un pigmento metalífero que tiene una solubilidad en agua de mar que varía de 0,5 a 10 partes por millón en peso. Los ejemplos de pigmentos de este tipo que también se comportan como biocidas acuáticos incluyen compuestos de cobre o de cinc, tales como óxido cuproso, tiocianato cuproso, sulfato cuproso, etilen bis(ditiocarbamato) de cinc, dimetil ditiocarbamato de cinc, piritiona de cinc, piritiona de cobre, dietil ditiocarbamato de cinc, resinato de cobre o etilen bis(ditiocarbamato) cuproso. Otros pigmentos escasamente solubles que tienen una solubilidad en agua de mar de 0,5 a 10 partes por millón incluyen sulfato de bario, sulfato de calcio, dolomita y óxido de cinc. Se pueden usar mezclas de pigmentos escasamente solubles; por ejemplo, se puede mezclar óxido cuproso, tiocianato cuproso o etilen bis(ditiocarbamato) de cinc, que son pigmentos biocidas altamente eficaces, con óxido de cinc, que no es eficaz como biocida pero se disuelve de una forma ligeramente más rápida en agua de mar. El cobre metálico puede estar presente como biocida acuático, por ejemplo en forma de copos o polvo.

La composición de revestimiento antiincrustaciones puede contener un biocida no metalífero para organismos marinos, es decir, un ingrediente que tiene propiedades biocidas marinas que es un biocida, pero no un pigmento. Son ejemplos de compuestos de este tipo disulfuro de tetrametil tiuram, bis(tiocianato) de metileno, captano, trifenilboro piridinio, una isotiazolona sustituida tal como 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona, 2-metiltio-4-t-butilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina, N-3,4-diclorofenil-N',N'-dimetil-urea ("Diuron"), 2-(tiocianometilitio)benzotiazol, 2,4,5,6-tetracloro-isoftalonitrilo, diclorofluanida, tolilfluánida, 2-(p-clorofenil)-3-ciano-4-bromo-5-trifluorometil pirrol, 3-butyl-5-(dibromometiliden)-2(5H)-furanona y 2,3,5,6-tetracloro-4-(metil-sulfonyl)piridina. Un biocida no metalífero de este tipo se puede usar como el único biocida del revestimiento en un revestimiento antiincrustaciones sin cobre, o incluso sin metales o sin pigmentos.

Opcionalmente, la composición antiincrustaciones comprende uno o más biocidas de funcionalidad ácida, por ejemplo, ácido (9E)-4-(6,10-dimetilocta-9,11-dienil) furan-2-carboxílico y ácido p-(sulfoxi) cinámico (ácido zostérico). Dicho biocida o una mezcla de biocidas no metalíferos de funcionalidad ácida se pueden usar como el único biocida del revestimiento en un revestimiento antiincrustaciones sin cobre, o incluso sin metales o sin pigmentos.

Además del ingrediente que tiene propiedades biocidas marinas, que suele ser un biocida para organismos acuáticos o un pigmento o una mezcla de los mismos, la composición de revestimiento puede contener (otros) pigmentos. Por ejemplo, pigmentos que no reaccionan con el agua de mar y que pueden ser altamente insolubles en agua de mar (solubilidad menor de 0,5 partes por millón en peso), tal como dióxido de titanio u óxido férrico o un pigmento orgánico tal como ftalocianina o pigmentos azoicos. Preferentemente, estos pigmentos altamente insolubles se usan en menos del 60 % en peso del componente de pigmento total de la pintura, lo más preferentemente menos del 40 %.

La composición de revestimiento puede contener adicionalmente otros aditivos, por ejemplo, espesantes convencionales, en particular tixótropos tales como sílice o bentonita y/o estabilizantes, por ejemplo, zeolitas o aminas alifáticas o aromáticas tales como deshidroabietilamina.

La invención se explicará con referencia a los ejemplos siguientes. Se pretende que ilustren la invención, pero en modo alguno se deben interpretar como limitantes del alcance de la misma.

