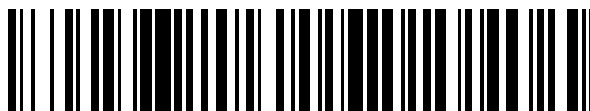


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 259**

51 Int. Cl.:

C09D 133/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.07.2015 PCT/EP2015/065887**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.01.2016 WO16008824**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.07.2015 E 15738052 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 3169714**

54 Título: **Composición de revestimiento anti-incrustaciones que comprende al menos dos copolímeros que contienen sales**

30 Prioridad:

15.07.2014 EP 14177067

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

28.06.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RAMSDEN, RICHARD MARK;
PRICE, CLAYTON y
FOX, JOHN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 674 259 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

Composición de revestimiento anti-incrustaciones que comprende al menos dos copolímeros que contienen sales

Esta invención se refiere a pinturas anti-incrustaciones, especialmente para aplicaciones marinas.

5 Las estructuras fabricadas por el hombre, como cascos de barcos, boyas, plataformas de perforación, plataformas y equipos de producción de petróleo y tuberías que están sumergidas en agua, son propensas a ensuciarse y sufrir incrustaciones por organismos acuáticos como son algas verdes y marrones, percebes, mejillones y similares. Habitualmente, tales estructuras están hechas de metal, pero pueden comprender también otros materiales estructurales, como hormigón. Estas incrustaciones representan una molestia en los cascos de los barcos, ya que aumentan la resistencia relacionada con el rozamiento durante el movimiento en el agua, lo que tiene como consecuencia disminuir las velocidades y aumentar los costes en combustible. En las estructuras estáticas tales como las patas de las plataformas de perforación y los equipos de producción de petróleo representa un inconveniente ya que, en primer lugar, la resistencia de capas espesas de incrustaciones a las olas y a las corrientes pueden provocar tensiones impredecibles y potencialmente peligrosas en la estructura y, en segundo lugar, porque la suciedad e incrustaciones hace que sea más difícil inspeccionar la estructura en relación con posibles defectos como la corrosión y el resquebrajamiento por tensión. Representa un inconveniente en elementos de tuberías como tomas y salidas de agua de enfriamiento ya que el área efectiva de la sección transversal de las mismas se reduce por las incrustaciones, con la consecuencia de reducciones en los caudales.

Es conocido el uso de pinturas anti-incrustaciones, por ejemplo, como capa de revestimiento exterior de los cascos de barcos, para inhibir el establecimiento y crecimiento de organismos marinos como percebes y algas, generalmente mediante la liberación de un biocida para los organismos marinos.

Tradicionalmente, las pinturas anti-incrustaciones han incluido un aglutinante relativamente inerte con un pigmento biocida que se lixivia desde la pintura. Entre los aglutinantes usados están resinas vinílicas y colofonia. Las resinas vinílicas son insolubles en agua de mar y las pinturas basadas en ellas usan una alta concentración de pigmentos de manera que haya contacto entre las partículas de pigmento para asegurar el lixiviado. La colofonia es una resina dura quebradiza que es muy ligeramente soluble en el agua marina. Las pinturas anti-incrustaciones se han denominado pinturas de matriz soluble o erosionables. El pigmento biocida se lixivia muy gradualmente de la matriz del aglutinante de colofonia en uso, dejando un esqueleto de matriz de colofonia que deviene eliminado por lavado de la superficie del casco para permitir el lixiviado del pigmento biocida desde la parte más profunda de la película de pintura.

30 Muchas pinturas anti-incrustaciones que han tenido éxito en los últimos años son pinturas "de copolímero autolimpiadoras" basadas en un aglutinante polimérico al cual se enlazan químicamente grupos biocidas triorganoestaño y del cual los grupos biocidas se hidrolizan gradualmente por el agua del mar. En tales sistemas aglutinantes, los grupos laterales de una unidad de polímero lineal se eliminan en una primera etapa por reacción con el agua de mar; como resultado de ello, la estructura polimérica que queda se hace soluble en agua o dispersable en agua. En una segunda etapa, la estructura soluble en agua o dispersable en agua en la superficie de la capa de pintura del barco se elimina o erosiona por lavado. Tales sistemas de pintura se describen, por ejemplo, en el documento de la patente GB-A-1 457 590. Como el uso de los compuestos de tri-organoestaño se ha restringido legislativamente y ha sido prohibido a nivel mundial, existe la necesidad de sustancias anti-incrustaciones alternativas que se puedan usar en composiciones anti-incrustaciones.

40 Se describen pinturas de copolímeros auto-limpiadoras, que liberan grupos no biocidas, en los documentos de las patentes 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.

Las pinturas autolimpiadoras para uso final anti-incrustaciones que comprenden polímeros que tienen grupos de sales no metálicas que cuelgan de la columna vertebral del polímero se conocen de la técnica anterior.

45 El documento de la patente GB-A-2 273 934 describe aglutinantes poliméricos hidrolizables que comprenden grupos de amonio cuaternario enlazados a una columna vertebral polimérica. Tal aglutinante polimérico se prepara mediante copolimerización de monómeros de amonio cuaternario cubiertos con iones haluro en los que uno de los grupos R tiene una función (met)acrilamida. Estos aglutinantes poliméricos son parcialmente solubles en agua de mar debido a los grupos amonio cuaternario cubiertos con haluros.

50 El documento de la patente WO-A-02/02698 describe una pintura anti-incrustaciones que se disuelve gradualmente en agua de mar. La pintura incluye un aglutinante y un ingrediente que tiene propiedades biocidas marinas. El aglutinante comprende un material de colofonia y una resina auxiliar formadora de películas (filmógena). La resina filmógena auxiliar comprende un polímero filmógeno insoluble en agua no hidrolizante y un polímero filmógeno con funciones ácido cuyos grupos ácido están bloqueados mediante grupos amonio cuaternario o grupos fosfonio cuaternarios. En una primera etapa, los grupos de bloqueo se hidrolizan, disocian o intercambian con especies del agua marina y como resultado la estructura polimérica que queda se hace soluble o dispersable en el agua de mar. En una segunda etapa, la estructura dispersable o soluble en la superficie de la capa de pintura del barco se elimina o erosiona por lavado.

El documento de la patente WO 2004/018533 describe una composición de revestimiento anti-incrustaciones que comprende un ingrediente que tiene propiedades biocidas marinas y un polímero que comprende grupos amonio cuaternarios y/o grupos fosfonio cuaternarios que están neutralizados por contra-iones, de modo que los contra-iones consisten en el residuo aniónico de un ácido que tiene un grupo hidrocarbonado alifático, aromático o alquilarílico que comprende 6 o más átomos de carbono.

Existe la necesidad de otras pinturas anti-incrustaciones que tengan baja toxicidad y un rendimiento mejorado anti-incrustaciones.

De manera sorprendente, la composición de revestimiento anti-incrustaciones de la presente invención que comprende al menos dos copolímeros que tienen grupos de sales no metálicas tiene un rendimiento anti-incrustaciones superior al de las pinturas anti-incrustaciones conocidas de la técnica anterior.

