

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 694 636**

51 Int. Cl.:

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 220/60 (2006.01)

C09D 5/16 (2006.01)

C09D 133/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.10.2015 PCT/EP2015/074692**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.05.2016 WO16066567**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2015 E 15784715 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.09.2018 EP 3212680**

54 Título: **Una composición para el control de incrustaciones que comprende un polímero que comprende grupos con funcionalidad éster de sililo y grupos amonio/fosfonio cuaternarios**

30 Prioridad:

28.10.2014 EP 14190694

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

26.12.2018

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)**

**Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL**

72 Inventor/es:

**RAMSDEN, RICHARD MARK;
BASSARAB, PAUL y
PRICE, CLAYTON**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 694 636 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Una composición para el control de incrustaciones que comprende un polímero que comprende grupos con funcionalidad éster de sililo y grupos amonio/fosfonio cuaternarios

Descripción detallada de la invención

5 Esta invención se refiere a un polímero que es adecuado para su uso en una composición de revestimiento para el control de incrustaciones, una composición de revestimiento para el control de incrustaciones que comprende este polímero, un método para proteger de incrustaciones una estructura artificial sumergida en agua, y un sustrato o una estructura revestidos con la composición de revestimiento para el control de incrustaciones.

10 Las estructuras artificiales que se encuentran sumergidas en el agua, tales como los cascos de barcos, las boyas, las plataformas de perforación, las plataformas de producción de petróleo y las tuberías, son propensas a la incrustación de organismos acuáticos, tales como algas verdes y pardas, percebes, mejillones y similares. Comúnmente, tales estructuras son de metal, pero también pueden comprender otros materiales estructurales tales como el hormigón. Estas incrustaciones son un problema en los cascos de barcos, ya que aumentan la resistencia a la fricción durante el movimiento a través del agua, con la consecuencia de la reducción de las velocidades y el aumento de los costes de combustible. Las incrustaciones son un problema en las estructuras estáticas, tales como las patas soporte de las plataformas de perforación y de las plataformas de producción de petróleo, en primer lugar, porque la resistencia a las olas y corrientes de gruesas capas de incrustaciones puede provocar en la estructura tensiones impredecibles y potencialmente peligrosas y, en segundo lugar, porque las incrustaciones dificultan la inspección de la estructura en busca de defectos tales como fisuración por tensiones y corrosión. Las incrustaciones son un problema en las tuberías, tales como las tuberías de entrada y salida de agua de refrigeración, ya que reducen el área de la sección transversal efectiva, con la consecuencia de la reducción de los caudales.

15 Se conoce el uso de composiciones de revestimiento para el control de incrustaciones (la composición de revestimiento para el control de incrustaciones a veces se denomina composición de revestimiento anti-incrustante), por ejemplo como capa de acabado en los cascos de barco, para impedir el asentamiento y el crecimiento de organismos marinos tales como los percebes y las algas, generalmente mediante la liberación de un biocida para los organismos marinos.

20 Tradicionalmente, las pinturas anti-incrustantes han comprendido un aglutinante relativamente inerte con un pigmento biocida que se lixivia desde la pintura. Entre los aglutinantes que se han usado se encuentran las resinas vinílicas y la colofonia. Las resinas vinílicas son insolubles en el agua de mar y las pinturas a base de ellas usan una alta concentración de pigmento a fin de que haya contacto entre las partículas de pigmento para garantizar la lixivación. La colofonia es una resina dura y frágil que es muy poco soluble en el agua de mar. Las pinturas anti-incrustantes a base de colofonia se han denominado pinturas de matriz soluble o de erosión. El pigmento biocida se lixivia muy gradualmente desde la matriz del aglutinante de colofonia en uso, dejando una matriz estructural de colofonia que se llega a eliminar por lavado de la superficie del casco, para permitir la lixivación del pigmento biocida desde la parte interna de la película de pintura.

25 Muchas de las pinturas anti-incrustantes que han tenido éxito en los últimos años han sido las pinturas de "polímero de autopulido" a base de un aglutinante polímero al que están químicamente unidos unos restos biocidas de tri-organoestaño y desde el cual los restos biocidas se hidrolizan gradualmente mediante el agua de mar. En tales sistemas aglutinantes, los grupos laterales de la unidad de polímero lineal se separan, en una primera etapa, mediante su reacción con el agua de mar, volviéndose como consecuencia la estructura del polímero que queda soluble en agua o dispersable en agua. En una segunda etapa, la estructura soluble en agua o dispersable en agua de la superficie de la capa de pintura del barco se elimina por lavado o se erosiona. Tales sistemas de pintura se describen, por ejemplo, en la patente GB-A-1 457 590. Dado que el uso de tri-organoestaño ha sido restringido por la legislación y se llegará a prohibir en todo el mundo, existe la necesidad de sustancias anti-incrustantes alternativas que se puedan usar en las composiciones anti-incrustantes.

30 Un polímero que comprende grupos amonio/fosfonio cuaternarios rematados con un ácido ("polímero cuaternizado rematado con ácido") es un ejemplo de un polímero aglutinante que comprende grupos funcionales bloqueados cuyos grupos de bloqueo se pueden hidrolizar, disociar o intercambiar con especies de agua de mar, siendo soluble o dispersable en el agua de mar la estructura del polímero que queda, a consecuencia de lo cual dichos grupos de bloqueo son de baja toxicidad, preferiblemente no biocidas.

35 La patente WO 2004/018533 describe una composición de revestimiento anti-incrustante que comprende un polímero cuaternizado rematado con ácido.

40 También se han desarrollado sistemas de pintura anti-incrustante de autopulido que comprenden grupos éster de sililo. Tales composiciones anti-incrustantes que comprenden estos polímeros se describen, por ejemplo, en la patente WO 00/77102 A1, la patente de EE.UU. N° 4 593 055, la patente de EE.UU. N° 5 436 284 y la patente WO 2005005516.

45 La patente WO 2010/018144 describe un polímero que comprende una sal de un grupo con funcionalidad amina o

fosfina en una sal ácido-base.

Para la presente invención se ha diseñado ahora un polímero hidrolizable estable que cuando se formula en un revestimiento para el control de incrustaciones se ha encontrado que proporciona una actividad anti-incrustante mejorada, en comparación con los revestimientos para el control de incrustaciones conocidos actualmente.

5 El polímero de la presente invención comprende

(a1) grupos éster de sililo, y

(a2) grupos amonio cuaternario y/o grupos fosfonio cuaternario, estando dichos grupos amonio cuaternario y/o grupos fosfonio cuaternario neutralizados por contraiones, en donde los contraiones consisten en la base conjugada de un ácido que tiene un grupo hidrocarbilo alifático, aromático o alcarilo.

10 Los grupos éster de sililo (a1) y/o los grupos amonio cuaternario y/o grupos fosfonio cuaternario (a2) pueden estar situados en cadenas laterales colgantes de la cadena principal del polímero, o alternativamente en la cadena principal del propio polímero.

Preferiblemente, sin embargo, los grupos éster de sililo (a1) y/o los grupos amonio cuaternario y/o grupos fosfonio cuaternario (a2) están situados en cadenas laterales colgantes de la cadena principal del polímero.