#### 45 Ejemplo 1

Se neutralizó la sal carbonato de metilo de propilmetacrilamida de trimetilamonio usando ácido palmítico de la siguiente manera.

Se añadió ácido palmítico sólido (60,26 g, 0,235 moles) a una solución metanólica (300 ml) de sal carbonato de metilo de propilmetacrilamida de trimetilamonio (61,18 g, 0,235 moles). La suspensión burbujeante (se generó gas CO<sub>2</sub>) se agitó durante la noche a temperatura ambiente bajo una atmósfera de N<sub>2</sub>. La solución resultante se calentó hasta 35 °C durante otra hora para garantizar que se completara la reacción. La eliminación por evaporación del disolvente a presión reducida proporcionó un sólido/semisólido blanquecino que se confirmó como el producto deseado por RMN de <sup>1</sup>H y se usó sin purificación adicional.

El experimento descrito anteriormente se realizó en las condiciones empleadas de forma rutinaria para esta reacción. Se pueden introducir variaciones en estas condiciones de reacción. Por ejemplo, se pueden emplear disolventes alternativos tales como etanol, propanol, isopropanol, butanol o mezclas de éstos con xileno, para proporcionar una solución de monómeros que se puede llevar directamente (sin aislamiento) a la etapa de

polimerización. Además, la reacción se puede llevar a cabo a temperaturas elevadas durante periodos de tiempo más cortos.

### Ejemplo 2

5 Se polimerizó la sal palmitato de propilmetacrilamida de trimetilamonio preparada en el ejemplo 1 con metacrilato de isobornilo (iBoMA) (20:80), de forma que se obtuvo una solución de polímero con un 50 % de sólidos.

10 Se preparó una solución de alimentación que comprendía palmitato de propilmetacrilamida de trimetilamonio (103,57 g, 0,235 moles) en xileno:butanol (3:1) (50 g), iBoMA (208,96 g, 0,940 moles) e iniciador 2,2'-azobis-(2-metilbutironitrilo), AMBN (2,26 g, 0,118 moles, 1 % mol). Esta solución de alimentación se añadió gota a gota durante 3 ½ h, con agitación mecánica y bajo una atmósfera de N<sub>2</sub>, a un recipiente de reacción que contenía xileno:butanol (3:1) (265 g) a 85 °C. Una vez completada la adición de monómero, se elevó la temperatura hasta 95 °C y se añadió una cantidad de refuerzo de AMBN (1,13 g, 0,0059 moles, ½ % mol). La reacción se mantuvo a esta temperatura elevada durante 1 h. Una vez fría, la solución de polímero se transfirió a un recipiente de almacenamiento.

15 El experimento descrito anteriormente se llevó a cabo en las condiciones empleadas de forma rutinaria para esta reacción, aunque se pueden introducir variaciones en estas condiciones. Se pueden usar, como alternativa, otros disolventes o mezclas de disolventes que comprenden disolventes para pintura comunes. Otros comonómeros, por ejemplo, son (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de isobutilo, estireno y otros monómeros vinílicos. También se puede cambiar la proporción de monómeros. Normalmente, el monómero con funcionalidad cuaternaria terminado con ácido estará presente en una cantidad de 15 a 30 % mol. Las viscosidades de las soluciones de polímero son tales que los materiales se pueden formular habitualmente a porcentajes de sólido, por ejemplo, superiores a 30 %, o superiores a 45 %, y, por ejemplo, inferiores a 75 %. Además, se pueden usar iniciadores alternativos tales como el  $\alpha,\alpha'$ -azoisobutironitrilo (AIBN).

### Ejemplo 3

25 Se mezclaron los siguientes ingredientes en el % en peso indicado usando un dispersador de alta velocidad para formar pinturas antiincrustaciones que contenían cobre de acuerdo con la invención.