De manera específica, la composición de revestimiento anti-incrustaciones de la presente invención comprende:

- (a) un ingrediente que tiene propiedades biocidas marinas;
- (b) un primer copolímero que comprende colgando de la columna vertebral polimérica, cadenas laterales A1, cadenas laterales B1 y opcionalmente cadenas laterales C1 y
- (c) un segundo copolímero que comprende colgando de la columna vertebral polimérica, cadenas laterales A2, cadenas laterales C2 y opcionalmente cadenas laterales B2,

donde:

las cadenas laterales A1 y A2 pueden ser iguales o diferentes y comprender un grupo de sal no metálica;

las cadenas laterales B1 y B2 pueden ser iguales o diferentes y tienen la estructura $-(Y)_n-R^3$;

las cadenas laterales C1 y C2 pueden ser iguales o diferentes y tienen la estructura $-(Y)_n-R^4$;

Y es $-C(O)-O$, $-C(O)-N(R^6)-$ u $-O-$;

n es 0 o 1;

R^6 es H, un grupo hidrocarbonado monovalente o un enlace a R^3 o R^4 ;

R^3 es un grupo hidrocarbonado, opcionalmente sustituido con uno o más heteroátomos, escogidos entre O, N, S o un grupo halógeno, en el que la suma total de átomos de carbono en R^3 y R^6 en cada una de las cadenas laterales B1 y B2 es 5 o más; y

R^4 es un grupo hidrocarbonado, sustituido opcionalmente con uno o más heteroátomos, escogidos entre O, N, S o un grupo halógeno, en el que la suma total de átomos de carbono en R^4 y R^6 en cada una de las cadenas laterales C1 y C2 varía de 1 a 4;

y en donde

la proporción molar de (cadenas laterales B1) / (cadenas laterales B1 + cadenas laterales C1) en el primer copolímero > la proporción molar de (cadenas laterales B2) / (cadenas laterales B2 + cadenas laterales C2) en el segundo copolímero.

El grupo hidrocarbonado R^3 puede ser, por ejemplo, un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico, o arilo, sustituido opcionalmente con uno o más heteroátomos, escogidos entre O, N, S o un grupo halógeno, en el que la suma total de átomos de carbono en R^3 y R^6 en cada una de las cadenas laterales B1 y B2 es 5 o más.

El grupo hidrocarbonado R^4 puede ser, por ejemplo, un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico, o arilo, sustituido opcionalmente con uno o más heteroátomos, escogidos entre O, N, S o un grupo halógeno, en el que la suma total de átomos de carbono en R^4 y R^6 en cada una de las cadenas laterales C1 y C2 varía de 1 a 4.

Preferiblemente, R^3 es un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico, o arilo, sustituido opcionalmente con uno o más heteroátomos, escogidos entre O, N, S o un grupo halógeno, en el que la suma total de átomos de carbono en R^3 y R^6 en cada una de las cadenas laterales B1 y B2 varía entre 5 y 40, preferiblemente entre 5 y 25.

R^3 y R^6 en las cadenas laterales B1 y B2 se deberían escoger de tal forma que la suma total de átomos de carbono en R^3 y R^6 sea 5 o más. Preferiblemente la suma total de átomos de carbono en R^3 y R^6 está entre 5 y 40, siendo lo más preferido que esté entre 5 y 25.

Ejemplos de grupos R^3 son los grupos metilo, etilo, propilo, n-propilo, i-propilo, t.butilo, n-butilo, isobutilo, secbutilo, neopentilo, hexilo, ciclohexilo, heptilo, octilisododecilacrilato, isodecilo, n-decilo, 2-etilhexilacrilato, estearilo, isobornilo, t-amilo, N-(n-octadecilo), n-dodecilo, hexadecilo, ter-butilciclohexilo, trimetilciclohexilo, dimetilciclohexilo, bencidriilo,

bencilo, clorofenilo, 2-naftilo, 2-fenoxietilo, fenilo, 2-feniletilo, clorofenilo, ter-octilo y butoxietilo.

R^6 puede ser, por ejemplo, H, un grupo alquilo monovalente como metilo, etilo, propilo, n-propilo, i-propilo o un grupo hexilo, heptilo, octilo, un grupo arilo tal como un grupo fenilo o un enlace a R^3 . De manera adecuada, R^6 es, en las cadenas laterales B1 y B2, H, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo fenilo.

- 5 Preferiblemente, es un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico, sustituido opcionalmente con uno o más heteroátomos, escogidos entre O, N, S o un grupo halógeno, en el que la suma total de átomos de carbono en R^4 y R^6 en cada una de las cadenas laterales C1 y C2 varía de 1 a 4.

R^4 y R^6 en las cadenas laterales C1 o en las cadenas laterales C2 deberían escogerse de tal forma que la suma total de átomos de carbono en R^4 y R^6 varíe de 1 a 4.

- 10 Ejemplos de R^4 son los grupos metilo, etilo, propilo, n-propilo, i-propilo, t-butilo, n-butilo, isobutilo y secbutilo. Estos grupos se pueden sustituir con uno o más heteroátomos, escogidos entre O, N, S o un grupo halógeno. Por lo tanto, otros ejemplos de R^4 son los grupos monovalentes metoximetilo, etoximetilo, propoximetilo, metoxietilo, etoxietilo, metoxipropilo, metilol, etilol, propilol y butilol.

- 15 R^6 puede ser, por ejemplo, H, grupos monovalentes como metilo, etilo, propilo, n-propilo o i-propilo o un enlace con R^4 .

- 20 Si R^6 es un enlace con R^4 , entonces R^6 y R^4 formarían juntos un grupo alquílico cíclico que contiene un átomo de nitrógeno. El grupo cíclico puede estar sustituido opcionalmente con uno o más heteroátomos, escogidos entre O, N, S o un grupo halógeno. Por ejemplo, si R^4 es $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ y R^6 es un enlace, entonces el resultado es un grupo morfolina en el extremo de la cadena lateral. Si R^4 es $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ y R^6 es un enlace, entonces el resultado es un grupo piperazina en el extremo de la cadena lateral. Si R^4 es $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-$ y R^6 es un enlace, entonces el resultado es un grupo pirrolidona en el extremo de la cadena lateral.

De forma adecuada, R^6 en las cadenas laterales C1 y C2 es un H, o un grupo metilo o etilo.

- 25 Preferiblemente, los grupos de sales no metálicas sobre las cadenas laterales A1 y A2 comprenden un catión escogido entre grupos amonio cuaternario o grupos fosfonio cuaternario y un anión escogido entre los restos aniónicos de un contraión ácido que tiene un grupo hidrocarbonado alifático, aromático o alquilarílico, o un anión haluro.

Ejemplos de aniones haluro son los aniones cloro, bromo y yodo.

Preferiblemente, el anión del grupo de sal no metálica es el resto aniónico de un contraión ácido que tiene un grupo hidrocarbonado alifático, aromático o alquilarílico.

- 30 Por ejemplo, los grupos de sales no metálicas en las cadenas laterales A1 y A2 pueden ser grupos ácidos unidos a la cadena lateral del polímero, estando neutralizados los grupos ácidos por grupos amonio cuaternario o grupos de fosfonio cuaternario. Se describen polímeros que contienen tales grupos de sales en el documento de la patente WO 2002/02698.

- 35 De manera alternativa, los grupos de sales de las cadenas laterales A1 y A2 pueden ser grupos amonio cuaternario o grupos fosfonio cuaternarios enlazados a la cadena lateral del polímero, estando neutralizados los grupos cuaternarios por un resto aniónico de un contraión ácido que tiene un grupo hidrocarbonado alifático, aromático o alquilarílico. Se describen polímeros que contienen tales grupos salinos, incluyendo métodos de cómo prepararlos, en el documento de la patente WO 2004/018533.

- 40 De manera adecuada, las cadenas laterales A1 y A2 tienen la estructura $-(Y)_n-R^1-Z^{(+)} R^{2(-)}$ donde Y es $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$, $-\text{O}-$;

n es 0 o 1;

- 45 R^1 es un alquileo divalente que tiene de 2 o 3 a 12 átomos de carbono, Z es un grupo amonio cuaternario o un grupo fosfonio cuaternario y R^2 es un resto aniónico de un contra ácido que tiene un grupo hidrocarbonado alifático, aromático o alquilarílico. El grupo hidrocarbonado alifático, aromático o alquilarílico que comprende 6 o más átomos de carbono puede tener, por ejemplo, de 6 a 50 átomos de carbono.

El resto aniónico del contra ácido que tiene un grupo hidrocarbonado alifático, aromático o alquilarílico puede ser, por ejemplo, el resto de un ácido carboxílico, un ácido sulfónico, un ácido sulfínico, un ácido fosfónico o un ácido fosfínico. Preferiblemente, se usa el resto aniónico de un ácido sulfónico o de un ácido carboxílico.