15 El polímero se puede obtener mediante la polimerización de monómeros que comprenden un(os) grupo(s) éster de sililo (a1), y monómeros que comprenden el(los) grupo(s) amonio cuaternario y/o el(los) grupo(s) fosfonio cuaternario (a2), en donde los grupos amonio cuaternario y/o grupos fosfonio cuaternario están neutralizados por contraiones, en donde los contraiones consisten en la base conjugada de un ácido que tiene un grupo hidrocarbilo alifático, aromático o alcarilo, y opcionalmente otros monómeros.

20 El polímero puede ser un polímero (met)acrílico.

Con polímero (met)acrílico se hace referencia a un polímero que se puede obtener mediante la polimerización de ácido acrílico, ácido metacrílico, o un derivado de una sal, un éster, una amida o un nitrilo de los mismos, opcionalmente con uno o más monómeros vinílicos polimerizables diferentes. Lo más típicamente, un polímero (met)acrílico es un polímero que se puede obtener mediante la polimerización de un monómero de éster de ácido acrílico (un "monómero de acrilato") y/o un monómero de éster de ácido metacrílico (un "monómero de metacrilato"), y opcionalmente uno o más monómeros vinílicos polimerizables diferentes.

25 El polímero se puede formar a partir de al menos un monómero (met)acrílico que comprende el(los) grupo(s) éster de sililo (a1), al menos un monómero (met)acrílico que comprenda el(los) grupo(s) amonio cuaternario y/o el(los) grupo(s) fosfonio cuaternario (a2), y opcionalmente uno o más monómeros vinílicos polimerizables diferentes (un monómero vinílico polimerizable es un monómero que tiene uno o más dobles enlaces olefínicos).

30 En una realización, la relación en peso entre los monómeros (met)acrílicos que comprenden grupos éster de sililo y los monómeros (met)acrílicos que comprenden grupos amonio cuaternario y/o grupos fosfonio cuaternario, usados para formar el polímero, varía de 1:99 a 85:16, preferiblemente de 5:95 a 60:40 y más preferiblemente de 12:88 a 47:53.

35 El polímero se puede formar adicionalmente a partir de uno o más monómeros diferentes que comprenden uno o más dobles enlaces olefínicos.

La base conjugada del ácido de (a2) comprende preferiblemente un grupo hidrocarbilo alifático, aromático o alcarilo que comprende 6 o más átomos de carbono.

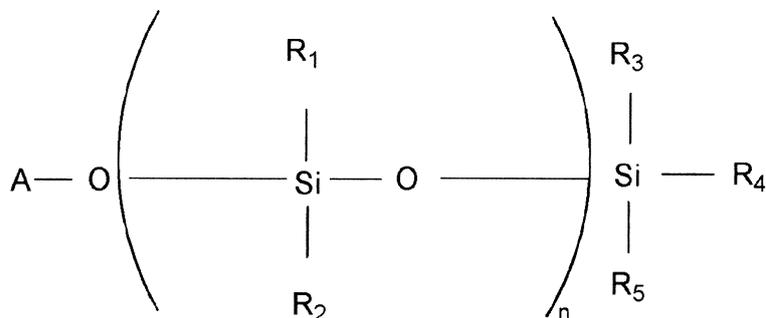
40 Preferiblemente, la base conjugada del ácido (de (a2)) es una base conjugada de un ácido sulfónico. Sorprendentemente se ha encontrado que, cuando la base conjugada del ácido (de (a2)) es una base conjugada de un ácido sulfónico, el copolímero proporciona un mejor rendimiento anti-incrustante, cuando se formula en una composición de revestimiento anti-incrustante, en comparación con si la base conjugada del ácido (de (a2)) es una base conjugada de un ácido carboxílico.

45 Típicamente, el polímero de la presente invención tiene un grado medio de polimerización de al menos 3 unidades de monómero. Adecuadamente, el polímero de la presente invención tiene un grado medio de polimerización menor de 150 unidades de monómero, por ejemplo, menor de 100 unidades de monómero, o menor de 50 unidades de monómero. Por lo tanto, el polímero puede tener un grado medio de polimerización en el intervalo de 3 a 150 unidades de monómero, o de 3 a 100 unidades de monómero, o de 3 a 50 unidades de monómero.

50 El grado medio de polimerización se puede determinar mediante GPC y la determinación del peso molecular medio numérico.

Adecuadamente, los contraiones de (a2) comprenden menos de 50 átomos de carbono, por ejemplo 6 a 50 átomos de carbono.

El(los) grupo(s) éster de sililo (a1) puede(n) estar presente(s) en la(s) cadena(s) lateral(es) de acuerdo con la Fórmula (I).



Fórmula (I)

5 en donde A es el grupo divalente -C(O)- o -S(O)₂O-, n es 0 o un número entero del 1 al 50, y R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ se seleccionan cada uno independientemente de los grupos que consisten en alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido, alcoxi C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido, arilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido y ariloxi C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido.

Típicamente, n = 0 y R₃, R₄ y R₅ son iguales o diferentes y representan grupos metilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, etilo, n-propilo, t-butilo o fenilo.

10 Las cadenas laterales de acuerdo con la Fórmula (I), típicamente, están unidas a la cadena principal del polímero.

La presente invención también se refiere a una composición de revestimiento para el control de incrustaciones que comprende el polímero descrito en la presente memoria y un ingrediente que tiene propiedades biocidas para los organismos acuáticos. La elección del ingrediente que tiene propiedades biocidas para los organismos acuáticos no está particularmente limitada.

15 La composición de revestimiento para el control de incrustaciones puede tener un contenido de COV menor que 400 g/l y una viscosidad de alto cizallamiento menor que 20 poises a 25°C. Preferiblemente, la viscosidad de alto cizallamiento es menor que 10 poises, incluso más preferiblemente menor que 5 poises a 25°C.

20 La composición de revestimiento para el control de incrustaciones puede comprender además otros componentes, tales como un material de colofonia, y/o un polímero formador de película insoluble en agua no hidrolizable, por ejemplo un polímero de éster de acrilato o un polímero de éter vinílico.

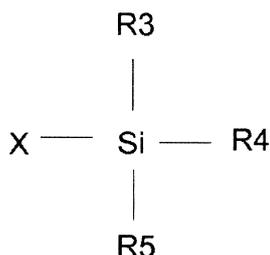
25 La presente invención también se refiere a un método para proteger de las incrustaciones una estructura artificial sumergida en el agua, mediante aplicar a la estructura artificial la composición de revestimiento para el control de incrustaciones, dejar que la composición de revestimiento para el control de incrustaciones forme un revestimiento y, luego, sumergir en el agua la estructura artificial revestida. Los ejemplos de tales estructuras artificiales sumergidas incluyen los cascos de barco, las boyas, las plataformas de perforación, las plataformas de producción de petróleo y las tuberías

La presente invención también se refiere a un sustrato o una estructura revestidos con la composición de revestimiento para el control de incrustaciones de la presente invención.

