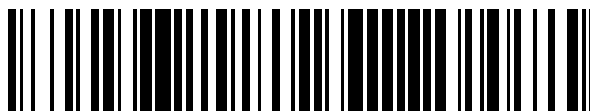


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 438 577**

51 Int. Cl.:

C09D 5/16 (2006.01)
C08F 220/06 (2006.01)
C08F 220/34 (2006.01)
C08F 220/60 (2006.01)
C08F 220/38 (2006.01)
C08F 220/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.08.2009 E 09806420 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2013 EP 2313466**

54 Título: **Polímero con grupos salinos y composición de recubrimiento anti-incrustante que comprende dicho polímero**

30 Prioridad:

13.08.2008 EP 08162288
26.08.2008 US 91813 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.01.2014

73 Titular/es:

AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL

72 Inventor/es:

FINNIE, ALISTAIR ANDREW;
PRICE, CLAYTON y
RAMSDEN, RICHARD MARK

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 438 577 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 con grupos salinos y composición de recubrimiento anti-incrustante que comprende dicho polímero

Esta invención se refiere a un polímero y su uso en pinturas anti-incrustantes para aplicaciones marinas.

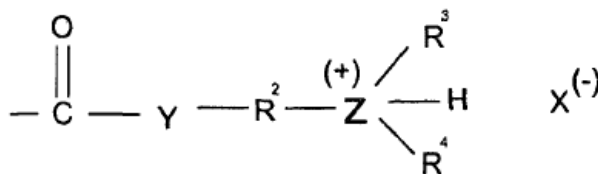
5 Las estructuras hechas por el hombre tal como cascos de embarcación, boyas, plataformas de perforación, perforadoras de producción de combustible y tuberías que están sumergidas en agua son propensas a incrustarse con organismos acuáticos tales como algas verdes y marrones, percebes, mejillones y similares. Dichas estructuras son comúnmente de metal o madera, aunque pueden comprender también otros materiales estructurales tales como hormigón. Esta incrustación es una molestia en cascos de embarcación, porque aumenta la resistencia de fricción durante el movimiento a través del agua, siendo la consecuencia velocidades reducidas y costes de combustible aumentados. Es una molestia en estructuras estáticas tales como las patas de las plataformas de perforación y las perforadoras de producción de combustible, en primer lugar porque la resistencia de las capas espesas de incrustación a las olas y corrientes puede provocar tensiones impredecibles y potencialmente peligrosas en la estructura, y en segundo lugar porque la incrustación hace difícil inspeccionar la estructura para defectos tales como rotura por tensión y corrosión. Es una molestia en las tuberías tales como entradas y salidas de agua de refrigeración, porque el área transversal efectiva se reduce por la incrustación, con la consecuencia de que los caudales se reducen.

Se conoce el uso de pintura anti-incrustante, por ejemplo como un recubrimiento externo en los cascos de los barcos, para inhibir la deposición y crecimiento de organismos marinos tales como percebes y algas, generalmente por liberación de un biocida para los organismos marinos.

20 Tradicionalmente, las pinturas anti-incrustantes comprenden un aglutinante relativamente inerte con un pigmento biocida que lixivia de la pintura. Entre los aglutinantes que se han usado están resinas de vinilo y colofonia. Las resinas de vinilo son insolubles en agua marina y las pinturas basadas en ellas usan una alta concentración de pigmento de manera que tienen contacto entre las partículas de pigmento para asegurar el lixiviado. La colofonia es una resina quebradiza dura que es muy ligeramente soluble en agua marina. Las pinturas anti-incrustantes basadas en colofonia se han denominado como matriz soluble o pinturas de erosión. El pigmento biocida se lixivia muy gradualmente de la matriz de aglutinante de colofonia, dejando una matriz esquelética de colofonia, que se desgata de la superficie del casco para permitir el lixiviado del pigmento biocida de lo profundo de la película de pintura.

30 Muchas pinturas anti-incrustantes con éxito en años recientes han sido pinturas de "copolímero de auto-pulido" basadas en un aglutinante polimérico al que los restos de tri-organotina biocida se unen químicamente y a partir de las que los restos biocidas se hidrolizan gradualmente por el agua marina. En dichos sistemas aglutinantes, los grupos laterales de una unidad de polímero lineal se separan en una primera etapa por reacción con agua marina, volviéndose, la estructura polimérica que queda, soluble en agua o dispersable en agua como resultado. En una segunda etapa, la estructura soluble en agua o dispersable en agua en la superficie de la capa de pintura en el barco se desgasta o se erosiona. Dichos sistemas de pintura se describen por ejemplo en el documento GB-A-1 457 590.

40 Sin embargo, el uso de tri-organotina se ha prohibido en todo el mundo. Por tanto, hay una necesidad de sustancias anti-incrustantes alternativas que pueden usarse en composiciones anti-incrustantes. Una de dichas alternativas se describe en el documento WO 05/075581. La composición de recubrimiento descrita en este documento comprende un polímero aglutinante que comprende, colgando del esqueleto, una o más sales de grupos funcionales de amina o fosfina y/o una o más sales de grupos funcionales de fosfina que comprenden un grupo de fórmula (I):



En esta fórmula,

Y es O o NH, Z es N o P,

R² es un grupo hidrocarburo divalente C₂-C₁₂, preferiblemente un grupo hidrocarburo divalente C₂-C₈,

45 R³ y R⁴ representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o un grupo fenilo opcionalmente sustituido, y

X es el residuo aniónico de un ácido que tiene un grupo hidrocarburo alifático, aromático o alcarilo que comprende al menos 5 átomos de carbono.

Las combinaciones ácido/base descritas en este documento son bases de trialkilamina con ácido carboxílicos de cadena larga como colofonia y ácido palmítico. Esto es: combinaciones de una base relativamente fuerte con un ácido relativamente débil.