- 50 El primer copolímero y el segundo copolímero pueden ser copolímeros de tipo poli(met)acrilato o poli(met)acrilamida. En estos casos, Y sería $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ o $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ y n sería 1. Incluso aunque el primer y el segundo copolímeros pueden ser poli(met)acrilatos y poli(met)acrilamidas, se entiende que es la estructura de las cadenas laterales que cuelgan de los copolímeros y no la columna vertebral del polímero como tal lo que determina la eficacia de la pintura

antiincrustaciones que comprende dichos polímeros.

5 En una composición preferida, la proporción molar de (cadenas laterales B1) / (cadenas laterales B1 + cadenas laterales C1) (en el primer copolímero) es mayor o igual de 0,50 y la proporción molar de (cadenas laterales B2) / (cadenas laterales B2 + cadenas laterales C2) (en el segundo copolímero) es menor de 0,50. Por ejemplo, la proporción molar de (cadenas laterales B1) / (cadenas laterales B1 + cadenas laterales C1) puede ser mayor o igual de 0,60 y la proporción molar de (cadenas laterales B2) / (cadenas laterales B2 + cadenas laterales C2) puede ser menor de 0,40.

10 Con el fin de evitar dudas, para cualquier copolímero dado que tiene cadenas laterales B y cadenas laterales C la proporción molar de (cadenas laterales B) / (cadenas laterales B + cadenas laterales C) se refiere al número promedio de cadenas laterales colgantes B por molécula de copolímero dividido por la suma del número promedio de cadenas laterales B colgantes más el número promedio de cadenas laterales colgantes C por molécula del copolímero. B1 y C1 se refieren a las cadenas laterales del primer copolímero de la presente invención y B2 y C2 se refieren a las cadenas laterales del segundo copolímero.

15 Por ejemplo, cuando se obtiene un copolímero mediante la polimerización de monómeros insaturados de fórmula general $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)\text{B}$ y $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)\text{C}$, donde R^5 es H o CH_3 , cada unidad de monómero que se incorpora al copolímero proporcionará una cadena lateral colgante B o una cadena lateral colgante C. Cuando se obtiene el copolímero mediante la polimerización de monómeros insaturados de fórmula general $\text{BCH}(\text{R}^5)=\text{C}(\text{R}^5)\text{B}$ y $\text{C}(\text{CH}(\text{R}^5)=\text{C}(\text{R}^5)\text{C}$ donde R^5 es H o CH_3 , cada unidad de monómero que se incorpora al copolímero proporcionará dos cadenas laterales colgantes B o dos cadenas laterales colgantes C.

20 En tales casos, el número promedio de cadenas laterales colgantes B o C por molécula del copolímero refleja directamente la proporción molar de los diferentes monómeros usados para preparar el copolímero. Cada unidad monomérica que se incorpora al copolímero puede proporcionar por lo tanto una o dos cadenas laterales colgantes B, o una o dos cadenas laterales colgantes C. La proporción molar (cadenas laterales B) / (cadenas laterales B + cadenas laterales C) puede calcularse, por lo tanto, conociendo la cantidad de cada monómero usada para preparar el copolímero y el número de cadenas laterales colgantes que cada unidad monomérica que se incorpora al polímero proporciona.

25 En una composición preferida, la proporción % moles de cadenas laterales A1 : % moles de cadenas laterales B1 : % moles de cadenas laterales C1 en el primer copolímero es 5 – 50 : 50 – 95 : 0 – 45 y la proporción % moles de cadenas laterales A2 : % moles de cadenas laterales B2 : % moles de cadenas laterales C2 en el segundo copolímero es 5 – 50 : 0 – 45 : 50 – 95, donde el % moles en el primer copolímero se calcula tomando como referencia la suma total de cadenas laterales A1 + B1 + C1 y % moles en el segundo copolímero se refiere a la suma total de cadenas laterales A2 + B2 + C2.

35 Habitualmente, al menos 80 % en moles de los monómeros que constituyen el primer copolímero tienen una cadena lateral A1, B1 o C1. Habitualmente, al menos 80 % en moles de los monómeros que constituyen el segundo copolímero tienen una cadena lateral A2, B2 o C2. Por lo tanto, el primer y el segundo copolímeros pueden estar constituidos por hasta un máximo de 20 % en moles de monómeros que no tienen una cadena lateral A1/A2, B1/B2 o C1/C2. Monómeros que no tienen cadenas laterales A1/A2, B1/B2 o C1/C2 son, por ejemplo, etileno, cloruro de vinilo y alcohol vinílico.

40 Sin embargo, típicamente, todos los monómeros que forman el primer copolímero tienen una cadena lateral A1, B1 o C1 y todos los monómeros que forman el segundo copolímero tienen una cadena lateral A2, B2 o C2.

El primer copolímero y el segundo copolímero se preparan, típicamente, a partir de monómeros insaturados, tal como monómeros de acrilato.

45 El primer copolímero se puede obtener mediante reacción de al menos monómeros de fórmula (I), monómeros de fórmula (II) y opcionalmente monómeros de fórmula (III); y el segundo copolímero (que es distinto del primer copolímero) se puede obtener mediante reacción de al menos monómeros de fórmula (I), monómeros de fórmula (III) y opcionalmente monómeros de fórmula (II), donde

el monómero de fórmula (I) tiene la estructura $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)-\text{Y}-\text{R}^1\text{Z}^{(+)}\text{R}^{2(-)}$;

el monómero de fórmula (II) tiene la estructura $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)-\text{Y}-\text{R}^3$;

los monómeros de fórmula (III) tienen la estructura $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)-\text{Y}-\text{R}^4$; donde R^5 es H o CH_3 ;

50 Z es un grupo amonio cuaternario o un grupo fosfonio cuaternario;

Y es $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$, $-\text{O}-$;

R^1 es un alquileo divalente que tiene de 2 o 3 a 12 átomos de carbono;

R^2 es un resto aniónico de un contra-ácido que tiene un grupo hidrocarbonado alifático, aromático o alquilarílico;

R³ es un grupo hidrocarbonado, sustituido opcionalmente con uno o más heteroátomos, escogidos entre O, N, S, o un grupo halógeno, en el que la suma total de átomos de carbono en R³ y R⁵ en el mismo monómero es 5 o más; y

R⁴ es un grupo hidrocarbonado, sustituido opcionalmente con uno o más heteroátomos, escogidos entre O, N, S, o un grupo halógeno, en el que la suma total de átomos de carbono en R⁴ y R⁵ en el mismo monómero varía de 1 a 4.

5 El primer copolímero y el segundo copolímero son distintos.

Los sustituyentes Z, Y, R¹, R², R³ y R⁴ se definen adicionalmente en este documento.

Por ejemplo, el primer copolímero se puede preparar a partir de (se puede obtener a partir de) al menos los siguientes: de 5 a 50 % en moles de monómeros de fórmula (I), de 45 a 95 % en moles de monómeros de fórmula (II) y de 0 a 55 % de moles de monómeros de fórmula (III); y el segundo copolímero se puede preparar a partir de (se puede obtener a partir de) al menos los siguientes: de 5 a 50 % en moles de monómeros de fórmula (I), de 0 a 55 % en moles de monómeros de fórmula (II) y de 45 a 95 % de moles de monómeros de fórmula (III), donde

el monómero de fórmula (I) tiene la estructura $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)-\text{Y}-\text{R}^1\text{Z}^{(+)}\text{R}^{2(-)}$;

el monómero de fórmula (II) tiene la estructura $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)-\text{Y}-\text{R}^3$;

los monómeros de fórmula (III) tienen la estructura $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)-\text{Y}-\text{R}^4$;

15 R⁵ es H o CH₃ y Z, Y, R¹, R², R³ y R⁴ son como se ha definido anteriormente y

donde el % en moles se calcula sobre la suma total (cantidad) de monómeros de fórmula (I), fórmula (II) y fórmula (III) usados para preparar cada polímero.