30 Sorprendentemente, las composiciones de revestimiento para el control de incrustaciones que comprenden el polímero de la presente invención tienen una actividad anti-incrustante superior a las composiciones de revestimiento para el control de incrustaciones que comprenden polímeros que solo comprenden uno de los grupos funcionales (a1) o (a2).

35 Además, los revestimientos de la presente invención tienen una alta integridad, es decir, casi no muestran fisuración y muestran una buena adherencia, particularmente cuando se aplican en las partes del barco donde el revestimiento está alternativamente húmedo y seco, por ejemplo en la línea de flotación. Adicionalmente, la composición de revestimiento se seca lo suficientemente rápido.

40 Para la presente invención, se puede determinar el grado medio de polimerización a partir del peso molecular medio numérico medido mediante GPC (siglas en inglés de "cromatografía de permeación en gel") y se expresa como el peso molecular medio numérico absoluto. La polidispersidad (D), también denominada a veces distribución de pesos moleculares, se define como la relación entre el peso molecular promedio en peso (Mw) y el peso molecular medio numérico (Mn) del polímero (D = Mw/Mn). El peso molecular medio numérico absoluto y el peso molecular promedio en peso absoluto se pueden obtener a partir de GPC mediante el procedimiento de detección triple usando



Fórmula (II)

en donde R₃, R₄ y R₅ son como se definió anteriormente, y X es un grupo (met)acrililoiloxi, un grupo maleinoiloxi, un grupo fumariloiloxi o un grupo itaconiloiloxi.

- 5 La preparación del monómero anterior se puede realizar, por ejemplo, de acuerdo con los métodos descritos en la patente EP0297505 o de acuerdo con los métodos descritos en la patente EP1273589 y las referencias citadas en ella.

Los ejemplos de monómeros de ácido (met)acrílico adecuados que comprenden el grupo éster de sililo (a1) que se pueden usar para preparar el polímero de la presente invención incluyen: (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 (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. Preferiblemente, en la preparación del polímero se usa el (met)acrilato de triisopropilsililo, el (met)acrilato de tri-n-butilsililo o el (met)acrilato de triisobutilsililo.

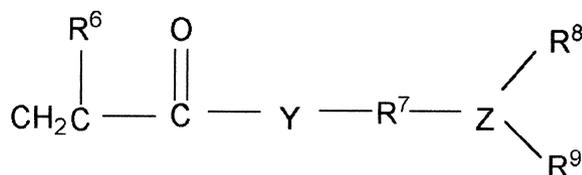
(a2) Grupos amonio cuaternario y/o grupos fosfonio cuaternario neutralizados por contraiones

20 El polímero de la presente invención comprende grupos amonio cuaternario y/o grupos fosfonio cuaternario (a2), estando dichos grupos amonio cuaternario y/o grupos fosfonio cuaternario neutralizados por contraiones, en donde los contraiones consisten en la base conjugada de un ácido que tiene un grupo hidrocarbilo alifático, aromático o alcarilo.

25 Típicamente, los grupos amonio cuaternario y/o grupos fosfonio cuaternario (a2) están situados en cadenas laterales colgantes de la cadena principal del polímero.

Las unidades de monómero que comprenden cadenas laterales que comprenden dichos grupos amonio cuaternario y/o grupos fosfonio cuaternario, que se pueden usar para preparar el polímero de la presente invención, se pueden obtener mediante,

1. Cuaternización de un monómero con funcionalidad amina o fosfina de la Fórmula (III):



Fórmula (III)

con un carbonato de dialquilo, en donde cada grupo alquilo es, independientemente, un grupo alquilo C₁-C₅.

en donde

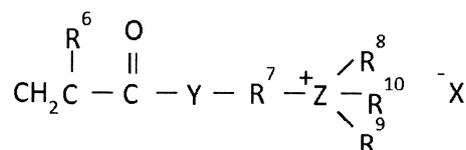
35 Y es O o NH, Z es N o P, R⁶ es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄, preferiblemente hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₂,

R⁷ es un grupo hidrocarbonado divalente C₂ o C₃-C₁₂, preferiblemente un grupo hidrocarbonado divalente C₂ o C₃-C₈, más preferiblemente un grupo hidrocarbonado divalente C₂ o C₃-C₄,

R⁸ y R⁹ representan, independientemente, un grupo alquilo C₁-C₆, preferiblemente un grupo metilo, o un grupo fenilo opcionalmente sustituido, y luego

2. Sustitución del contraión del monómero de amonio o fosfonio cuaternizado resultante por una base conjugada alternativa de un ácido, preferiblemente una base conjugada de un ácido que tenga un grupo hidrocarbonado alifático, aromático o alcarilo que comprende 6 o más átomos de carbono. Esto da lugar a un monómero cuaternizado que está rematado con un contraión, en donde el contraión consiste en una base conjugada (un resto aniónico) de un ácido que tiene un grupo hidrocarbonado alifático que comprende 6 o más átomos de carbono.

El resultado de este procedimiento es un monómero de la Fórmula (IV), que se puede usar para preparar el polímero de la presente invención, que tiene un grupo amonio cuaternario y/o un grupo fosfonio cuaternario (Z⁺) neutralizados por un contraión (X⁻):



Fórmula (IV)

en donde Y, Z, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ son como se especificó anteriormente, R¹⁰ es un grupo alquilo C₁-C₅, preferiblemente R¹⁰ es un grupo metilo, y X⁻ es una base conjugada de un ácido que comprende un grupo hidrocarbilo alifático, aromático o alcarilo. Por ejemplo, X⁻ puede ser un anión [O-C(O)-R¹¹]⁻ o un anión [O-S(O)₂-R¹¹]⁻, en donde R¹¹ es un grupo alquilo monovalente que comprende 6 a 50 átomos de carbono.

La cuaternización de un monómero con funcionalidad amina o fosfina de fórmula (III) (Etapa 1) se puede realizar, por ejemplo, haciendo reaccionar el monómero de Fórmula (III) con un carbonato de dialquilo en donde cada grupo alquilo es independientemente un grupo alquilo C₁-C₅. El carbonato de dialquilo puede ser, por ejemplo, carbonato de dimetilo, carbonato de etilmetilo, carbonato de dietilo o carbonato de dipropilo. Lo más preferido es la reacción que usa carbonato de dimetilo.

Las condiciones de reacción pueden ser como las descritas en la patente EP-A-291074 para la cuaternización de una amina terciaria, R^xR^yR^zN, en donde R^x, R^y, y R^z representan restos hidrocarbonados. Normalmente, la reacción puede tener lugar en presencia o en ausencia de un disolvente, a una temperatura de reacción de 20°C a 200°C.

Preferiblemente, la reacción se realiza a una temperatura de 115°C a 135°C en presencia de un alcohol, preferiblemente metanol, bajo una presión aumentada de aproximadamente 6,1·10⁵ Pa a 6,8·10⁵ Pa (90 psi a 100 psi).