5 Se ha encontrado actualmente que la estabilidad química de estos sistemas puede mejorarse adicionalmente si la sal que cuelga del esqueleto del polímero es una combinación de un ácido fuerte y una base fuerte. Las fortalezas relativas del ácido y la base influyen directamente la idoneidad de la sal que se forma. La fortaleza relativa del ácido y la base se determinan no solo por el grupo funcional ácido o básico sino por todos los demás sustituyentes de la molécula, incluyendo aquellos que se quitan espacialmente lejos de la funcionalidad ácido y base.

10 La presente invención se refiere por lo tanto a un polímero que forma una película que porta colgando de su esqueleto una sal de (i) un grupo básico con un primer pK_a del ácido conjugado de al menos 4,0 y (ii) un ácido orgánico con un primer pK_a de 2,0 o menos; estando dicho grupo básico unido de forma covalente al esqueleto del polímero.

15 "El primer pK_a del ácido orgánico" determina la fortaleza relativa del ácido y puede definirse como el logaritmo negativo de la disociación acuosa o constante de ionización del grupo más ácido que está presente. El valor del primer pK_a del ácido disminuye cuando la fortaleza ácida aumenta.

"El ácido conjugado" es la forma protonada de la base. El primer pK_a del "ácido conjugado" determina la fortaleza relativa de la base y puede definirse como el logaritmo negativo de la disociación acuosa o constante de ionización del ácido conjugado del grupo más básico que está presente. El valor del primer pK_a del ácido conjugado aumenta cuando la fortaleza de la base aumenta.

20 El primer pK_a del ácido y el primer pK_a del ácido conjugado de la base pueden calcularse a partir de la distribución de carga parcial y la polarizabilidad atómica de microespecies que usan ecuaciones lineales o no lineales empíricas. Se ha descrito un método adecuado por Szegezdi y Csizmadia (New method for pK_a estimation, presentado en eCheminformatics, 10-14 de Noviembre de 2003), Szegezdi y Csizmadia (Prediction of dissociation constants using microconstants, presentado en el Encuentro Nacional de la Sociedad Química Americana, 28 de Marzo – Abril de 25 2004, actualizada el 15 de Abril de 2004), y Szegezdi y Csizmadia (A method for calculating pK_a values of small and large molecules; presentada en el Encuentro de Primavera de la Sociedad Química Americana, 25-29 de marzo de 2007).

30 El grupo básico tiene un primer pK_a del ácido conjugado de al menos 4,0, preferiblemente al menos 5,0, más preferiblemente al menos 6,0, incluso más preferiblemente al menos 7,0, y lo más preferiblemente al menos 8,0. Ejemplos de grupos básicos adecuados son grupos básicos que contienen nitrógeno o fósforo, tal como las aminas, bases de nitrógeno heterocíclicas y fosfinas que tienen un primer pK_a del ácido conjugado de al menos 4,0. Grupos básicos más preferidos son grupos alquilamina tales como grupos trialkilamina y grupos dialquilamina, y grupos piridina que tienen un primer pK_a del ácido conjugado de al menos 4,0. Los grupos alquilo de estos grupos amina son preferiblemente pequeños, tal como grupos metilo y/o etilo. Como se menciona antes, la fortaleza relativa de la base se determina no solo por el grupo funcional básico sino por todos los demás sustituyentes en la molécula, 35 incluyendo los que se quitan espacialmente lejos de la funcionalidad base. A partir de lo anterior, continúa que los grupos básicos serían capaces de protonarse. Los grupos de amonio cuaternario no se consideran, por lo tanto, como grupos básicos o ácidos conjugados de los mismos.

40 El ácido orgánico tiene un primer pK_a de 2,0 o menos, preferiblemente 1,0 o menos, más preferiblemente 0,0 o menos, incluso más preferiblemente -1,0 o menos. Los ácidos sulfónicos orgánicos que contienen un grupo hidrocarburo alifático, aromático o aralquilo, y que tienen un primer pK_a de 2,0 o menos son los ácidos orgánicos preferidos para usar en la presente invención. Ejemplos de ácidos sulfónicos orgánicos adecuados son ácido canforsulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido p-toluensulfónico, ácido ciclohexanosulfónico, ácido octanosulfónico, ácido butanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido dodecibencenosulfónico, ácido 45 dodecanosulfónico, ácido mesitilensulfónico, ácido 2,4,6-triisopropilbencenosulfónico y ácido beta-naftilsulfónico. De forma alternativa, el ácido orgánico que tiene un primer pK_a de 2,0 o menos puede ser un ácido que tiene propiedades biocidas marinas. Un ejemplo de un ácido orgánico adecuado que tiene propiedades biocidas marinas es un éster de ácido sulfúrico tal como ácido zostérico. Como se menciona anteriormente, la fortaleza relativa del ácido se determina no solo por el grupo funcional ácido sino por todos los demás sustituyentes en la molécula, 50 incluyendo los que se quitan espacialmente lejos de la funcionalidad ácido.

El polímero de la presente invención puede prepararse mediante polimerización de una sal monomérica derivada de un ácido orgánico que tiene un primer pK_a de 2,0 o menos y una base polimerizable que tiene un primer pK_a del ácido conjugado de al menos 4,0, o una mezcla de dichas sales monoméricas, opcionalmente en combinación con uno o más co-monomeros. La base polimerizable es preferiblemente un monómero insaturado olefínicamente que 55 contiene un grupo básico tal como (met)acrilato o un monómero vinilo. Ejemplos de sales monoméricas adecuadas son las sales de sulfonato orgánico de (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo, (met)acrilamidas de dialquilaminoalquilo y vinilpiridinas. Ejemplos de (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo son (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo, (met)acrilato de dimetilaminopropilo y (met)acrilato de dietilaminopropilo; ejemplos de (met)acrilamidas de dialquilaminoalquilo adecuadas son (met)acrilamida de

dimetilaminoetilo, (met)acrilamida de dietilaminoetilo, (met)acrilamida de dimetilaminopropilo y (met)acrilamida de dietilaminopropilo; ejemplos de vinilpiridinas son 4-vinilpiridina y 2-vinilpiridina.