Ejemplos de monómeros que tienen la estructura de la fórmula (I) son los siguientes: 3-(metacrilamidopropil)-trimetilamonio, 3-(acrilamidopropil)-trimetilamonio, 3-(metacrilamidoetil)-trimetilamonio, 3-(acrilamidoetil)-trimetilamonio, 3-(metacrilatopropil)-trimetilamonio, 3-(acrilatopropil)-trimetilamonio, 3-(metacrilatoetil)-trimetilamonio, 3-(acrilatoetil)-trimetilamonio, 3-(metacrilamidopropil)-metildietilamonio, 3-(acrilamidopropil)-metildietilamonio, 3-(metacrilatoetil)-metildietilamonio, 3-(acrilatoetil)-metildietilamonio, 3-(metacrilamidopropil)-bencildimetilamonio, 3-(acrilamidopropil)-bencildimetilamonio, 3-(metacrilamidoetil)-bencildimetilamonio, 3-(acrilamidoetil)-bencildimetilamonio, 3-(metacrilatopropil)-bencildimetilamonio, 3-(acrilatopropil)-bencildimetilamonio, 3-(metacrilatoetil)-bencildimetilamonio, 3-(acrilatoetil)-bencildimetilamonio, 3-(metacrilamidopropil)-trimetilfosfonio, 3-(acrilamidopropil)-trimetilfosfonio, 3-(metacrilamidoetil)-trimetilfosfonio, 3-(acrilamidoetil)-trimetilfosfonio, 3-(metacrilatopropil)-trimetilfosfonio, 3-(acrilatopropil)-trimetilfosfonio, 3-(metacrilatoetil)-trimetilfosfonio, 3-(acrilatoetil)-trimetilfosfonio, 3-(metacrilamidopropil)-metildietilfosfonio, 3-(acrilamidopropil)-metildietilfosfonio, 3-(metacrilamidoetil)-metildietilfosfonio, 3-(acrilamidoetil)-metildietilfosfonio, 3-(metacrilatopropil)-metildietilfosfonio, 3-(acrilatopropil)-metildietilfosfonio, 3-(metacrilatoetil)-metildietilfosfonio, 3-(acrilatoetil)-metildietilfosfonio, 3-(metacrilamidopropil)-bencildimetilfosfonio, 3-(acrilamidopropil)-bencildimetilfosfonio, 3-(metacrilamidoetil)-bencildimetilfosfonio, 3-(acrilamidoetil)-bencildimetilfosfonio, 3-(metacrilatopropil)-bencildimetilfosfonio, 3-(acrilatopropil)-bencildimetilfosfonio, 3-(metacrilatoetil)-bencildimetilfosfonio, 3-(acrilatoetil)-bencildimetilfosfonio, sales con contraiones canfor sulfonato, benzeno sulfonato, p-tolueno sulfonato, ciclohexano sulfonato, octano sulfonato, butano sulfonato, etano sulfonato, metano sulfonato, dodecilo benzeno sulfonato, dodecano sulfonato, mesitilo sulfonato, 2,4,6-triisopropilbenzeno sulfonato, y beta-naftilo sulfonato, palmitato, estearato, laurato, etilhexanoato, o rosinato, abietato, deshidroabietato, dihidroabietato o tetrahidroabietato.

Los monómeros preferidos que tienen la estructura de la fórmula (I) son sales de (met)acrilamidoalquiltrialquilamonio o (met)acrilatoalquiltrialquilamonio con contraiones sulfonato o carboxilato alifáticos o aromáticos sustituidos opcionalmente; más preferiblemente son sales de (met)acrilamidoalquiltrialquilamonio o (met)acrilatoalquiltrialquilamonio con contraiones sulfonato alifáticos o aromáticos sustituidos opcionalmente. De manera adecuada, los grupos alquilo de las sales de (met)acrilamidoalquiltrialquilamonio o (met)acrilatoalquiltrialquilamonio son grupos alquilo que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, que pueden ser iguales o diferentes. De manera adecuada, los contraiones sulfonato alifáticos o aromáticos sustituidos opcionalmente tienen entre 1 y 50 átomos de carbono, por ejemplo entre 1 y 25 átomos de carbono, o entre 6 y 25 átomos de carbono. Los contraiones carboxilato o sulfonato pueden ser lineales, ramificados o cíclicos.

El empleo del término (met) debe entenderse de su manera normal, como un medio de indicar que el grupo metilo está presente de forma opcional.

50 Ejemplos de monómeros que tienen la estructura de fórmula (II) son los siguientes: acrilato de neopentilo, metacrilato de neopentilo, metacrilato de hexilo, acrilato de hexilo, acrilato de ciclohexilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilato de heptilo, metacrilato de heptilo, acrilato de octilo, metacrilato de octilo, acrilato de isodecilo, metacrilato de isodecilo, acrilato de n-decilo, metacrilato de n-decilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de estearilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo, acrilato de t-amilo, metacrilato de t-amilo, N-(n-octadecil)acrilamida, acrilato de n-dodecilo, metacrilato de n-dodecilo, metacrilato de hexadecilo, acrilato de

5 hexadecilo, metacrilato de ter-butilciclohexilo, acrilato de ter-butilciclohexilo, metacrilato de trimetilciclohexilo, acrilato de trimetilciclohexilo, metacrilato de dimetilciclohexilo, acrilato de dimetilciclohexilo, metacrilato de adamantilo, acrilato de adamantilo, metacrilato de bencidriilo, acrilato de bencidriilo, acrilato de bencilo, metacrilato de bencilo, acrilato de clorofenilo, metacrilato de clorofenilo, metacrilato de 2-naftilo, acrilato de 2-naftilo, metacrilato de 2-fenoxietilo, acrilato de fenilo, metacrilato de fenilo, acrilato de 2-feniletilo, metacrilato de 2-feniletilo, acrilato de clorofenilo, N,N-difenil-metacrilamida, N,N-difenilacrilamida, n-etil-metacrilamida, n-etil-acrilamida, N-(ter-octil)-acrilamida, N-(ter-octil)-metacrilamida y metacrilato de 2-n-butoxietilo.

10 Ejemplos de monómeros que tienen la estructura de la fórmula (III) son los siguientes: acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de n-propilo, metacrilato de n-propilo, acrilato de isopropilo, metacrilato de isopropilo, acrilato de t-butilo, metacrilato de t-butilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, metacrilato de isobutilo, acrilato de sec-butilo, metacrilato de sec-butilo, N-acriloilmorfolina, acrilato de 2-metoxietilo, metacrilato de 2-metoxietilo, etilacrilamida, N-isopropilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N,N-diethylacrilamida, N,N-diethylmetacrilamida, vinilpirrolidona, N-acriloilpiperazina, acrilonitrilo, propileno, 1-buteno, 1-penteno y 1-hexeno.

15 El primer y el segundo copolímeros se pueden preparar también a partir de otros monómeros, por ejemplo, etileno, cloruro de vinilo y alcohol vinílico.

El primero y el segundo copolímeros se pueden preparar a partir de más de 80 % en moles de los monómeros según las fórmulas (I), (II) y (III). Típicamente, el primer y el segundo copolímeros se preparan solamente a partir de monómeros según las fórmulas (I), (II) y (III).