Nombre	Descripción	Vol. de película seca	% en peso
Resina terminada con palmitato	Solución de resina	21,61	16,37
Hidroquinona	Inhibidor	0,24	0,10
Tixogel MP®	Gelificante de organoarcilla	2,42	1,36
Sílice Wacker HDK-N20®	Tixótopo	1,47	1,01
Xileno	Disolvente	-	3,05
Hansa Scarlet RN-C®	Pigmento	5,10	2,27
Cobre Omadine®	Biocida	6,77	3,89
Óxido de cinc	Pigmento	6,76	11,63
Óxido cuproso	Biocida	20,25	36,73
Lutonal A25® (polivinil etil éter)	Plastificante	11,93	3,54
Metil isoamil cetona	Disolvente	-	2,27

### Ejemplo 4

Se mezclaron los siguientes ingredientes en el % en peso indicado usando un dispersador de alta velocidad para formar pinturas antiincrustaciones sin cobre de acuerdo con la invención.

Nombre	Descripción	Vol. de película seca	% en peso
Resina terminada con palmitato	Solución de resina	43,24	36,29
Xileno	Disolvente	-	5,09
Bentone SD1®	Gelificante de organoarcilla	1,01	0,52
Sílice Wacker HDK-N20®	Tixótopo	0,68	0,52

## ES 2 394 636 T3

(continuación)

<b>Nombre</b>	<b>Descripción</b>	<b>Vol. de película seca</b>	<b>% en peso</b>
Anti-Terra 203®	Dispersante	0,76	0,46
Irgarol 1051®	Biocida	12,94	4,93
Óxido de cinc	Pigmento	21,45	40,88
Cinc Omadine®	Biocida	6,33	3,91
Lutonal A25® (polivinil etil éter)	Plastificante	10,81	3,56
Dióxido de titanio (rutilo)	Pigmento	2,77	3,84

### **Ejemplo 5**

Se mezclaron los siguientes ingredientes en el % en peso indicado usando un dispersador de alta velocidad para formar pinturas antiincrustaciones sin cobre y sin cinc de acuerdo con la invención.

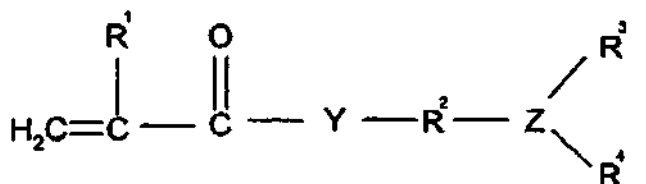
<b>Nombre</b>	<b>Descripción</b>	<b>Vol. de película seca</b>	<b>% en peso</b>
Resina terminada con palmitato	Solución de resina	34,61	28,87
Xileno	Disolvente	-	0,63
Tixogel MP®	Gelificante de organoarcilla	1,43	1,01
Silica-Wacker HDK-N20®	Tixótopo	0,35	0,30
Sea-Nine 211®	Biocida	6,89	9,94
Preventol A5®	Biocida	8,69	5,12
Óxido de hierro (Bayferrox Red 420PM®)	Pigmento	3,32	6,53
Lutonal A25® (polivinil etil éter)	Plastificante	8,65	3,23
Dolomite Microdol H extra®	Carga	36,06	40,36