El polímero según la presente invención se dice que es formador de películas, lo que significa que, si está comprendido en una composición de recubrimiento, puede formar parte del sistema aglutinante.

- 5 El polímero según la presente invención se deriva preferiblemente de una mezcla de monómero que comprende al menos 5% en moles, preferiblemente al menos 10% en moles de una o más sales monoméricas. Preferiblemente, menos que 70% en moles, más preferiblemente menos que 60% en moles de los monómeros del que se deriva el polímero se una sal monomérica.

10 Los monómeros que pueden co-polimerizarse con la sal monomérica para formar un polímero según la presente invención incluyen varios monómeros olefinicamente insaturados como ésteres de acrilato o metacrilato, ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados, estireno, y ésteres de triorganosililo olefinicamente insaturados. Ejemplos de ésteres de (met)acrilato son (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de metoxietilo, (met)acrilato de polioxietilenglicol-monoalquil-éter, tal como metacrilato de polioxietileno (n=8) glicol-monometil-éter y (met)acrilato de isobornilo. Ejemplos de ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados son ácido acrílico, ácido metacrílico y ésteres o amidas funcionales con ácido de ácido acrílico o ácido metacrílico, tal como succinato de mono-2-(metacrililoiloxi)etilo, ftalato de mono-2-(metacrililoiloxi)etilo, ácido 2-acrilamidoglicólico y ácido 3-acrilamido-3-metilbutírico. El ácido carboxílico olefinicamente insaturado puede opcionalmente hacerse reaccionar más, o bien antes o después de la polimerización, para formar un grupo reactivo con el agua marina tal como un éster metálico del tipo descrito en el documento WO 00/043460. Ejemplos de ésteres de triorganosililo olefinicamente insaturados son ésteres de acrilato y metacrilato de triorganosililo, tal como (met)acrilato de trimetilsililo, (met)acrilato de trietilsililo, (met)acrilato de tri-n-propilsililo, (met)acrilato de triisopropilsililo, (met)acrilato de tri-n-butilsililo, (met)acrilato de triisobutilsililo, (met)acrilato de tri-terc-butilsililo, (met)acrilato de tri-n-amilsililo, (met)acrilato de tri-n-hexilsililo, (met)acrilato de tri-n-octilsililo, (met)acrilato de tri-n-dodecilsililo, (met)acrilato de trifenilsililo, (met)acrilato de tri-p-metilfenilsililo, (met)acrilato de tribencilsililo, (met)acrilato de dimetilfenilsililo, (met)acrilato de dimetilciclohexilo, (met)acrilato de etildimetilsililo, (met)acrilato de n-butildimetilsililo, (met)acrilato de t-butildimetilsililo, (met)acrilato de diisopropil-n-butilsililo, (met)acrilato de n-octildi-n-butilsililo, (met)acrilato de diisopropilestearilsililo, (met)acrilato de dicitlohexilfenilsililo, (met)acrilato de t-butildifenilsililo y (met)acrilato de laurildifenilsililo.

30 De forma alternativa, el polímero de la presente invención puede prepararse mediante la adición de un ácido que tiene un primer pKa de 2,0 o menos a un polímero derivado de una base monomérica polimerizable que tiene un primer pKa del ácido conjugado de al menos 4,0, y opcionalmente uno o más co-monómeros. El polímero derivado de la base monomérica se forma preferiblemente de una mezcla de monómeros que comprende al menos 5% en moles, más preferiblemente al menos 10% en moles de una o más bases monoméricas. Preferiblemente, menos del 70% en moles, más preferiblemente menos de 60% en moles de los monómeros a partir de los que se deriva el polímero es una base monomérica. Ejemplos de bases monoméricas adecuadas son (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo, (met)acrilamidas de dialquilaminoalquilo y vinilpiridinas. Ejemplos de (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo adecuados son (met)acrilato de dimetilaminoetilo y (met)acrilato de dietilaminoetilo; ejemplos de (met)acrilamidas de dialquilaminoalquilo adecuadas son (met)acrilamidas de dimetilaminoetilo y (met)acrilamidas de dietilaminoetilo; ejemplos de vinilpiridinas son 4-vinilpiridina y 2-vinilpiridina. Ejemplos de co-monómeros incluyen los diversos monómeros olefinicamente insaturados como ésteres de acrilato o metacrilato, ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados, estireno y ésteres de triorganosililo olefinicamente insaturados, como se menciona anteriormente en relación a la co-polimerización con las sales monoméricas.

45 La presente invención se refiere además al uso del polímero de la invención en composiciones de recubrimiento anti-incrustante. Dichas composiciones de recubrimiento pueden contener un ingrediente que tiene propiedades biocidas marinas. Este ingrediente puede ser pigmentoso o no pigmentoso. Puede usarse una mezcla de ingredientes que tienen propiedades biocidas. Ejemplos de biocidas adecuados son biocidas metalíferos inorgánicos, por ejemplo, óxidos de cobre, tiocianato de cobre, aleación de cobre, carbonato de cobre, cloruro de cobre, aleaciones de níquel y cobre; biocidas organometálicos, por ejemplo, piritona de zinc (la sal de zinc de 2-piridinatiol-1-óxido), piritona de cobre, bis-(N-ciclohexil-diazenio-dioxi)-cobre, etilen-bis(ditiocarbamato) de zinc, (es decir, zineb), dimetil-ditiocarbamato de zinc (ziram) y etilen-bis(ditiocarbamato) de manganeso complejo con sal de zinc (es decir, mancozeb); y biocidas orgánicos, por ejemplo, formaldehído, monohidrocloruro de dodecilguanidina, tiabendazol, tioftalamidas de N-trihalometilo, tiosulfamidas de trihalometilo, maleimidias de N-arilo tales como maleimida de N-(2,4,6-triclorofenilo), 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea (diurona), 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)-piridina, 2-metil-4-butilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina, 4-óxido de 3-benzo[b]tiazol-5,6-dihidro-1,4,2-oxatiazina, 4,5-dicloro-2-(n-octil)-3(2H)-isotiazolona, 2,4,5,6-tetracloroisoflato-nitrilo, toliifluanida, diclofluanida, carbamato de 3-yodo-2-propinilbutilo, medetomidina, boranos tales como trifenilborano de piridina, un derivado de 2-trihalogenometil-3-halógeno-4-ciano-pirrol sustituido en la posición 5 y opcionalmente en la posición 1, tal como 2-(p-clorofenil)-3-ciano-4-bromo-5-trifluorometil-pirrol, y una furanona, tal como 3-butyl-5-(dibromometiliden)-2(5H)-furanona, y mezclas de los mismos.