20 La presente invención se puede relacionar también con una composición de revestimiento anti-incrustaciones que comprende

- (a) un ingrediente que tiene propiedades biocidas marinas;
- (b) un primer copolímero y
- (c) un segundo copolímero que es diferente del primer copolímero,

25 donde el primer copolímero se puede obtener a partir de al menos monómeros de fórmula (I), monómeros de fórmula (II) y opcionalmente monómeros de fórmula (III); y el segundo copolímero se puede obtener mediante reacción de al menos monómeros de fórmula (I), monómeros de fórmula (III) y opcionalmente monómeros de fórmula (II), donde

los monómeros de fórmula (I) tienen la estructura $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)\text{-Y-R}^1\text{Z}^{(+)}\text{R}^{2(-)}$;

30 los monómeros de fórmula (II) tienen la estructura $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)\text{-Y-R}^3$;

los monómeros de fórmula (III) tienen la estructura $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)\text{-Y-R}^4$;

donde R^5 es H o CH_3 ,

Z es un grupo amonio cuaternario o un grupo fosfonio cuaternario;

Y es $-\text{C}(\text{O})\text{-O-}$, $-\text{C}(\text{O})\text{-NH-}$, $-\text{O-}$;

35 R^1 es un alquileo divalente que tiene de 2 o 3 a 12 átomos de carbono;

R^2 es un resto aniónico de un contra-ácido que tiene un grupo hidrocarbonado alifático, aromático o alquilarílico;

R^3 es un grupo hidrocarbonado, sustituido opcionalmente con uno o más heteroátomos, escogidos entre O, N, S, o un grupo halógeno, en el que la suma total de átomos de carbono en R^3 y R^5 en el mismo monómero es 5 o más; y

40 R^4 es un grupo hidrocarbonado, sustituido opcionalmente con uno o más heteroátomos, escogidos entre O, N, S, o un grupo halógeno, en el que la suma total de átomos de carbono en R^4 y R^5 en el mismo monómero varía de 1 a 4.

Los sustituyentes Z, Y, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son como se definen adicionalmente en este documento.

En otra realización, se proporciona aquí un método para proporcionar un sustrato con rendimiento anti-incrustaciones en un medio acuoso:

- (a) proporcionando la composición de revestimiento anti-incrustaciones tal como se define en este documento;
- 45 (b) aplicando la composición de revestimiento al sustrato;
- (c) permitiendo que la composición de revestimiento se endurezca para formar una capa de revestimiento;

(d) ubicando el sustrato en el sustrato revestido en el medio acuoso.

En otra realización, se proporciona aquí el uso de la composición de revestimiento anti-incrustaciones tal como se describe en este documento para la protección de estructuras fabricadas por el hombre sumergidas en agua, como cascos de barcos, boyas, plataformas de perforación, plataformas y equipos de producción de petróleo y tuberías.

5 Se describe bien en la técnica anterior, por ejemplo, en el documento de la patente WO 2004/018533, un procedimiento para preparar copolímeros que comprenden grupos de sales que son grupos de amonio cuaternarios o grupos de fosfonio cuaternarios enlazados a la cadena lateral del polímero, estando los grupos cuaternarios neutralizados con un resto aniónico de un contra-ion ácido que tiene un grupo hidrocarbonado alifático, aromático o alquilarílico. El procedimiento descrito en el documento de la patente WO 2004/018533 tiene las etapas siguientes:

- 10 (a) cuaternización de un monómero con una función amina o fosfina (la cuaternización se puede realizar haciendo reaccionar el monómero con un diéster de ácido carbónico, tal como carbonato de dimetilo. Las condiciones de reacción se describen en el documento de la patente EP-A-291 074, por ejemplo, la reacción se puede realizar a una temperatura de 115 °C a 135 °C en presencia de un alcohol, preferiblemente metanol, bajo una presión aumentada de aproximadamente $6,1 \cdot 10^5$ Pa a $6,8 \cdot 10^5$ Pa (90 psi a 100 psi));
- 15 (b) sustitución del contra-ion del monómero de amonio o fosfonio cuaternizado por un grupo carboxilato derivado de un ácido que tiene un grupo hidrocarbonado alifático, aromático o alquilarílico que tiene 6 o más átomos de carbono;
- 20 (c) polimerización del monómero de amonio o fosfonio cuaternario tapado con ácido con uno o más monómeros diferentes.

La composición de revestimiento puede adicionalmente comprender uno o más materiales derivados de la colofonia o resina. La colofonia no es un muy buen formador de películas y se sabe que a las pinturas anti-incrustaciones a base de colofonia se añaden otras resinas formadoras de películas. Por ejemplo, la composición de revestimiento puede comprender colofonia de madera o de forma alternativa resina o colofonia alta o gomorresina. El principal constituyente químico de la colofonia es el ácido abiético. La colofonia puede ser de cualquiera de las calidades vendidas comercialmente, preferiblemente de la que se vende como colofonia (WW, o blanco agua, por sus siglas en inglés). El material de colofonia puede ser, de manera alternativa, un derivado de colofonia, por ejemplo una colofonia maleinizada o fumarizada, colofonia hidrogenada, colofonia formilada o colofonia polimerizada, o una sal metálica de colofonia, como rosinato de calcio, magnesio, cobre o zinc.

30 La composición de revestimiento puede comprender adicionalmente polímeros formadores de películas, no hidrolizables. Los polímeros formadores de películas no hidrolizables pueden ser, por ejemplo, un polímero preparado mediante la polimerización de uno o más monómeros según las fórmulas (II) o (III) antes mencionadas. El polímero formador de películas no hidrolizable puede ser, por ejemplo, un polímero de un éter vinílico, por ejemplo un poli(éter alquivilínico) o un copolímero de un vinilalquiléter con acetato de vinilo o cloruro de vinilo, un polímero de un éster de acrilato, tal como un homopolímero o copolímero de uno o más acrilatos o metacrilatos de alquilo que contienen, preferiblemente, de uno a seis átomos en el grupo alquilo y que pueden contener un comonómero 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.

40 Típicamente, la composición de revestimiento comprende un vehículo líquido para facilitar la aplicación mediante métodos convencionales como la pulverización o la aplicación con brocha o rodillo. El vehículo o soporte puede ser, por ejemplo, un hidrocarburo aromático como xileno, tolueno o trimetilbenceno; un alcohol como n-butanol, un éteralcohol como butoxietanol o metoxipropanol, un éster como acetato de butilo o acetato de isoamilo, un éter-éster como acetato de etoxietilo o acetato de metoxipropilo, una cetona como la metil-isobutilcetona o la metil-isoamilcetona; un hidrocarburo alifático como aguarrás mineral, agua o una mezcla de dos o más de estos vehículos líquidos. Típicamente, la composición de revestimiento comprenderá el vehículo líquido en una cantidad que varía de aproximadamente 5 a 60 % en peso.

50 Una pintura anti-incrustaciones según la presente invención, ya tenga colofonia en su composición o no, puede incluir un plastificante no polimérico. Tal plastificante puede estar presente, por ejemplo, en una cantidad de hasta un máximo del 50 % del peso respecto del total de polímero aglutinante, más preferiblemente en una cantidad de al menos 10 % y de como máximo 35 % en peso respecto del peso total de polímero aglutinante. Ejemplos de tales plastificantes son los ésteres de tipo ftalato, tales como el ftalato de dibutilo, el ftalato de butilbencilo o el ftalato de dioctilo, los triésteres de fosfato como el fosfato de tricresilo o el fosfato de tris(isopropil)fenilo o parafinas cloradas o sulfonamidas como la N-sustituida toluensulfonamida.

55 Ejemplos de pigmentos no biocidas que se pueden añadir a la composición de revestimiento son no biocidas ligeramente solubles en agua marina como óxido de zinc y sulfato de bario y no biocidas insolubles en agua de mar como cargas o rellenos y pigmentos colorantes, por ejemplo, dióxido de titanio, óxido férrico, compuestos de ftalcianina y pigmentos de tipo azo. Tales pigmentos altamente insolubles se usan preferiblemente a niveles menores de 60 % en peso respecto del peso total de los componentes de pigmentos de la pintura, siendo lo más

preferible menos del 40 %.

Aditivos que se pueden añadir a las composiciones de revestimiento para control de las incrustaciones son agentes reforzantes, estabilizantes, agentes tixotrópicos o de espesado, plastificantes, vehículos líquidos y pigmentos no biocidas.