5



## REIVINDICACIONES

1. Composición de revestimiento antiincrustaciones que comprende un ingrediente que tiene propiedades biocidas marinas y un polímero que comprende grupos amonio cuaternario y/o grupos fosfonio cuaternario unidos al esqueleto del polímero, estando dichos grupos amonio cuaternario y/o grupos fosfonio cuaternario neutralizados por contraiones, **caracterizada porque** los contraiones consisten en el resto aniónico de un ácido que tiene un grupo hidrocarbonado alifático, aromático o alcarilo que comprende 6 o más átomos de carbono.
2. Composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** los contraiones comprenden de 8 a 50 átomos de carbono.
3. Composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizada porque** la composición de revestimiento comprende adicionalmente un material de colofonia.
4. Composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizada porque** la composición de revestimiento tiene un aglutinante que comprende una mezcla de un material de colofonia y una resina auxiliar formadora de película en una proporción en peso de 20:80 a 95:5, comprendiendo la resina auxiliar formadora de película el 20-100 % en peso de un polímero formador de película con funcionalidad amonio cuaternario y/o fosfonio cuaternario (A), cuyos grupos cuaternarizados están bloqueados por grupos que se pueden hidrolizar, disociar o intercambiar con especies de agua de mar para dejar un polímero soluble en agua de mar, siendo los grupos de bloqueo restos aniónicos de ácidos que tienen un grupo hidrocarbonado alifático, aromático o alcarilo que comprende 6 o más átomos de carbono, y hasta el 80 % de un polímero formador de película, insoluble en agua, que no se hidroliza (B).
5. Composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizada porque** el aglutinante comprende una mezcla del material de colofonia y la resina auxiliar formadora de película en una proporción en peso de 55:45 a 80:20.
6. Composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, **caracterizada porque** la resina auxiliar formadora de película comprende el 30-90 % en peso del polímero formador de película (A) que se puede hidrolizar o disociar para dar un polímero soluble en agua de mar y un 70-10 % en peso del polímero formador de película, insoluble en agua, que no se hidroliza (B).
7. Composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4-6, **caracterizada porque** el polímero formador de película, insoluble en agua, que no se hidroliza (B) es un polímero de éster de acrilato o un polímero de éter de vinilo.
8. Composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4-7, **caracterizada porque** el aglutinante incluye un plastificante no polimérico presente en hasta el 50 % en peso basado en el polímero aglutinante total.
9. Uso de una composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores para la protección de estructuras artificiales sumergidas en agua tales como cascos de barcos, boyas, plataformas de perforación, instalaciones de producción de petróleo y tuberías.
10. Procedimiento para la preparación de un polímero que comprende grupos amonio cuaternario y/o grupos fosfonio cuaternario unidos al esqueleto del polímero, estando dichos grupos amonio cuaternario y/o grupos fosfonio cuaternario neutralizados por contraiones que consisten en el resto aniónico de un ácido que tiene un grupo hidrocarbonado alifático, aromático o alcarilo que comprende 6 o más átomos de carbono, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:
- cuaternarizar un monómero con funcionalidad amina o fosfina de fórmula (I):

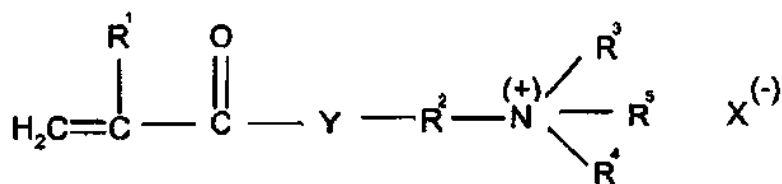


- en la que Y es O o NH, Z es N o P, R<sup>1</sup> es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> es un C<sub>2</sub> o un grupo alquilenos C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan independientemente un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o un grupo fenilo,
- reemplazar el contraión del monómero de amonio o fosfonio cuaternarizado con un grupo carboxilato derivado de un ácido que tiene un grupo hidrocarbonado alifático, aromático o alcarilo que comprende 6 o más átomos de carbono.

- polymerizar al menos un tipo de monómero de amonio cuaternario terminado con ácido, de cadena larga y/o al menos un tipo de monómero con funcionalidad fosfonio cuaternario terminado con ácido, de cadena larga.

11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el contraión del monómero de amonio o fosfonio cuaternarizado se reemplaza por un grupo carboxilato derivado de un ácido que tiene un grupo hidrocarbonado alifático, aromático o alcarilo que comprende 8 o más átomos de carbono.

12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, en el que el monómero con funcionalidad amina se cuaternariza usando un diéster de ácido carbónico, dando lugar a un monómero con funcionalidad amonio cuaternario de fórmula (II):



10 en la que Y, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se especifican como en la reivindicación 10, R<sup>5</sup> es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> y X es un resto aniónico del diéster de ácido carbónico.

13. Un polímero que se puede obtener mediante el procedimiento de la reivindicación 12.

14. Uso del polímero de la reivindicación 13 en una composición de revestimiento antiincrustaciones.