En una realización preferida de la presente invención, la composición de recubrimiento contiene un biocida metalífero inorgánico basado en cobre ligeramente soluble en combinación con uno o más biocidas organometálicos u orgánicos. En otra realización preferida de la presente invención, la composición de recubrimiento está esencialmente libre de biocidas metalíferos inorgánicos basados en cobre.

5 La composición de recubrimiento anti-incrustante contiene preferiblemente el polímero según la presente invención en una cantidad de al menos 3% en peso, preferiblemente al menos 6% en peso, más preferiblemente al menos 10% en peso. Está generalmente presente en una cantidad de como mucho 60% en peso, preferiblemente como mucho 50% en peso, más preferiblemente como mucho 45% en peso. La cantidad total de ingredientes que tienen propiedades biocidas para organismos acuático está preferiblemente entre 0,1 y 70% en peso, más preferiblemente entre 1 y 60% en peso, incluso más preferiblemente entre 2 y 55% en peso, en base al peso total de la composición de recubrimiento.

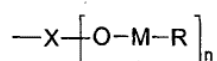
Además de un ingrediente que tiene propiedades biocidas marinas, la composición de recubrimiento puede contener (otros) pigmentos. Por ejemplo, pigmentos que son reactivos con o solubles en agua marina tal como óxido de zinc o yeso, o pigmentos que no son reactivos con el agua marina y pueden ser altamente insolubles en el agua marina (solubilidad por debajo de 0,5 partes por millón en peso), tal como dióxido de titanio u óxido férrico o un pigmento orgánico tal como ftalocianina o pigmento azo. Dichos pigmentos altamente insolubles se usan preferiblemente a menos que 60% en peso del contenido total de pigmento de la pintura, lo más preferiblemente menos que 40%.

La composición de recubrimiento anti-incrustante puede comprender además un material de colofonia como un material aglutinante adicional. La relación del material aglutinante de colofonia al polímero según la invención influye en la fortaleza de la película de pintura y/o la erosión controlada de la matriz de pintura basada en colofonia. Según una realización preferida de la invención, la composición de recubrimiento anti-incrustante que comprende el material de colofonia y el polímero según la presente invención en una relación de peso de al menos 1:99, más preferiblemente al menos 5:95, incluso más preferiblemente al menos 25:75, y lo más preferiblemente al menos 35:65. La relación de peso de colofonia al polímero de la presente invención es preferiblemente no mayor que 99:1, más preferiblemente no mayor que 80:20. El material de colofonia es preferiblemente colofonia, más particularmente colofonia de madera o alternativamente colofonia de resina o gomorresina. El constituyente químico principal de la colofonia es ácido abiético. La colofonia puede ser cualquiera de los grados vendidos comercialmente, preferiblemente el vendido como colofonia WW (blanco agua). El material de colofonia puede ser alternativamente 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, magnesio, cobre o zinc.

Además, la composición de recubrimiento anti-incrustante puede comprender un polímero formador de película insoluble en agua, no hidrolizante, (B). Este polímero formador de película insoluble en agua, no hidrolizante, (B), puede por ejemplo ser un polímero de viniléter – por ejemplo, un poli(vinil-alquil-éter), tal como poli(vinil-isobutil-éter) – o un copolímero de un vinil-alquil-éter 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 contienen preferiblemente 1 a 6 átomos de carbono en el grupo alquilo y puede contener un co-monomero tal como acrilonitrilo o estireno, y un polímero de acetato de vinilo tal como poli(acetato de vinilo) o un copolímero de acetato de vinilo cloruro de vinilo. Otros ejemplos de polímeros (B) adecuados son resinas de alquido modificadas, polímeros epoxi, ésteres epoxi, uretanos epoxi, poliuretanos, aceite de linaza, aceite de ricino, aceite de soja y derivados de dichos aceites, y copolímeros que contienen cloruro. El polímero (B) puede ser alternativamente una poliamina, particularmente una poliamida que tiene un efecto plastificante tal como una poliamida de un dímero de ácido graso o la poliamida vendida bajo la marca registrada “Santiciser”. El polímero (B) está presente preferiblemente en la composición de recubrimiento anti-incrustante en una cantidad de menos que 99% en peso del contenido total de aglutinante de la composición de recubrimiento, más preferiblemente menos que 75%, y lo más preferiblemente menos que 65%.

En otra realización, la composición de recubrimiento anti-incrustante puede comprender uno o más polímeros formadores de película (C) que son reactivos en agua, ligeramente solubles en agua o sensibles al agua, pero que están libres de grupos colgantes de su esqueleto que son una sal de (i) un grupo básico con un primer pK_a del ácido conjugado de al menos 4 y (ii) un ácido orgánico con un primer pK_a de 2,0 o menos. El polímero (C) está presente preferiblemente en la composición de recubrimiento anti-incrustante en una cantidad de menos que 99% en peso del contenido de aglutinante total de la composición de recubrimiento, más preferiblemente menos que 75% y lo más preferiblemente menos que 65%.