- 5 Ejemplos de agentes reforzantes adecuados que se pueden añadir a las composiciones de revestimiento para control de las incrustaciones son fibras, por ejemplo, fibras de carburos, fibras que contienen silicio, fibras metálicas, fibras de carbono, fibras de sulfuro, fibras de fosfato, fibras de poliamida, fibras de polihidrazidas aromáticas, fibras de poliésteres atomáticos, fibras de celulosa, fibras de caucho, fibras acrílicas, fibras de policloruro de vinilo y fibras de polietileno. Preferiblemente, las fibras tienen una longitud promedio de 25 a 2000 micrómetros y un espesor promedio de 1 a 50 micrómetros con una relación entre la longitud promedio y el espesor promedio de al menos 5.
- 10 Ejemplos de agentes estabilizantes adecuados son sustancias eliminadoras de humedad, zeolitas, aminas alifáticas o aromáticas como deshidroabietilamina, ortosilicato de tetraetilo y ortoformiato de trietilo.

Ejemplos de agentes tixotrópicos o espesantes son sílices, bentonitas y ceras de poliamida.

- 15 El ingrediente que tiene propiedades biocidas marinas habitualmente es un biocida para los organismos acuáticos. Este biocida se puede mezclar con los polímeros utilizando técnicas convencionales de mezcla de pinturas. Cuando el ingrediente que tiene propiedades biocidas marinas es un pigmento, puede ser parte o todo el pigmento de la pintura. Preferiblemente, la composición de revestimiento tiene una concentración de pigmento en volumen de, por ejemplo, 30 a 60 %.

- 20 El biocida de la presente invención puede ser uno o más de los biocidas inorgánicos, organometálicos, metalorgánicos u orgánicos para los organismos marinos o de agua dulce. Ejemplos de biocidas inorgánicos son el cobre metálico y las sales de cobre, como óxido de cobre, tiocianato de cobre, bronce de cobre, carbonato de cobre, cloruro de cobre, aleaciones de níquel y cobre y sales de plata como cloruro de plata o nitrato de plata; entre los biocidas organometálicos y metal-orgánicos se incluyen piritionato de zinc (la sal de zinc del 2-piridintiol-1-óxido), piritonato de cobre, bis(N-ciclohexil-diazeniodioxi)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 entre los biocidas orgánicos se incluyen formaldehído, monohidrocloreto de dodecilguanidina, tiabendazol, N-trihalometiltioftalimidias, trihalometil tiosulfamidias, N-aril maleimidias como N-(2,4,6-triclorofenil)maleimida, 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea (diuron), 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonyl)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-tetracloroisofaltonitrilo, tolilfluanida, diclofluanida, diyodometil-p-tosilsulfona, capscianina, N-ciclopropil-N'-(1,1-dimetiletil)-6-(metiltio)-1,3,5-triazina-2,4-diamina, carbamato de 3-iodo-2-propinilbutilo, medetomidina, 1,4-ditiaantraquinona-2,3-dicarbonitrilo (dithianon), boranos como el piridina trifenilborano, un derivado de 2-trihalogenometil-3-halógeno-4-ciano pirrol sustituido en posición 5 y opcionalmente en posición 1, como el 2-(p-clorofenil)-3-ciano-4-bromo-5-trifluorometil-pirrol (tralopyril) y una furanona, como la 3-butil-5-(dibrometilideno)-2(5H)-furanona y sus mezclas, lactonas macrocíclicas como las avermectinas, por ejemplo, avermectina B1, ivermectina, doramectina, abamectina, amamectina y selamectina y sales de amonio cuaternarias como el cloruro de didicildimetilamonio y un cloruro de alquildimetilbencilamonio.
- 30
- 35

- 40 En el contexto de la presente invención, un biocida inorgánico es un biocida cuya estructura química comprende un átomo metálico y que no tiene de átomos de carbono; un biocida organometálico es un biocida cuya estructura química comprende un átomo metálico, un átomo de carbono y un enlace metal-carbono; un biocida metal-orgánico es un biocida cuya estructura química comprende un átomo metálico, un átomo de carbono y que no tiene enlaces metal-carbono; y un biocida orgánico es un biocida cuya estructura química comprende un átomo de carbono y que no tiene átomos metálicos.

- 45 Además, el biocida puede, opcionalmente, estar encapsulado parcial o completamente, o estar adsorbido, o soportado o enlazado. Ciertos biocidas son difíciles o peligrosos de manejar y se usan, de manera ventajosa, en forma encapsulada o absorbida o soportada o enlazada. De manera adicional, la encapsulación absorción o soporte o enlace del biocida pueden proporcionar un mecanismo secundario para controlar la tasa de lixiviado del biocida del sistema de revestimiento, con el fin de conseguir incluso una liberación más gradual y un efecto más duradero.

- 50 El método de encapsulación, adsorción o soporte o unión del biocida no es especialmente limitante en la presente invención. Ejemplos de maneras de cómo se puede preparar un biocida encapsulado para su uso en la presente invención son las cápsulas o microcápsulas de pared sencilla o doble de amino-formaldehído o de resina fenólica y acetato de polivinilo hidrolizado, como se describe en el documento de la patente EP1791424.

- 55 Ejemplos de formas de cómo se puede preparar un biocida absorbido o soportado o enlazado son el uso de complejos anfitrión-invitado como los clatratos tal como se describen en el documento de la patente EP0709358, resinas fenólicas como se describen en el documento de la patente EP0880892, adsorbentes a base de carbono como los descritos en el documento de la patente EP1142477 o vehículos microporosos inorgánicos como sílices amorfas, alúminas amorfas, pseudoboehmitas o zeolitas descritas en el documento de la patente EP1115282.

La invención se aclarará en referencia a los ejemplos siguientes. Se pretende que estos ilustren la invención, pero

no debe interpretarse de ninguna manera que los mismos limitan el alcance de la invención.

Ejemplos

Preparación del monómero con funcionalidad A1 o A2

5 En un recipiente de reacción de acero inoxidable, de alta presión, se pusieron dimetilaminopropil-metacrilamida (192,1 g), carbonato de dimetilo (179,6 g) y metanol (208 g). Se calentó el recipiente cerrado a 125 °C durante 4 horas. La disolución fría se filtró y se secó al vacío tras adición de metanol (150 g).

10 El líquido ámbar viscoso resultante, trimetilaminopropil metacrilamida (244,7 g) se diluyó con xileno (200 g) y se colocó en un matraz de fondo redondo de 2 litros. Al mismo se añadió a temperatura ambiente con agitación durante 30 minutos una disolución de ácido dodecibencenosulfónico (244,7 g) en xileno (200 g) y se continuó agitando durante toda la noche para proporcionar una disolución de dodecibencenosulfonato de 3-(metacrilamidopropil)trimetilamonio (MATMA-DBSA, por sus siglas en inglés) en xileno.

Ejemplo 1A

15 Se añadió una disolución de monómeros que consistía en MATMA-DBSA (250,0 g), iBoMA (435,2 g) y el iniciador 2,2'-azobis-2-metilbutironitrilo (AMBN) (4,7 g) en xileno (23,5 g) y butanol (23,5 g) a caudal constante durante 5 horas con agitación mecánica a un recipiente de reacción de polimerización que contenía xileno (202,1 g) y butanol (202,1 g) mantenido a 85 °C. Una vez completada la adición, se aumentó la temperatura a 95 °C y se añadió una disolución de AMBN (2,4 g) en xileno (12 g) y butanol (12 g) y la reacción se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas. A continuación, se enfrió la mezcla de reacción, para proporcionar la disolución del copolímero MATMA-DBSA : iBoMA del ejemplo 1A, que se puso en un recipiente de almacenamiento.

20 La proporción molar de monómeros usados para preparar el polímero fue 20 % en moles de monómero sal : 80 % en moles de metacrilato de isobornilo. Cada molécula de monómero incorporada en la molécula del copolímero proporcionó una cadena lateral colgante.