La sustitución del contraión del monómero de amonio cuaternario o fosfonio cuaternario (Etapa 2) se puede realizar usando un ácido alternativo que tenga un grupo hidrocarbonado alifático, aromático o alcarilo. Por ejemplo, el ácido puede ser un ácido carboxílico, un ácido sulfónico o un sulfato ácido. Preferiblemente, el ácido comprende 6 o más átomos de carbono, más preferiblemente 8 o más átomos de carbono. El ácido preferiblemente comprende hasta 50 átomos de carbono, incluso más preferiblemente hasta 30 átomos de carbono, y lo más preferido hasta 20 átomos de carbono.

35 *El polímero que comprende (a1) y (a2)*

El polímero de la presente invención se puede obtener mediante la polimerización de monómeros que comprenden un(os) grupo(s) éster de sililo (a1), monómeros que comprenden el(los) grupo(s) amonio cuaternario y/o el(los) grupo(s) fosfonio cuaternario (a2) como se describe en la presente memoria, y opcionalmente otros monómeros.

El polímero de la presente invención puede tener un grado de polimerización medio de al menos 3 unidades de monómero. El polímero de la presente invención puede tener un grado de polimerización medio menor que 150 unidades de monómero, por ejemplo, menor que 100 unidades de monómero, o menor que 50 unidades de monómero. Por lo tanto, el polímero puede tener un grado de polimerización medio dentro del intervalo de 3 a 150 unidades de monómero, o de 3 a 100 unidades de monómero, o de 3 a 50 unidades de monómero.

El polímero tiene preferiblemente un peso molecular promedio en peso mayor que 10 000. Por ejemplo, el peso molecular promedio en peso puede ser mayor que 10 000 y menor que 90 000. El peso molecular promedio en peso puede ser mayor que 20 000. El peso molecular promedio en peso puede ser menor que 70 000.

El grado de polimerización medio se puede determinar a partir del peso molecular medio numérico medido mediante GPC (cromatografía de permeación en gel) y se expresa como el peso molecular medio numérico absoluto. El peso molecular medio numérico absoluto y el peso molecular promedio en peso absoluto se pueden obtener a partir de

GPC mediante el procedimiento de detección triple usando combinadamente dispersión de luz, viscosímetros y detectores de concentración. La GPC del polímero de la presente invención se puede realizar convenientemente usando como disolvente hexafluoroisopropanol (HFIP).

- 5 El polímero tiene preferiblemente una polidispersidad menor que 5, incluso más preferiblemente menor que 3,5. El polímero tiene preferiblemente una temperatura de transición vítrea menor que 200°C, incluso más preferiblemente menor que 150°C; lo más preferiblemente, la temperatura de transición vítrea es menor que 125°C.

La temperatura de transición vítrea es la transición vítrea calculada según se determina de acuerdo con el método establecido en la norma ASTM D3418-03 "Método de ensayo estándar para la temperatura de transición de polímeros mediante calorimetría diferencial de barrido".

- 10 Preferiblemente, los grupos éster de sililo (a1) y/o los grupos amonio cuaternario y/o grupos fosfonio cuaternario (a2) están situados en cadenas laterales colgantes de la cadena principal del polímero.

Típicamente, el polímero se forma a partir de al menos un monómero (met)acrílico que comprende el(los) grupo(s) éster de sililo (a1) y al menos un monómero (met)acrílico que comprende el(los) grupo(s) amonio cuaternario y/o el(los) grupo(s) fosfonio cuaternario (a2), y opcionalmente otros monómeros vinílicos polimerizables.

- 15 Típicamente, la relación en peso entre los monómeros (met)acrílicos que comprenden grupos éster de sililo y los monómeros (met)acrílicos que comprenden grupos amonio cuaternario y/o grupos fosfonio cuaternario, usados para formar el polímero, varía de 1:99 a 85:16, preferiblemente de 5:95 a 60:40, más preferiblemente de 12:88 a 47:53.

- 20 Típicamente, el polímero también se forma a partir de uno o más monómeros vinílicos polimerizables (monómeros que comprenden uno o más dobles enlaces olefínicos). Los otros monómeros vinílicos polimerizables pueden comprender uno o más de ésteres de (met)acrilato, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-hidroxietilo y metacrilato de metoxietilo; ésteres de ácido maleico, tales como maleato de dimetilo y maleato de dietilo; ésteres de ácido fumárico tales como fumarato de dimetilo y fumarato de dietilo; estireno, viniltolueno, α -metilestireno, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, butadieno, acrilamida, acrilonitrilo, ácido metacrílico, ácido acrílico, metacrilato de isobornilo, ácido maleico y las mezclas de los mismos.
- 25

- Preferiblemente, los monómeros vinílicos polimerizables comprenden un éster de ácido (met)acrílico con un alcohol que contiene 4 o más átomos de carbono. Los ejemplos de ésteres adecuados de ácido (met)acrílico con un alcohol que contiene 4 o más átomos de carbono incluyen (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de iso-butilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de n-pentilo, (met)acrilato de iso-pentilo, (met)acrilato de neo-pentilo, (met)acrilato de n-hexilo, (met)acrilato de iso-hexilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de fenilo, (met)acrilato de etilhexilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de bornilo y (met)acrilato de isobornilo. Preferiblemente, el éster de ácido (met)acrílico con un alcohol que contiene 4 o más átomos de carbono es el (met)acrilato de butilo o el (met)acrilato de isobornilo. Tales monómeros son relativamente hidrófobos. Es posible ajustar la velocidad de pulido del revestimiento usando una mezcla de monómeros de (met)acrilato hidrófobos e hidrófilos. Son ejemplos de comonómeros hidrófilos el (met)acrilato de metoxietilo o los derivados de óxido de polietileno superiores, tales como el (met)acrilato de etoxietilo, el (met)acrilato de propoxietilo, el (met)acrilato de butoxietilo, los (met)acrilatos de polioxietilenglicol-monoalquil-éter tales como el metacrilato de polioxietilen (n = 8) glicol-monometil-éter, o la N-vinil pirrolidona.
- 30
- 35

- 40 El polímero de la invención se puede obtener, por lo tanto, haciendo reaccionar unidades de monómero que comprenden grupos éster de sililo (a1) y grupos amonio cuaternario y/o grupos fosfonio cuaternario (a2), como se describe en la presente memoria, y opcionalmente uno o más monómeros diferentes tales como los descritos en la presente memoria.

- 45 La velocidad a la que se disuelve o se desprende por erosión en el agua de mar la composición de revestimiento para el control de incrustaciones de acuerdo con la presente invención se puede ajustar mediante la estructura de los grupos de bloqueo (contraiones ácidos) en (a2), sustancialmente sin los problemas relacionados con la toxicidad de los grupos liberados. Preferiblemente, los grupos de bloqueo comprenden una base conjugada de un ácido que tiene un grupo hidrocarbonado alifático que comprende 6 a 50 átomos de carbono, más preferiblemente 6 a 20 átomos de carbono.