Un ejemplo de un polímero (C) adecuado es un polímero como se describe en el documento WO 00/043460, que tiene un esqueleto acrílico que porta al menos un grupo terminal de la fórmula:



55

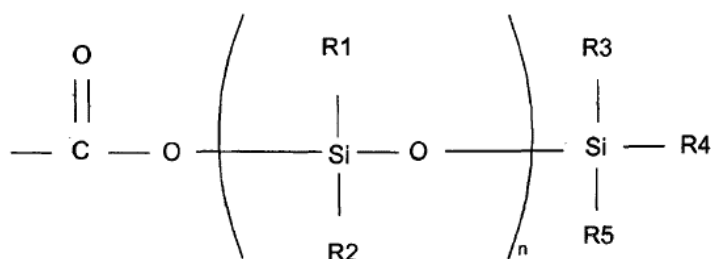
donde X representa —C— , —P—O o —P— , o preferiblemente, —C— , M es un metal seleccionado de zinc, telurio o, preferiblemente cobre, n es un número entero de 1 a 2; y R representa un residuo orgánico seleccionado

de, —S—C—R1 , —O—C—R1 , —O—R1 , —S—R1 , —O—S(=O)—R1 o, preferiblemente, —O—C(=O)—R1 ; donde R1 es un residuo orgánico monovalente.

5 Otro ejemplo de un polímero (C) adecuado es un polímero formador de película funcional con ácido, cuyos grupos ácidos están bloqueados por grupos amonio cuaternarios o grupos fosfonio cuaternarios, como se describe en el documento WO 02/02698, o mediante aminas orgánicas, preferiblemente que contienen un grupo hidrocarburo alifático que tiene 8 a 25 átomos de carbono, como se describe en el documento EP 0 529 693.

10 Un ejemplo adicional de un polímero (C) adecuado es un polímero que comprende grupos amonio cuaternarios y/o grupos fosfonio cuaternarios unidos (colgantes) al esqueleto del polímero, neutralizándose dichos grupos amonio cuaternario y/o grupos fosfonio cuaternario o, en otras palabras, bloqueándose o tapándose, mediante contra-iones que consisten en el residuo aniónico de un ácido que tiene un grupo hidrocarburo alifático, aromático o alcarilo, que comprende al menos 6 átomos de carbono. Dichos sistemas se describen en el documento WO 04/018533.

15 Un ejemplo adicional de polímero (C) adecuado es un copolímero de éster de sililo que comprende al menos una cadena lateral que porta al menos un grupo terminal, como se describe en el documento WO 05/005516. Dicho polímero contiene al menos una cadena lateral que porta al menos un grupo terminal según la fórmula:



20 en donde n es 0 o un número entero de 1 a 50, y R1, R2, R3, R4 y R5 se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en alquilo C1-20 opcionalmente sustituido, alcoxi C1-20 opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido y ariloxi opcionalmente sustituido. Preferiblemente, al menos uno de los grupos R1-R5 en el copolímero de éster de sililo es metilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo o fenilo. Más preferiblemente, n es 0 y R3, R4 y R5 son iguales o diferentes y representan isopropilo, n-butilo o isobutilo.

25 Dicho polímero puede obtenerse copolimerizando uno o más monómeros polimerizables de vinilo con uno o más monómeros que comprenden uno o más dobles enlaces olefínicos y uno o más de los grupos terminales descritos anteriormente.

Otros ejemplos de polímeros (C) adecuados son poli(vinil-metil-éter), poli(vinil-etil-éter), resinas alquídicas, resinas de alquido modificadas, poliuretanos, resinas de poliéster saturadas y poli-N-vinil-pirrolidonas.

30 La composición de recubrimiento anti-incrustante puede contener además un disolvente, por ejemplo, un hidrocarburo aromático tal como xileno, tolueno o trimetilbenceno, un alcohol tal como n-butanol, un éter alcohol 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 artificial, o una mezcla de dos o más de estos disolventes. De forma alternativa, la composición de recubrimiento anti-incrustante puede ser hidrosoluble.

35 La composición de recubrimiento anti-incrustante puede además incluir un plastificador no polimérico. Dicho plastificador puede estar presente, por ejemplo, hasta 50% en peso en base al peso total de polímero, lo más preferiblemente al menos 10% y hasta 35% en peso en base al peso total de polímero. Ejemplos de dichos plastificadores son ésteres de ftalato tal como ftalato de dibutilo, ftalato de butilbencilo o ftalato de dioctilo, triésteres de fosfato tal como fosfato de tricresilo o tris(isopropil)fenilo, o parafinas cloradas.

40 La composición de recubrimiento anti-incrustante puede contener adicionalmente otros aditivos, por ejemplo, espesantes convencionales, particularmente tixotropos tales como sílice, bentonita o una cera de poliamida y/o estabilizadores, por ejemplo zeolitas o aminas alifáticas o aromáticas tales como deshidroabietilamina.

Ejemplos

Procedimientos generales

Preparación de polímero

5 A un recipiente de reacción de polimerización que contiene aproximadamente 350 g de una mezcla 1:1 de xileno:butanol a 85°C se añadió durante 3½ h con agitación mecánica, una disolución de monómeros que consistía en 0,47 moles de una sal monomérica en 200 g (1:1) xileno:butanol, 0,94 moles de metacrilato de isobornilo, 0,94 moles de metacrilato de n-butilo, y 0,0235 moles de iniciador 2,2'-azodi(2-metilbutironitrilo) (AMBN). Una vez que la adición de la disolución se completó, la temperatura se aumentó a 95°C y se añadió una cantidad rápida de AMBN (0,0117 moles). La reacción se mantuvo a esta temperatura durante unas 2 h adicionales. Después de enfriar, la disolución de polímero de producto se colocó en un recipiente de almacenaje.

Formulación de pintura

15 Los polímeros se formularon en pinturas anti-incrustantes que contenían aproximadamente 33% en peso de la disolución de polímero, aproximadamente 43% en peso de biocida que contiene cobre, aproximadamente 12% en peso de óxido de zinc, aproximadamente 5% en peso de disolvente (xileno), y 7% en peso de otros pigmentos, dispersantes y tixotropos. Las pinturas se fabricaron usando métodos de dispersión de alta velocidad.