Ejemplo 1B

25 Se añadió una disolución de monómeros que consistía en MATMA-DBSA (250,0 g), BMA (278,4 g) y el iniciador AMBN (4,7 g) en xileno (23,5 g) y butanol (23,5 g) a caudal constante durante 5 horas con agitación mecánica a un recipiente de reacción de polimerización que contenía xileno (123,7 g) y butanol (123,7 g) mantenido a 85 °C. Una vez completada la adición, se aumentó la temperatura a 95 °C y se añadió una disolución de AMBN (2,4 g) en xileno (12 g) y butanol (12 g) y la reacción se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas. A continuación, se enfrió la mezcla de reacción, para proporcionar la disolución del copolímero MATMA-DBSA : BMA del ejemplo 1B, que se puso en un recipiente de almacenamiento.

30 La proporción molar de monómeros usados para preparar el polímero fue 20 % en moles de monómero sal : 80 % en moles de metacrilato de butilo. Cada molécula de monómero incorporada en la molécula del copolímero proporcionó una cadena lateral colgante.

Ejemplo 1C

35 Se añadió una disolución de monómeros que consistía en MATMA-DBSA (250,0 g), iBoMA (217,6 g), BMA (139,2 g) y el iniciador AMBN (4,7 g) en xileno (23,5 g) y butanol (23,5 g) a caudal constante durante 5 horas con agitación mecánica a un recipiente de reacción de polimerización que contenía xileno (162,9 g) y butanol (162,9 g) mantenido a 85 °C. Una vez completada la adición, se aumentó la temperatura a 95 °C y se añadió una disolución de AMBN (2,4 g) en xileno (12 g) y butanol (12 g) y la reacción se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas. A continuación, se enfrió la mezcla de reacción, para proporcionar la disolución del copolímero MATMA-DBSA : iBoMA : BMA del ejemplo 1C, que se puso en un recipiente de almacenamiento.

40 La proporción molar de monómeros usados para preparar el polímero fue 20 % en moles de monómero sal : 40 % en moles de metacrilato de butilo : 40 % en moles de metacrilato de isobornilo. Cada molécula de monómero incorporada en la molécula del copolímero proporcionó una cadena lateral colgante.

Ejemplo de pintura 2a

45 El ejemplo 2a es una composición de un revestimiento anti-incrustaciones según la invención que comprende dos copolímeros. El primer copolímero es el copolímero del ejemplo 1A. El segundo copolímero es el copolímero del ejemplo 1B.

50 La composición de revestimiento anti-incrustaciones se preparó mezclando los materiales listados en la tabla 1 en las cantidades en peso indicadas usando un dispersador de alta velocidad para formar la pintura de control de incrustaciones.

Tabla 1

Nombre	Descripción	Volumen en película seca	% en peso
Disolución del polímero del ejemplo 1A	Aglutinante	20	11,5
Disolución del polímero del ejemplo 1B	Aglutinante	20	11,5
Parafina clorada (Cereclor 48, Ineos Chlor)	Plastificante	13,5	5
Piritionato de cobre (Lonza)	Biocida	8	4
Óxido de hierro (Bayferrox 130 BM)	Pigmento	5	7
Óxido de zinc (Larvik)	Pigmento	8	12
Óxido de cobre (American Chemet)	Biocida	24	40
Cera de poliamida (Disparlon (A600-020X, Kusomoto Chemicals))	Tixótopo	1,5	2
Xileno	Disolvente	0	7

Ejemplo de pintura 2b

- 5 El ejemplo 2b es una composición de un revestimiento anti-incrustaciones que se proporciona como ejemplo de comparación. Comprende solamente un polímero; el copolímero del ejemplo 1C. Los monómeros usados para producir el copolímero del ejemplo de pintura 2b son exactamente los mismos, y en las mismas proporciones relativas, que los monómeros que constituyen los dos copolímeros del ejemplo de pintura 2a.

La composición de revestimiento anti-incrustaciones se preparó mezclando los materiales listados en la tabla 2 en las cantidades en peso indicadas usando un dispersador de alta velocidad.

10 Tabla 2

Nombre	Descripción	Volumen en película seca	% en peso
Disolución del polímero del ejemplo 1C	Aglutinante	40	23
Parafina clorada (Cereclor 48, Ineos Chlor)	Plastificante	13,5	5
Piritionato de cobre (Lonza)	Biocida	8	4
Óxido de hierro (Bayferrox 130 BM)	Pigmento	5	7
Óxido de zinc (Larvik)	Pigmento	8	12
Óxido de cobre (American Chemet)	Biocida	24	40
Cera de poliamida (Disparlon (A600-020X, Kusomoto Chemicals))	Tixótopo	1,5	2
Xileno	Disolvente	0	7

Ensayos anti-incrustaciones

5 Como ensayo del rendimiento anti-incrustaciones, cada una de las pinturas de los ejemplos 2a-2b se aplicó a tableros de madera contrachapada que habían sido pre-pintados con un tapaporos comercial anti-corrosión y los tableros se sumergieron completamente en el mar en dos ubicaciones. Se evaluó periódicamente el establecimiento de incrustaciones de organismos marinos en las películas de pintura y los resultados se muestran en la tabla 3 que va a continuación.

En todos los resultados indicados a continuación, 0 % = totalmente limpio, 100 % = lleno de incrustaciones.

Tabla 3

Ubicación	Cobertura de incrustaciones, % del total	
	Pintura del ejemplo 2a	Pintura de comparación del ejemplo 2b
Singapur (inmersión de 12 meses)	14 %	63 %
Hartlepool (inmersión de 12 meses)	38 %	91 %

10 Los resultados de los ensayos muestran que la composición de revestimiento que comprende los dos copolímeros según la invención (pintura 2a) tuvo un rendimiento anti-incrustaciones sustancialmente mejor que el de la composición de revestimiento que comprende solamente un copolímero (pintura 2b).

15 Esto es sorprendente, ya que, en ambas pinturas, los monómeros que forman el o los polímeros fueron exactamente los mismos y en proporciones exactamente iguales (20 % en moles de sal : 40 % en moles de metacrilato de butilo : 40 % en moles de metacrilato de isobornilo). La única diferencia entre las pinturas fue como se distribuyeron los monómeros entre los copolímeros.

- En la pintura 2a, el primer polímero se fabricó con la mitad de monómeros de sal y todos los monómeros de metacrilato de isobornilo y el segundo polímero se preparó a partir de la mitad de monómeros de sal y todos los monómeros de metacrilato de butilo.

20 La relación molar (expresada como % de moles de A1 : % de moles de B1 : % de moles de C1) en el primer copolímero fue 20 : 80 : 0.

La relación molar (expresada como % de moles de A2 : % de moles de B2 : % de moles de C2) en el segundo copolímero fue 20 : 0 : 80.

- En la pintura 2b, había solo un copolímero que se preparó a partir de 20 % en moles de monómero sal : 40 % en moles de metacrilato de butilo : 40 % en moles de metacrilato de isobornilo.
- 25