- 50 En general, la temperatura de reacción a la que se prepara el polímero tiene influencia sobre el peso molecular del polímero. El peso molecular se puede ajustar adicional o alternativamente mediante la cantidad de iniciador usado y/o añadiendo un agente de transferencia de intercambio, por ejemplo, un tiol. El tipo de iniciador influye en el grado de polidispersidad. Por ejemplo, la polidispersidad se puede reducir eligiendo un iniciador azoico, por ejemplo, el azobis-isobutironitrilo o el azobis-metilbutironitrilo. Alternativa o adicionalmente, se puede ajustar el disolvente en el que tiene lugar la reacción para ajustar el peso molecular del polímero y su polidispersidad. Se puede ajustar la viscosidad de la solución de polímero y/o de la composición de revestimiento ajustando el peso molecular del polímero y/o ajustando su polidispersidad, y/o ajustando el contenido de sólidos. Típicamente, los monómeros se hacen reaccionar, junto con una solución de iniciador, a una temperatura elevada. Durante el proceso de reacción se pueden añadir reforzadores del iniciador.
- 55

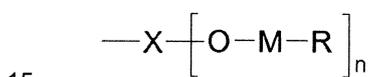
Componentes opcionales:

La composición de revestimiento para el control de incrustaciones puede comprender otras resinas que sean reactivas con el agua de mar y/o ligeramente solubles o sensibles al agua en el agua de mar.

5 Esta(s) resina(s) adicional(es) puede(n) suponer hasta el 50 por ciento en peso del peso total de la composición de revestimiento.

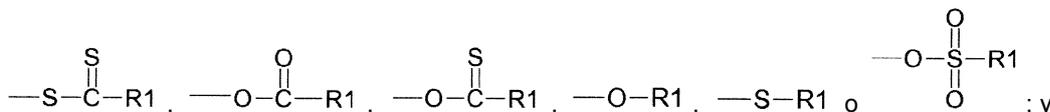
Polímero(s) adicional(es) reactivo(s) con el agua de mar

10 La composición de revestimiento puede comprender, opcionalmente, otros polímeros reactivos con el agua de mar. Un ejemplo es un polímero formador de película con funcionalidad ácido cuyos grupos ácido están bloqueados por grupos capaces de hidrolizarse o disociarse para dejar un polímero soluble en el agua de mar, siendo los grupos de bloqueo seleccionados de átomos de metal divalente unidos a un resto orgánico monovalente, átomos de metal divalente unidos a un resto hidroxilo, y grupos monoamina que forman una sal de amina soluble en un disolvente orgánico del polímero, como se describe en la patente WO 00/43460. Por ejemplo, dicho polímero formador de película con funcionalidad ácido, reactivo con el agua de mar, cuyos grupos ácido están bloqueados puede ser un polímero que tiene al menos una cadena lateral que tiene al menos un grupo terminal de la fórmula:



en donde X representa $\begin{matrix} O \\ || \\ -C- \end{matrix}$, $\begin{matrix} S \\ || \\ -C- \end{matrix}$, $\begin{matrix} O \\ || \\ -P- \end{matrix}$, o $\begin{matrix} O \\ || \\ -P- \end{matrix}$

M es un metal seleccionado de cinc, cobre y telurio; x es un número entero del 1 al 2; R representa un resto orgánico seleccionado de



R1 es un resto orgánico monovalente, como se describe en la patente EP-A-204456.

Tal polímero hidrolizable preferiblemente es un polímero acrílico en donde X representa $\begin{matrix} O \\ || \\ -C- \end{matrix}$, M es cobre y R

25 representa $\begin{matrix} O \\ || \\ -O-C-R1 \end{matrix}$. El polímero acrílico matriz que tiene un grupo -COOH en lugar de -X-[OMR]_n preferiblemente tiene un índice de acidez de 25-350 mg de KOH/g. Lo más preferiblemente, el polímero hidrolizable tiene un contenido de cobre de 0,3-20 por ciento en peso y R1 es el resto de un ácido monobásico orgánico de elevado punto de ebullición. Tales polímeros hidrolizables se pueden preparar mediante los procedimientos descritos en las patentes EP0204456 y EP0342276. El polímero formador de película que contiene cobre preferiblemente es un polímero que comprende un éster acrílico o metacrílico cuyo resto alcohólico incluye un radical hidrocarbonado voluminoso o un segmento blando, por ejemplo un éster alquílico ramificado que tiene 4 o más átomos de carbono o un éster cicloalquílico que tiene 6 o más átomos, un monoacrilato o monometacrilato de polialquilenglicol que tiene 30 opcionalmente un grupo éter de alquilo terminal o un aducto de acrilato o metacrilato de 2-hidroxietilo con caprolactona, como se describe en la patente EP0779304.

35 Alternativamente, tal polímero formador de película con funcionalidad ácido, reactivo con el agua de mar, cuyos grupos ácido están bloqueados, puede ser un polímero con funcionalidad ácido carboxílico. Por ejemplo, puede ser un polímero de ácido acrílico o metacrílico con uno o más acrilatos o metacrilatos de alquilo, al menos algunos de cuyos grupos ácido han sido convertidos en grupos de la fórmula -COO-M-OH, en donde M es un metal divalente tal como el cobre, el cinc, el calcio, el magnesio o el hierro, como se describe en la patente GB 2311070.

40 Otro ejemplo de tal polímero formador de película, con funcionalidad ácido, reactivo con el agua de mar, cuyos grupos ácido están bloqueados, es un polímero que es una sal de una amina. Preferiblemente, es una sal de una amina que contiene al menos un grupo hidrocarbonado alifático que tiene 8 a 25 átomos de carbono y un polímero formador de película con funcionalidad ácido como se describe en la patente EP0529693, siendo el polímero con funcionalidad ácido preferiblemente un polímero de adición de un ácido carboxílico olefinicamente insaturado, un ácido sulfónico, un éster de sulfato ácido, un ácido fosfónico o un éster de fosfato ácido y, al menos, un comonomero olefinicamente insaturado, siendo el ácido carboxílico insaturado, por ejemplo, un ácido acrílico o metacrílico, siendo el ácido sulfónico insaturado, por ejemplo, el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), y siendo el 45 polímero formador de película preferiblemente un polímero de sulfonato de amina que contiene unidades de un éster

organocíclico, como se describe en la patente WO 99/37723.

Resina(s) adicional(es) que es(son) ligeramente soluble(s) o sensible(s) al agua en el agua de mar.

La composición de revestimiento puede comprender opcionalmente resinas adicionales que sean ligeramente solubles o sensibles al agua en el agua de mar. Como ejemplos de polímeros o resinas adecuados que son ligeramente solubles o sensibles al agua en el agua de mar se pueden mencionar los siguientes compuestos: 5 polímeros de éter vinílico, por ejemplo, un poli(vinil-alquil-éter), tal como el poli(vinil-metil-éter), el poli(vinil-etil-éter), el poli(vinil-propil-éter) y el poli(vinil-isobutil-éter), o un polímero de un vinil-alquil-éter con acetato de vinilo o cloruro de vinilo; resinas alquídicas, resinas alquídicas modificadas; poliuretanos; resinas de poliéster saturadas; poli-N-vinilpirrolidonas; polímeros epoxídicos; ésteres epoxídicos; uretanos epoxídicos; aceite de linaza, aceite de ricino, aceite de soja y los derivados de tales aceites; polímeros de éster de acrilato, tales como homopolímeros o 10 polímeros de uno o más acrilatos o metacrilatos de alquilo que preferiblemente contienen 1 a 6 átomos de carbono en el grupo alquilo y que pueden contener un comonomero, tal como el acrilonitrilo o el estireno; polímeros de acetato de vinilo, tales como el poli(acetato de vinilo) o un polímero de cloruro de vinilo y acetato de vinilo; poliamina, particularmente una poliamida que tenga un efecto plastificante, tal como una poliamida de un dímero de ácido graso 15 o la poliamida vendida bajo la marca registrada "Santiciser", y material de colofonia.