Ejemplo Comparativo A

20 En este ejemplo, un polímero que contiene la sal de una base fuerte y un ácido débil se preparó según el procedimiento general descrito anteriormente. La sal monomérica usada para preparar el polímero fue la sal de la base fuerte metacrilamida de dimetilaminopropilo (primer pKa 9,30) y el componente de ácido débil es ácido palmítico (pKa 4,95).

25 Esta sal monomérica se preparó disolviendo 80 g (0,47 moles) de metacrilamida de dimetilaminopropilo en 300 g de metanol en un matraz de fondo redondo de 2 cuellos de 2L agitado. A esto se añadió ácido palmítico en polvo (120,49 g, 0,47 moles). La suspensión resultante se agitó a temperatura ambiente toda la noche, la disolución de ácido palmítico se dio mientras se producía la formación de sal. El líquido incoloro resultante se filtró por gravedad para eliminar cualquier partícula residual y el disolvente se eliminó a presión reducida. El ¹H RMN confirmó la formación cuantitativa del monómero deseado. El líquido viscoso resultante se usó sin purificación adicional. La sal monomérica se analizó usando espectroscopia infrarroja (IR) (el análisis de muestra sólida usando espectrómetro infrarrojo Avatar 360 con unión ATR de diamante Golden Gate). Una absorbancia característica de ácido palmítico libre (estiramiento carbonilo, ~1700 cm⁻¹) está presente en el espectro de este material, indicativo de formación incompleta de sal.

35 La disolución de polímero que se preparó usando esta sal monomérica tenía un contenido no volátil de 49% en peso como se determinó por la pérdida de peso de muestras triplicadas secas a 105°C durante 75 minutos. La viscosidad de la disolución de polímero se midió como 4,85 Poises a 23°C usando un viscosímetro de cono y plato de Brookfield. La determinación de peso molecular del polímero se llevó a cabo usando cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) combinada con detección triple, y los pesos moleculares absolutos se calcularon a través de detección por dispersión de luz (LS). El polímero tuvo un peso molecular promedio en número (M_n) de 31000, un peso molecular promedio en peso (M_w) de 89000, y una polidispersión (D=M_w/M_n) de 2,9.

40 Se formuló una pintura con este polímero según el procedimiento general descrito anteriormente. La estabilidad química de la pintura se evaluó mediante medida de viscosidad de pintura (viscosímetro de cono y plato de Brookfield a 23°C) y la finura del molido (calibrador de Hegman) a intervalos (hasta seis meses) para muestras duplicadas almacenadas tanto a 23°C como a 45°C. Los resultados se presentan en la Tabla 1 posterior.

45 Como puede verse en esta tabla, la viscosidad permaneció esencialmente constante para la duración del ensayo, aunque un rápido aumento en la finura de molido se observó en muestras almacenadas tanto a 23°C como 45°C. Después de un periodo de solo un mes la finura de molido de las muestras duplicadas había aumentado de un valor medido de <40 µm después de la fabricación a >100 µm. En el punto de valoración de los dos meses, la finura de molido de ambas muestras se vio que ha aumentado por encima del nivel máximo grabable de 150 µm.

50 Las imágenes de microscopia óptica de película de pintura seca después de dos meses de almacenaje a 45°C de la pintura húmeda mostraron claramente que el material sólido cristalino se había formado en el almacenaje, dando por resultado el aumento observado en la finura del molido. El examen adicional del sólido cristalino por espectroscopia de transmisión IR indicó la presencia de palmitato de zinc. Se teoriza que, como resultado de la naturaleza débilmente ácida del ácido palmítico usado en la síntesis de la sal monomérica, se forma un equilibrio comprendido por el producto salino, la base fuerte constituyente, y los materiales de partida débilmente ácidos. Como resultado, el ácido palmítico libre está fácilmente disponible para sufrir reacción con cualquier ión o sal metálica presente en la composición de pintura. En el caso ejemplificado, el palmitato de zinc detectado se forma como una consecuencia de la reacción entre el pigmento de óxido de zinc y el ácido palmítico libre; siendo la solubilidad del complejo de zinc tal que cristaliza a partir de los medios de pintura en el almacenaje.

La inmersión de un panel de ensayo pintado en las aguas de Newton Ferrers (suroeste de Inglaterra) dio por resultado un recubrimiento del 81% del panel con micro-incrustante.

Ejemplo 1

5 En este ejemplo, un polímero que contiene una sal de una base fuerte y un ácido fuerte se preparó según el procedimiento general descrito anteriormente. La sal monomérica usada para preparar el polímero fue la sal de la base fuerte metacrilamida de dimetilaminopropilo (primer pKa 9,30) y el ácido fuerte ácido dodecilbencenosulfónico (pKa -1,84).

10 Esta sal monomérica se preparó disolviendo 80 g (0,47 moles) de metacrilamida de dimetilaminopropilo en 300 g de metanol en un matraz de fondo redondo de dos cuellos de 2 L agitado. A esto se añadió durante 1 h una disolución de ácido dodecilbencenosulfónico (153,42 g, 0,4699 moles) en 1:1 (peso:peso) de xileno:butanol (100 g). La disolución resultante se agitó durante un periodo adicional de 1 h. El ^1H RMN confirmó la formación cuantitativa de la sal monomérica deseada. El líquido viscoso resultante se usó sin purificación adicional.