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento anti-incrustaciones que comprende
- (a) un ingrediente que tiene propiedades biocidas marinas;
- 5 (b) un primer copolímero que comprende colgando de la columna vertebral polimérica, cadenas laterales A1, cadenas laterales B1 y opcionalmente cadenas laterales C1 y
- (c) un segundo copolímero que comprende colgando de la columna vertebral polimérica, cadenas laterales A2, cadenas laterales C2 y opcionalmente cadenas laterales B2,
- donde:
- las cadenas laterales A1 y A2 pueden ser iguales o diferentes y comprender un grupo de sal no metálica;
- 10 las cadenas laterales B1 y B2 pueden ser iguales o diferentes y tienen la estructura $-(Y)_n-R^3$;
- las cadenas laterales C1 y C2 pueden ser iguales o diferentes y tienen la estructura $-(Y)_n-R^4$;
- Y es $-C(O)-O-$, $-C(O)-N(R^6)-$ u $-O-$;
- N es 0 o 1;
- R^6 es H, un grupo hidrocarbonado monovalente o un enlace a R^3 o R^4 ;
- 15 R^3 es un grupo hidrocarbonado, opcionalmente sustituido con uno o más heteroátomos, escogidos entre O, N, S o un grupo halógeno, en el que la suma total de átomos de carbono en R^3 y R^6 en cada una de las cadenas laterales B1 y B2 es 5 o más; y
- R^4 es un grupo hidrocarbonado, sustituido opcionalmente con uno o más heteroátomos, escogidos entre O, N, S o un grupo halógeno, en el que la suma total de átomos de carbono en R^4 y R^6 en cada una de las cadenas laterales
- 20 C1 y C2 varía de 1 a 4;
- y en donde
- la proporción molar de (cadenas laterales B1) / (cadenas laterales B1 + cadenas laterales C1) en el primer copolímero > la proporción molar de (cadenas laterales B2) / (cadenas laterales B2 + cadenas laterales C2) en el segundo copolímero.
- 25 2. La composición de revestimiento anti-incrustaciones de la reivindicación 1 en la que
- R^3 es un grupo alquilo o arilo lineal, ramificado o cíclico, o arilo, sustituido opcionalmente con uno o más heteroátomos, escogidos entre O, N, S o un grupo halógeno, en el que la suma total de átomos de carbono en R^3 y R^6 en cada una de las cadenas laterales B1 y B2 es 5 o más; y
- 30 R^4 es un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico, o arilo, sustituido opcionalmente con uno o más heteroátomos, escogidos entre O, N, S o un grupo halógeno, en el que la suma total de átomos de carbono en R^4 y R^6 en cada una de las cadenas laterales C1 y C2 varía de 1 a 4.
3. La composición de revestimiento anti-incrustaciones de cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la que el grupo de sal no metálica en las cadenas laterales A1 y A2 comprende cationes escogidos entre grupos amonio cuaternarios y grupos fosfonio cuaternarios y aniones escogidos entre el resto aniónico de un contra-ion ácido que tiene un grupo hidrocarbonado alifático, aromático o alquilarílico o un anión haluro.
- 35 4. La composición de revestimiento anti-incrustaciones de cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la que los grupos de sales no metálicas en las cadenas laterales A1 y A2 son grupos amonio cuaternarios o grupos fosfonio cuaternarios enlazados a la cadena lateral del polímero, siendo neutralizados los grupos cuaternarios por el resto aniónico de un contra-ión ácido que tiene un grupo hidrocarbonado alifático, aromático o alquilarílico.
- 40 5. La composición de revestimiento anti-incrustaciones de cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la que las cadenas laterales A1 y A2 tienen la estructura $-(Y)_n-R^1-X^{(+)}R^{2(-)}$
- en la que
- Y es $-C(O)-O-$, $-C(O)-NH-$, $-O-$;
- n es 0 o 1;
- 45 R^1 es un alquileo divalente que tiene de 2 o 3 a 12 átomos de carbono, Z es un grupo amonio cuaternario o un

grupo fosfonio cuaternario y R^2 es un resto aniónico de un contra ácido que tiene un grupo hidrocarbonado alifático, aromático o alquilarílico.

5 6. La composición de revestimiento anti-incrustaciones según las reivindicaciones 3 a 5 en la que el resto aniónico del contra-ion ácido tiene un grupo hidrocarbonado alifático, aromático o alquilarílico que comprende 6 o más átomos de carbono.

7. La composición de revestimiento anti-incrustaciones según las reivindicaciones 3 a 6 en la que los contraiones tienen de 6 a 50 átomos de carbono.

8. La composición de revestimiento anti-incrustaciones de cualquier reivindicación precedente en la que el primer copolímero y el segundo copolímero son copolímeros de tipo poli(met)acrilato o poli(met)acrilamida.

10 9. La composición de revestimiento anti-incrustaciones de cualquier reivindicación precedente en la que la proporción molar de (cadenas laterales B1) / (cadenas laterales B1 + cadenas laterales C1) en el primer copolímero es mayor de o igual a 0,50 y la proporción molar de (cadenas laterales B2) / (cadenas laterales B2 + cadenas laterales C2) en el segundo copolímero es menor de 0,50.

15 10. La composición de revestimiento anti-incrustaciones de cualquier reivindicación precedente en la que la proporción molar de (cadenas laterales B1) / (cadenas laterales B1 + cadenas laterales C1) es mayor de o igual a 0,60 y la proporción molar de (cadenas laterales B2) / (cadenas laterales B2 + cadenas laterales C2) es menor de 0,40.

20 11. La composición de revestimiento anti-incrustaciones según cualquier reivindicación precedente en la que la proporción % moles de cadenas laterales A1 : % moles de cadenas laterales B1 : % moles de cadenas laterales C1 en el primer copolímero es 5 – 50 : 50 – 95 : 0 – 45 y

la proporción % moles de cadenas laterales A2 : % moles de cadenas laterales B2 : % moles de cadenas laterales C en el segundo copolímero es 5 – 50 : 0 – 45 : 50 – 95,

donde % moles en el primer copolímero se refiere a la suma total de cadenas laterales A1 + B1 + C1 y % moles en el segundo copolímero se refiere a la suma total de cadenas laterales A2 + B2 + C2.

25 12. La composición de revestimiento anti-incrustaciones de cualquier reivindicación precedente en la que R^3 es un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico o un grupo arilo, sustituido de forma opcional con uno o más heteroátomos escogidos entre O, N, S, o un grupo halógeno, en el que la suma total de átomos de carbono en R^3 y R^6 en cada una de las cadenas laterales B1 y B2 varía entre 5 y 40, preferiblemente entre 5 y 25.

30 13. Una composición de revestimiento anti-incrustaciones que comprende

- (a) un ingrediente que tiene propiedades biocidas marinas;
- (b) un primer copolímero, y
- (c) un segundo copolímero que es distinto del primer copolímero

35 en la que el primer copolímero se puede obtener a partir de al menos monómeros de fórmula (I), monómeros de fórmula (II) y opcionalmente monómeros de fórmula (III); y el segundo copolímero se puede obtener a partir de al menos monómeros de fórmula (I), monómeros de fórmula (III) y opcionalmente monómeros de fórmula (II), donde

los monómeros de fórmula (I) tienen la estructura $CH_2=C(R^5)-Y-R^1Z^{(+)}R^{2(-)}$;

los monómeros de fórmula (II) tienen la estructura $CH_2=C(R^5)-Y-R^3$;

los monómeros de fórmula (III) tienen la estructura $CH_2=C(R^5)-Y-R^4$; donde

R^5 es H o CH_3 ;

40 Z es un grupo amonio cuaternario o un grupo fosfonio cuaternario;

Y es $-C(O)-O-$, $-C(O)-NH-$, $-O-$;

R^1 es un alquileo divalente que tiene de 2 o 3 a 12 átomos de carbono;

R^2 es un resto aniónico de un contra-ácido que tiene un grupo hidrocarbonado alifático, aromático o alquilaromático;

45 R^3 es un grupo hidrocarbonado, sustituido opcionalmente con uno o más heteroátomos, escogidos entre O, N, S, o un grupo halógeno, en el que la suma total de átomos de carbono en R^3 y R^5 en el mismo monómero es 5 o más; y

R⁴ es un grupo hidrocarbonado, sustituido opcionalmente con uno o más heteroátomos, escogidos entre O, N, S, o un grupo halógeno, en el que la suma total de átomos de carbono en R⁴ y R⁵ en el mismo monómero varía de 1 a 4.

14. Método de proporcionar un sustrato con rendimiento anti-incrustaciones en un medio ambiente acuoso
- 5 (a) proporcionando la composición de revestimiento anti-incrustaciones tal como se define en las reivindicaciones 1 a 13;
- (b) aplicando la composición de revestimiento al sustrato;
- (c) dejando que la composición de revestimiento se endurezca para formar una capa de revestimiento;
- (d) ubicando el sustrato en el sustrato revestido en el medio ambiente acuoso.
- 10 15. Uso de una composición de revestimiento anti-incrustaciones según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 para la protección de estructuras fabricadas por el hombre sumergidas en agua, tales como cascos de barcos, boyas, plataformas de perforación, plataformas y equipos de producción de petróleo y tuberías.