Tal material de colofonia puede ser colofonia, en particular, colofonia de madera o, alternativamente, colofonia de "tall-oil" o colofonia de miera. El constituyente químico principal de la colofonia es el ácido abiético. La colofonia puede ser de cualquiera de las calidades vendidas comercialmente, preferiblemente las vendidas como colofonia WW (blanco agua). El material de colofonia puede ser alternativamente un derivado de colofonia, por ejemplo, 20 colofonia maleinizada o fumarizada, colofonia hidrogenada, colofonia formilada o colofonia polimerizada, o una sal metálica de colofonia tal como el rosinato de calcio, magnesio, cobre o cinc. La composición de revestimiento puede no contener material de colofonia.

Aditivos opcionales:

Los aditivos que se pueden añadir a la composición de revestimiento para el control de incrustaciones incluyen, 25 agentes de refuerzo, estabilizantes, agentes tixotrópicos o espesantes, plastificantes, vehículos líquidos y pigmentos no biocidas.

Los ejemplos de agentes de refuerzo adecuados que se pueden añadir a la composición de revestimiento para el control de incrustaciones son fibras, por ejemplo, fibras de carburo, fibras que contienen silicio, fibras metálicas, 30 fibras de carbono, fibras de sulfuro, fibras de fosfato, fibras de poliamida, fibras de polihidrazida aromática, fibras de poliéster aromático, fibras de celulosa, fibras de caucho, fibras acrílicas, fibras de poli(cloruro de vinilo) y fibras de polietileno. Preferiblemente, las fibras tienen una longitud promedio de 25 a 2.000 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. Son ejemplos de agentes estabilizantes adecuados los eliminadores de humedad, las zeolitas, las aminas alifáticas o aromáticas, tales como la deshidroabietilamina, la tetraetilortosilicato y el ortoformiato de trietilo.

35 Son ejemplos de agentes tixotrópicos o espesantes adecuados las sílices, las bentonas y las ceras de poliamida.

Son ejemplos de plastificantes no poliméricos adecuados los ésteres de ftalato, tales como el ftalato de dibutilo, el ftalato de butilbencilo o el ftalato de dioctilo, los triésteres de fosfato, tales como el tricresilo o el fosfato de tris(isopropil)fenilo, o las parafinas cloradas, y las sulfonamidas, tales como la toluensulfonamida N-sustituida.

40 Un plastificante tal puede estar presente, por ejemplo, en hasta 50% en peso, en base al polímero aglutinante total, lo más preferiblemente al menos 10% y hasta 35% en peso, en base al polímero aglutinante.

Son ejemplos de vehículos líquidos adecuados los disolventes orgánicos, los no disolventes orgánicos y el agua. Son ejemplos adecuados de disolventes orgánicos los hidrocarburos aromáticos tales como el xileno, el tolueno o el trimetilbenceno, los alcoholes tales como el n-butanol, los alcoholes de éter tales como el butoxietanol o el metoxipropanol, los ésteres tales como el acetato de butilo o el acetato de isoamilo, los ésteres de éter tales como el 45 acetato de etoxietilo o el acetato de metoxipropilo, las cetonas tales como la metil-isobutil-cetona o la metil-isoamil-cetona, los hidrocarburos alifáticos tales como el aguarrás mineral, o las mezclas de dos o más de estos disolventes. Es posible dispersar el revestimiento en un no disolvente orgánico para los componentes formadores de película de la composición de revestimiento. Alternativamente, el revestimiento puede ser a base de agua; por ejemplo, puede ser a base de una dispersión acuosa.

50 Los ejemplos de pigmentos no biocidas que se pueden añadir a la composición que comprende el polímero que comprende grupos éster de sililo (a1) y grupos amonio cuaternario y/o fosfonio cuaternario (a2), como se describe en la presente memoria, y el ingrediente que tiene propiedades biocidas para los organismos acuáticos, son los pigmentos no biocidas ligeramente solubles en el agua de mar, tales como el óxido de cinc y el sulfato de bario, y los pigmentos no biocidas insolubles en el agua de mar, tales como los materiales de carga y los pigmentos colorantes, por ejemplo, el dióxido de titanio, el óxido férrico, los compuestos de ftalocianina y los pigmentos azoicos. Tales 55 pigmentos altamente insolubles se usan preferiblemente en menos de 60% en peso del componente de pigmento total de la pintura, lo más preferiblemente menos de 40%.

La composición de revestimiento tiene preferiblemente una concentración de pigmento, en volumen, de 15 a 60%.

El ingrediente que tiene propiedades biocidas para los organismos acuáticos.

El ingrediente que tiene propiedades biocidas marinas normalmente es un biocida para los organismos acuáticos. Este biocida se puede mezclar con los polímeros usando técnicas convencionales de mezcla de pinturas. Cuando el
5 ingrediente que tiene propiedades biocidas marinas es un pigmento, puede ser todo o parte del pigmento de la pintura.

El biocida de la presente invención puede ser uno o más de un biocida inorgánico, organometálico, metal-orgánico u orgánico, para organismos marinos o de agua dulce. Los ejemplos de biocidas inorgánicos incluyen cobre metálico y sales de cobre, tales como óxido de cobre, tiocianato de cobre, cobre bronce, carbonato de cobre, cloruro de cobre,
10 aleaciones de cobre y níquel, y sales de plata tales como cloruro o nitrato de plata; los biocidas organometálicos y metal-orgánicos incluyen piritiona de cinc (la sal de cinc de 2-piridinetiol-1-óxido), piritiona de cobre, bis(N-ciclohexil-diazenio-dioxi)-cobre, etilen-bis(ditiocarbamato) de cinc (es decir, zineb), dimetil-ditiocarbamato de cinc (ziram) y etilen-bis(ditiocarbamato) de manganeso complejo con una sal de cinc (es decir, mancozeb); y los biocidas orgánicos incluyen formaldehído, monohidrocloreto de dodecilguanidina, tiabendazol, N-trihalometil-tioftalimidas,
15 trihalometil-tiosulfamidas, N-aril-maleimidas tales como N-(2,4,6-triclorofenil)-maleimida, 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea (diuron), 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)-piridina, 2-metil-4-butilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina, 3-benzo[b]tiazol-5,6-dihidro-1,4,2-oxatiazina-4-óxido, 4,5-dicloro-2-(n-octil)-3(2H)-isotiazolona, 2,4,5,6-tetracloroisofталонitrilo, tolilfluánida, diclofluánida, diyodometil-p-tosilsulfona, capsciácina, N-ciclopropil-N'-(1,1-dimetiletil)-6-(metiltio)-1,3,5-triazina-2,4-diamina, carbamato de 3-yodo-2-propinilbutilo, medetomidina,
20 1,4-ditiazantraquinona-2,3-dicarbonitrilo (dithianon), boranos tales como piridin-trifenilborano, derivados de 2-trihalogenometil-3-halógeno-4-cianopirrol sustituido en la posición 5 y opcionalmente en la posición 1, tales como 2-(p-clorofenilo)-3-ciano-4-bromo-5-trifluorometilpirrol (tralopirilo), y furanonas tales como 3-butil-5-(dibromometilideno)-2-(5H)-furanona, y sus mezclas, lactonas macrocíclicas tales como avermectinas, por ejemplo avermectina B1, ivermectina, doramectina, abamectina, amamectina y selamectina, y sales de amonio cuaternario
25 tales como el cloruro de didecildimetilamonio y el cloruro de alquildimetilbencilamonio.