15 La sal monomérica se analizó usando espectroscopia infrarroja (IR) (análisis de muestra sólida usando espectrómetro infrarrojo Avatar 360 con unión ATR de diamante Golden Gate). Las absorbancias características del ácido dodecilbencenosulfónico (DBSA) – a 900, 1100 y 1600 cm^{-1} – estaban ausentes del espectro IR de la sal monomérica, el cual mostró en su lugar cuatro absorbancias distintas entre 1000-1200 cm^{-1} que son características de sales de sulfonato. La adición de DBSA en exceso a esta muestra dio por resultado la aparición de esas absorbancias características de DBSA libre (900, 1100 y 1600 cm^{-1}). Esta evidencia soporta la teoría de que la formación de sal completa se da en la reacción de una base fuerte y ácido fuerte.

20 La disolución de polímero que se preparó usando esta sal monomérica tenía un contenido no volátil de 51% en peso, como se determinó por la pérdida de peso de muestras triplicadas secas a 105°C durante 75 minutos. La viscosidad de la disolución de polímero se midió como 8,54 Poises a 23°C usando un viscosímetro de cono y plato Brookfield. La determinación de peso molecular del polímero se llevó a cabo usando cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) combinado con detección triple, y los pesos absolutos moleculares se calcularon a través de detección por dispersión de luz (LS). El polímero tenía un M_n de 26000, un M_w de 58000, y una polidispersión ($D=M_w/M_n$) de 2,2.

30 Una pintura se formuló con este polímero según el procedimiento general descrito anteriormente. La estabilidad química de la pintura se evaluó midiendo la viscosidad de la pintura (viscosímetro de cono y plato Brookfield a 23°C) y la finura del molido (calibrador de Hegman) en intervalos (hasta seis meses) para muestras duplicadas almacenadas tanto a 23°C como a 45°C. Los resultados se presentan en la Tabla 1 posterior. Como puede verse en esta tabla, la pintura según este Ejemplo presentó solo un moderado aumento en la finura del molido de <40 μm después de la fabricación a <80 μm durante el primer mes de almacenaje tanto a 23°C como a 45°C y la finura de molido fue por lo tanto, estable durante el resto del periodo de ensayo de 6 meses. La viscosidad de la pintura fue además esencialmente constante en el almacenaje durante este periodo de ensayo a 23°C y 45°C.

35 Además, la pintura almacenada dio por resultado la formación de películas suaves sin protrusiones cristalinas observadas, lo que lleva a la conclusión de que la combinación de base fuerte y ácido fuerte lleva a la reacción completa en la formación de sal de monómero. La pintura resultante es químicamente estable en el almacenaje, en contraste con la pintura del Ejemplo Comparativo A.

40 La inmersión de un panel de ensayo pintado en las aguas de Newton Ferrers (suroeste de Inglaterra) en el mismo tiempo que la pintura del Ejemplo Comparativo A dio por resultado un recubrimiento del 55% del panel con micro-incrustado, lo que llevó a la conclusión de que el polímero según la presente invención mejora el comportamiento anti-incrustante de las pinturas en comparación con el polímero del Ejemplo Comparativo A.

Tabla 1

Tiempo (meses)	Pintura de Ejemplo Comparativo A Almacenaje a 23°C		Pintura de Ejemplo 1 Almacenaje a 23°C	
	Viscosidad (P)	Molido (μm)	Viscosidad (P)	Molido (μm)
0	4,72	<40	6,40	<40
1	4,69	>100	6,75	<80
2	4,94	>150	6,62	<80
3	5,16	>150	6,49	<80
6	4,38	>150	6,10	<80

	Pintura de Ejemplo Comparativo A Almacenaje a 45°C		Pintura de Ejemplo 1 Almacenaje a 45°C	
	Viscosidad (P)	Molido (μm)	Viscosidad (P)	Molido (μm)
0	4,72	<40	6,40	<40
1	4,81	>100	7,17	<80
2	4,98	>150	6,58	<80
3	5,08	>150	6,43	<80
6	4,59	>150	6,41	<80

Ejemplo 2 y Ejemplos Comparativos B-E

En un esfuerzo por ilustrar adicionalmente la relación entre pK_a ácido/base y la estabilidad del polímero resultante, se preparó una serie de sales monoméricas y se analizó por métodos espectroscópicos.

- 5 Cada una de las sales monoméricas se prepararon mezclando los materiales de partida ácido/base constituyentes en metanol a una concentración de 1,968 M. Después de la adición de los materiales de partida ácido/base, la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 24 h. La sal monomérica se aisló entonces por evaporación del disolvente.

- 10 Ejemplo 2 – Monómero comprendido por base fuerte y ácido fuerte. La amina monomérica que constituye la base fuerte en este ejemplo es metacrilamida de dimetilaminoetilo (DMAEMA; primer pK_a 8,42) y el componente ácido fuerte es ácido dodecilbencenosulfónico (DBSA; pK_a -1,84). El calor se desprendió durante la mezcla indicando un procedimiento de reacción exotérmico.

- 15 Las absorbancias características de ácido dodecilbencenosulfónico (DBSA) – a 900, 1100 y 1600 cm^{-1} – estaban ausentes del espectro IR de la sal monomérica, en vez de las cuales se mostraron cuatro absorbancias distintas entre 1000-1200 cm^{-1} que son características de las sales de sulfonato.

- 20 La espectroscopia ^1H RMN se llevó a cabo en una disolución de CDCl_3 de la sal monomérica (0,0827 M). Los picos asociados con resonancias para ambos grupos CH_2 presentes en el resto DMAEMA se vieron desplazándose campo abajo en el espectro de esta muestra cuando se compara con el espectro de referencia del material de partida de DMAEMA ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NMe}_2$ δ 4,25 desplazado a δ 4,6 y $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NMe}_2$ δ 2,6 desplazado a δ 3,5). Además, ambas de estas resonancias aparecieron como tripletes sencillos en el espectro del material de partida DMAEMA mientras que diseños de desdoblamiento más complejos para cada resonancia se observaron en el espectro de la sal monomérica. Esto se atribuye al cambio en el medio químico de las resonancias CH_2 como resultado de la protonación completa del resto NMe_2 vecino. Esto es indicativo de la formación completa de sal.

- 25 Ejemplo Comparativo B – Monómero comprendido por base fuerte y ácido débil. La amina monomérica que constituye la base fuerte en este ejemplo es metacrilamida de dimetilaminoetilo (DMAEMA) (primer pK_a 8,42) y el componente ácido débil es ácido palmítico (pK_a 4,95).

Una absorbancia característica del ácido palmítico libre (estiramiento carbonilo, $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$), está presente en el espectro IR de este material, indicativo de la formación incompleta de la sal.

- 30 La espectroscopia ^1H RMN se llevó a cabo en una disolución de CDCl_3 del monómero (0,0827 M). Los picos asociados con las resonancias para ambos grupos CH_2 presentes en el resto DMAEMA se vieron de nuevo desplazarse campo abajo en el espectro de esta muestra cuando se compara con el espectro de referencia del material de partida DMAEMA ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NMe}_2$ δ 4,25 desplazado a δ 4,35 y $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NMe}_2$ δ 2,6 desplazado a δ 2,8). Sin embargo, la magnitud del cambio en el desplazamiento químico asociado con ambas resonancias fue marcadamente menor en este caso que el observado en el espectro del Ejemplo 2. Además, ambas de estas resonancias aparecieron como tripletes sencillos (como es el caso en los espectros del material de partida DMAEMA) y no presentan la estructura fina notada en el espectro del Ejemplo 2. Las observaciones anteriores sugieren la formación incompleta de sal en este ejemplo e indica la presencia tanto de materiales de partida como el producto salino de ácido-base en equilibrio dinámico.

- 40 Ejemplo Comparativo C – Monómero comprendido por base fuerte y ácido débil. La amina monomérica que constituye la base fuerte en este ejemplo es metacrilamida de dimetilaminopropilo (DMPMA; primer pK_a 9,30) y el componente de ácido débil es ácido hexanoico (pK_a 5,09). Se desprendió calor durante la mezcla indicando un procedimiento de reacción exotérmico.

La espectroscopia IR mostró una clara absorbancia a 1700 cm^{-1} , característica de ácido hexanoico libre. Esto indica la formación incompleta de sal.

5 Ejemplo D – Monómero comprendido por base débil y ácido fuerte. La amina monomérica que constituye la base débil en este ejemplo es N-vinil-2-pirrolidona (NVP; pKa 0,07) y el componente de ácido fuerte es ácido dodecibencenosulfónico (pKa -1,84). Se desprendió calor durante la mezcla indicando un procedimiento de reacción exotérmico.

Las absorbancias IR características de ácido dodecibencenosulfónico no reaccionado libre (900 , 1100 y 1600 cm^{-1}) estuvieron claramente presentes en el espectro de esta muestra. De nuevo, esto indica la formación incompleta de la sal.

10 Ejemplo E – Monómero comprendido por base débil y ácido débil. La amina monomérica que constituye la base débil en este ejemplo es N-vinil-2-pirrolidona (NVP; pKa 0,07) y el componente ácido débil es ácido palmítico (pKa 4,95).

15 Se observó que en la adición de ácido palmítico a la disolución metanólica de NVP, la disolución falló al darse y no se notó cambio de temperatura evidente. A partir de estas observaciones se concluyó que no tuvo lugar la formación de sal.

REIVINDICACIONES

1. El polímero formador de película que porta colgando de su esqueleto una sal de (i) un grupo básico con un primer pK_a del ácido conjugado de al menos 4,0 y (ii) un ácido orgánico con un primer pK_a de 2,0 o menos; estando dicho grupo básico unido de forma covalente al esqueleto del polímero.
- 5 2. El polímero según la reivindicación 1 en donde el primer pK_a del ácido conjugado del grupo básico es al menos 8,0.
3. El polímero según la reivindicación 1 o 2 en donde el primer pK_a del ácido orgánico es menos que 0,0.
4. El polímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde dicho grupo básico contiene nitrógeno o fósforo.
- 10 5. El polímero según la reivindicación 4 en donde el grupo básico es una trialquilamina, una dialquilamina o una base de nitrógeno heterocíclica.
6. El polímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el ácido es un ácido sulfónico que contiene un grupo hidrocarburo alifático, aromático o aralquilo.
- 15 7. El procedimiento para la preparación de un polímero formador de película según cualquiera de las reivindicaciones 1-6 que comprende la etapa de polimerización de monómeros, siendo al menos parte de dichos monómeros sales monoméricas derivadas de un ácido orgánico que tiene un primer pK_a de 2,0 o menos y una base polimerizable que tiene un primer pK_a del ácido conjugado de al menos 4,0.
- 20 8. El procedimiento según la reivindicación 7 en donde 5 a 70% en moles de dichos monómeros son sales monoméricas derivadas de un ácido orgánico que tiene un primer pK_a de 2,0 o menos y una base polimerizable que tiene un primer pK_a del ácido conjugado de al menos 4,0.
9. El procedimiento para la preparación de un polímero formador de película según cualquiera de las reivindicaciones 1-6 que comprende la etapa de adición de un ácido orgánico que tiene un primer pK_a de 2,0 o menos a un polímero derivado de monómeros, siendo al menos parte de dichos monómeros bases monoméricas que tienen un primer pK_a del ácido conjugado de al menos 4,0.
- 25 10. El procedimiento según la reivindicación 9 en donde 5 a 70% en moles de dichos monómeros son bases monoméricas que tienen un primer pK_a del ácido conjugado de al menos 4,0.
11. La composición de recubrimiento anti-incrustante que comprende un polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1-6 y un ingrediente que tiene propiedades biocidas marinas.
- 30 12. La composición de recubrimiento anti-incrustante según la reivindicación 11 que comprende adicionalmente un material de colofonia.
13. El uso de una composición de recubrimiento anti-incrustante según la reivindicación 11 o 12 para la protección de estructuras hechas por el hombre sumergidas en agua tales como cascos de barcos, boyas, plataformas de perforación, perforadoras de producción de combustible y tuberías.