En el contexto de la presente invención, un biocida inorgánico es un biocida cuya estructura química comprende un átomo de metal y que carece de átomos de carbono; un biocida organometálico es un biocida cuya estructura química comprende un átomo de metal, un átomo de carbono y un enlace metal-carbono; un biocida de metal-orgánico es un biocida cuya estructura química comprende un átomo de metal, un átomo de carbono y que
30 carece de enlaces metal-carbono; y un biocida orgánico es un biocida cuya estructura química comprende un átomo de carbono y que carece de átomos de metal.

Por otra parte, el biocida puede opcionalmente estar total o parcialmente encapsulado, adsorbido, soportado o unido. Ciertos biocidas son difíciles o peligrosos de manipular y se usan ventajosamente en forma encapsulada, absorbida, soportada o unida. Adicionalmente, la encapsulación, la absorción, el soporte o la unión del biocida
35 pueden proporcionar un mecanismo secundario para controlar la velocidad de lixiviación del biocida desde el sistema de revestimiento, con el fin de conseguir una liberación aún más gradual y un efecto de larga duración.

El método de encapsulación, adsorción, soporte o unión del biocida no es particularmente limitativo para la presente invención. Los ejemplos de formas en las que se puede preparar un biocida encapsulado para su uso en la presente invención incluyen cápsulas o microcápsulas de pared simple y doble de resina fenólica de
40 amino-formaldehído o de poli(acetato de vinilo) hidrolizado como se describe en la patente EP1791424.

Los ejemplos de formas en las que se puede preparar un biocida absorbido, soportado o unido incluyen el uso de complejos anfitrión-huésped, tales como los clatratos como se describe en la patente EP0709358, las resinas fenólicas como se describe en la patente EP0880892, los adsorbentes a base de carbono tales como los descritos en la patente EP1142477, o los vehículos microporosos inorgánicos tales como las sílices amorfas, las alúminas amorfas, las pseudoboehmitas o las zeolitas descritas en la patente EP1115282.
45

La invención se esclarecerá con referencia a los siguientes ejemplos. Estos ejemplos pretenden ilustrar la invención, pero no se deben interpretar como limitativos en modo alguno del alcance de la misma.

Ejemplos

Ejemplo 1 - Preparación del polímero de acuerdo con la invención.

50 Primeramente, se preparó el monómero (a2) de la manera siguiente:

En un recipiente de reacción de alta presión de acero inoxidable se pusieron dimetilaminopropil metacrilamida (192,1 g), dimetilcarbonato (179,6 g) y metanol (208 g). El recipiente cerrado herméticamente se calentó a 125°C durante 4 horas. La solución enfriada se filtró y se secó a vacío después de la adición de metanol (150 g).

El líquido viscoso de color ámbar resultante, que consistía sustancialmente en el correspondiente carbonato de alquiltrimetilamonio (244,7 g), se diluyó con xileno (200 g) y se puso en un matraz de fondo redondo de 2 l. A ello se
55

añadió, a temperatura ambiente con agitación durante 30 minutos, una solución de ácido dodecibencenosulfónico (244,7 g) en xileno (200 g), y se continuó agitando durante la noche para proporcionar una solución del monómero cuaternizado rematado con ácido sulfónico en xileno.

5 En un recipiente de reacción de polimerización con agitación que contenía xileno (372,3 g) a 85°C, se añadió una solución de monómeros que consistía en una solución del monómero cuaternizado rematado con ácido sulfónico preparado como se describió anteriormente (237,2 g), metacrilato de isobornilo (217,6 g), metacrilato de butilo (139,2 g), metacrilato de tri-isopropilsililo (59,2 g) y el iniciador 2,2'-azodi(2-metilbutironitrilo) (AMBN) (4,7 g) en xileno (42,4 g), a una velocidad constante durante 5 horas. La temperatura se aumentó a 95°C y se añadió una solución de AMBN (2,35 g) en xileno (21,15 g), y se mantuvo el recipiente de reacción a esta temperatura durante 2 horas. El
10 recipiente de reacción se enfrió a temperatura ambiente para proporcionar el polímero del Ejemplo 1.

Ejemplo 2 - Preparación de un polímero comparativo (que comprendía (a2) pero no (a1)).

15 En un recipiente de reacción de polimerización con agitación que contenía xileno (162,9 g) y butanol (162,9 g) a 85°C, se añadió una solución de monómeros que consistía en una solución del monómero cuaternizado rematado con ácido sulfónico preparado como se describió en el anterior Ejemplo 1 (474,5 g), metacrilato de isobornilo (217,6 g), metacrilato de butilo (139,2 g) y el iniciador 2,2'-azodi(2-metilbutironitrilo) (AMBN) (4,7 g) en xileno (42,4 g), a una velocidad constante durante 5 horas. La temperatura se aumentó a 95°C y se añadió una solución de AMBN (2,35 g) en xileno (21,15 g), y se mantuvo el recipiente de reacción a esta temperatura durante 2 horas. El recipiente de reacción se enfrió a temperatura ambiente para proporcionar el polímero del Ejemplo 2.

Ejemplo 3 - Preparación de un polímero comparativo (que comprendía (a1) pero no (a2)).

20 En un recipiente de reacción de polimerización con agitación que contenía xileno (441,9 g) y butanol (441,9 g) a 85°C se añadió una solución de monómeros que consistía en metacrilato de tri-isopropilsililo (125,0 g), metacrilato de isobornilo (459,3 g), metacrilato de butilo (293,8 g) y el iniciador 2,2'-azodi(2-metilbutironitrilo) (AMBN) (9,9 g) en xileno (44,7 g) y butanol (44,7 g), a una velocidad constante durante 5 horas. La temperatura se aumentó a 95°C y se añadió una solución de AMBN (5,0 g) en xileno (22,35 g) y butanol (22,35 g), y se mantuvo el recipiente de
25 reacción a esta temperatura durante 2 horas. El recipiente de reacción se enfrió a temperatura ambiente para proporcionar el polímero del Ejemplo 3.

Ejemplo 4 - Preparación de una composición de revestimiento para el control de incrustaciones de acuerdo con la invención.

30 Los siguientes materiales se mezclaron, en las cantidades en peso indicadas, usando un dispersor de alta velocidad para formar una pintura para el control de incrustaciones de acuerdo con la invención.

Nombre	Descripción	% en peso
Polímero del ejemplo 1	Aglutinante	23
Parafina clorada (Cereclor 48, Ineos Chlor)	Plastificante	5
Piritiona de cobre (Lonza)	Biocida	4
Óxido de hierro (Bayferrox 130BM)	Pigmento	7
Óxido de cinc (Larvik)	Pigmento	12
Óxido cuproso (American Chemet)	Biocida	40
Cera de poliamida (Disparlon A600-020X, Kusumoto Chemicals)	Agente tixotrópico	2
Xileno	Solvente	7

Ejemplos 5 y 6 - Preparación de unas composiciones de revestimiento comparativas para el control de incrustaciones.

35 Se prepararon unas composiciones de revestimiento comparativas para el control de incrustaciones como se describió anteriormente para el Ejemplo 4, excepto que el polímero del Ejemplo 1 se sustituyó por los polímeros de los Ejemplos 2 y 3. La composición comparativa para el control de incrustaciones 5 se formuló con el polímero del

ES 2 694 636 T3

Ejemplo 2, y la composición comparativa para el control de incrustaciones 6 se formuló con el polímero del Ejemplo 3.

Ensayos de anti-incrustación.

5 Se comparó el comportamiento anti-incrustante de las composiciones de revestimiento de los Ejemplos 4, 5 y 6 aplicando, mediante un rodillo, cada una de las composiciones en un panel de madera contrachapada marina de 60x60 cm, para proporcionar un espesor de película seca de aproximadamente 150 micrómetros. Los tableros se habían imprimado previamente con una imprimación epoxi Interprotect (International Paint Ltd). Cada uno de los revestimientos se dejó que se curara completamente bajo condiciones ambientales antes del comienzo del ensayo.

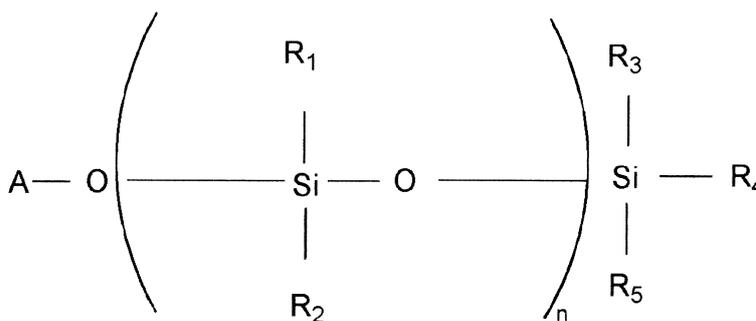
10 Los paneles de ensayo se sumergieron simultáneamente en aguas de Burnham (Reino Unido) y también se sumergieron simultáneamente en aguas marinas tropicales naturales a una profundidad de 0,54 a 1,0 m en Changi, Singapur, donde se sabe que el crecimiento es fuerte. Los paneles se retiraron del agua periódicamente para ser fotografiados, y se evaluó el grado de incrustaciones en los revestimientos antes de volver a sumergir los paneles.

Ubicación	% total de recubrimiento de incrustaciones		
	Ejemplo 4 (a1) + (a2)	Ejemplo 5 (solo (a2))	Ejemplo 6 (solo (a1))
Burnham (Reino Unido) 5 meses	0%	8,0%	8,0%
Changi, Singapur 8 meses	27,0%	47,0%	48,0%

15 Después de 5 meses en el Reino Unido, y 8 meses en aguas de Singapur, los revestimientos formados a partir del Ejemplo 4 mostraron menos incrustaciones que los revestimientos formados a partir de los Ejemplos 5 y 6.

REIVINDICACIONES

1. Un polímero que comprende:
 - (a1) un(os) grupo(s) éster de sililo, y
 - (a2) un(os) grupo(s) amonio cuaternario y/o un(os) grupo(s) fosfonio cuaternario, estando dichos grupos amonio cuaternario y/o grupos fosfonio cuaternario neutralizados por contraiones, en donde los contraiones consisten en la base conjugada de un ácido que tiene un grupo hidrocarbilo alifático, aromático o alcarilo.
2. El polímero de la reivindicación 1, en donde los grupos éster de sililo (a1), y/o los grupos amonio cuaternario y/o grupos fosfonio cuaternario (a2), están situados en cadenas laterales que cuelgan de la cadena principal del polímero.
3. El polímero de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el polímero se forma a partir de al menos un monómero (met)acrílico que comprende el(los) grupo(s) éster de sililo (a1) y al menos un monómero (met)acrílico que comprende el(los) grupo(s) amonio cuaternario y/o el(los) grupo(s) fosfonio cuaternario (a2).
4. El polímero de la reivindicación 3, en donde la relación en peso entre los monómeros (met)acrílicos que comprenden grupos éster de sililo y los monómeros (met)acrílicos que comprenden grupos amonio cuaternario y/o grupos fosfonio cuaternario, usados para formar el polímero, varía de 1:99 a 85:16, preferiblemente de 5:95 a 60:40, más preferiblemente de 12:88 a 47:53.
5. El polímero de la reivindicación 3 o la reivindicación 4, en donde el polímero también se forma a partir de uno o más monómeros vinílicos polimerizables diferentes.
6. El polímero de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la base conjugada del ácido comprende un grupo hidrocarbilo alifático, aromático o alcarilo que comprende 6 o más átomos de carbono.
7. El polímero de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la base conjugada del ácido es una base conjugada de un ácido sulfónico.
8. El polímero de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los contraiones de (a2) comprenden menos de 50 átomos de carbono.
9. El polímero de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el(los) grupo(s) éster de sililo (a1) está(n) presente(s) en la(s) cadena(s) lateral(es) de acuerdo con la Fórmula (I):



Fórmula (I)

- en donde A es un grupo divalente -C(O)- o -S(O)₂O-, n es 0 o un número entero del 1 al 50, y R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ se seleccionan cada uno independientemente de los grupos que consisten en alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido, alcoxi C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido, arilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido y ariloxi C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido.
10. El polímero de la reivindicación 9, en donde n = 0 y R₃, R₄ y R₅ son iguales o diferentes y representan grupos metilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, etilo, n-propilo, t-butilo o fenilo.
 11. Una composición de revestimiento para el control de incrustaciones, que comprende el polímero de las reivindicaciones 1 a 10 y un ingrediente que tiene propiedades biocidas para los organismos acuáticos.
 12. La composición de revestimiento para el control de incrustaciones de la reivindicación 11, que comprende además:
 - (a) un material de colofonia y/o

(b) un polímero formador de película no hidrolizable.

5 13. Un método para proteger de las incrustaciones una estructura artificial sumergida en agua, mediante la aplicación a la estructura artificial la composición de revestimiento para el control de incrustaciones según se define en cualquiera de las reivindicaciones 11-12, dejar que la composición de revestimiento para el control de incrustaciones forme un revestimiento y, luego, sumergir en el agua la estructura artificial revestida.

14. Un sustrato o una estructura revestidos con la composición de revestimiento para el control de incrustaciones de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 12.