

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 155**

51 Int. Cl.:

C08F 220/36 (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: **22.07.2015 PCT/EP2015/066701**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.01.2016 WO16012472**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.07.2015 E 15738391 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2018 EP 3172253**

54 Título: **Método para preparar un copolímero iónico híbrido**

30 Prioridad:

25.07.2014 EP 14178481

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

09.05.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MILLICHAMP, IAN STUART

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 712 155 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

Método para preparar un copolímero iónico híbrido

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un método para preparar un copolímero iónico híbrido. El copolímero iónico híbrido preparado se puede utilizar en una composición de revestimiento y puede tener una utilidad particular en un revestimiento de liberación de incrustaciones.

Antecedentes de la invención

10 Las estructuras sumergidas en ecosistemas marinos pueden estar expuestas a "bioincrustaciones", la acumulación no deseada de microorganismos, algas y/o animales marinos en la superficie de la estructura. El proceso de bioincrustación en la superficie se puede iniciar por la adhesión de una película que contiene materia orgánica y macromoléculas disueltas, tales como polisacáridos, proteínas y fragmentos de proteínas, que después es seguida por la adhesión de bacterias, protozoos, micrófitos, algas e invertebrados.

15 Evidentemente, la acumulación de material biológico puede llegar a ser altamente perjudicial: una capa de organismos marinos en el casco de un barco puede, por ejemplo, disminuir la velocidad y la maniobrabilidad del barco y también puede aumentar el consumo de combustible propulsor hasta en un 30 por ciento. Para mitigar estos efectos y prevenir la formación de dicha capa de incrustaciones, por regla general las estructuras marinas se han revestido con pinturas antiincrustantes que incorporan compuestos, tales como compuestos orgánicos de estaño y óxido cuproso, que son tóxicos en bajas concentraciones para la mayoría de los organismos incrustantes. Desafortunadamente, estos compuestos biocidas persisten en el agua y se han relacionado con malformaciones en
20 organismos marinos no incrustantes. Como tales, varios estados han legislado en contra del uso de compuestos orgánicos de estaño en pinturas antiincrustantes, y organizaciones supranacionales, como el Comité de Protección del Medio Marino (CPMM) de la Organización Marítima Internacional, también han aprobado resoluciones de efecto equivalente.

25 Las alternativas a las pinturas antiincrustantes a base de estaño que se han desarrollado como consecuencia de ello se pueden clasificar en general en pinturas de bajo grado de lixiviación, que opcionalmente contienen un compuesto o resto tóxico, y pinturas de liberación de incrustaciones no tóxicas.

30 La primera categoría de pinturas comprende una resina ablativa que se disuelve lenta pero constantemente, llevando consigo las primeras etapas de incrustación. Para complementar este efecto, dentro de la resina puede haber compuestos biocidas a base de cobre o alternativos que se pueden liberar a lo largo del tiempo. Alternativamente, grupos funcionales lábiles dentro de la resina ablativa se pueden hidrolizar para liberar un compuesto tóxico. Problemáticamente, estos revestimientos ablativos requieren un flujo de agua constante y son más eficaces a velocidades del agua constantemente altas. Además, la vida útil de estos revestimientos es muy variable, dependiendo del grosor inicial del revestimiento y de la temperatura del agua de mar.

35 La categoría de pinturas no tóxicas de liberación de incrustaciones, a la que se refiere la presente solicitud, están concebidas para prevenir la fijación de incrustaciones. Donde se producen incrustaciones, la resistencia de la unión entre la materia y la estructura marina ha de ser tan débil que se pueda romper por el peso de las incrustaciones o por el movimiento del barco a través del agua.

40 El rendimiento de los revestimientos de liberación de incrustaciones está determinado principalmente por tres propiedades: energía superficial, sobre la base de que una energía superficial baja no favorecerá la unión inicial de incrustaciones; el módulo del revestimiento, ya que éste influye en el mecanismo de fractura por el que fallará la superficie de contacto entre un revestimiento y un incrustante; y el grosor del revestimiento, ya que éste puede ser determinante para el equilibrio entre el la rotura de cizalladura y la rotura por desprendimiento de la pintura o revestimiento aplicado. Si bien la estructuración del revestimiento a microescala y nanoescala puede influir en estas propiedades, la química del revestimiento es un determinante crítico de su energía superficial y su módulo.

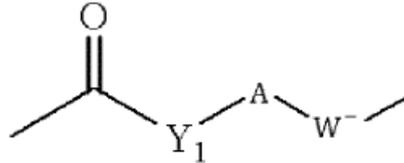
45 Las pinturas de liberación de incrustaciones basadas en poli(etilenglicol), acetato de polivinilo (PVA), poliácridatos, oligosacáridos, polímeros fluorados y polímeros de silicona son muy conocidas. Sin embargo, recientemente se ha dirigido la atención a revestimientos que contienen restos iónicos híbridos. Esta especie puede ser eficaz para prevenir la adhesión de proteínas inespecíficas y las incrustaciones de organismos completos, pero, como aspecto negativo de estos efectos, las moléculas iónicas híbridas son altamente hidrófilas y, por lo tanto, tienen tendencia a disolverse demasiado rápidamente en el agua. En consecuencia, la técnica anterior ha centrado su interés en
50 inmovilizar los restos iónicos híbridos dentro de revestimientos antiincrustantes y resistentes a las incrustaciones y, en particular, en incorporar dichos restos en copolímeros.

55 La Publicación de Solicitud de Patente de EE. UU. nº 2008/181861 (Jiang et al.) describe un sustrato, tal como el casco de un barco, que tiene una superficie de bajo nivel de incrustación, comprendiendo dicha superficie una monocapa de una sulfobetaína o un material de carboxibetaína. En una realización, el material de sulfobetaína es un copolímero dibloque bien definido que comprende una poli(sulfobetaína) y poli(óxido de propileno). Este copolímero

R¹ es hidrógeno o metilo;

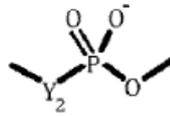
L⁺ es un grupo bivalente alifático, alicíclico o aromático que comprende hasta 40 átomos de carbono y un catión seleccionado entre N⁺, P⁺ y S⁺;

L⁻ es un grupo de la fórmula



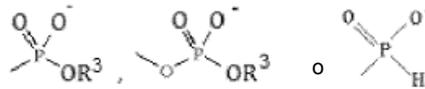
A es un grupo alquilo, alqueniilo, alquiniilo, arilo o aralquilo que tiene hasta 16 átomos de carbono,

W⁻ es



Y₁ e Y₂ se seleccionan independientemente entre O o NR²;

10 Z⁻ es CO₂⁻, o SO₃⁻ o



Z⁺ es -N⁺R⁴R⁵R⁶, -P⁺R⁴R⁵R⁶ o -S⁺R⁴R⁵, y

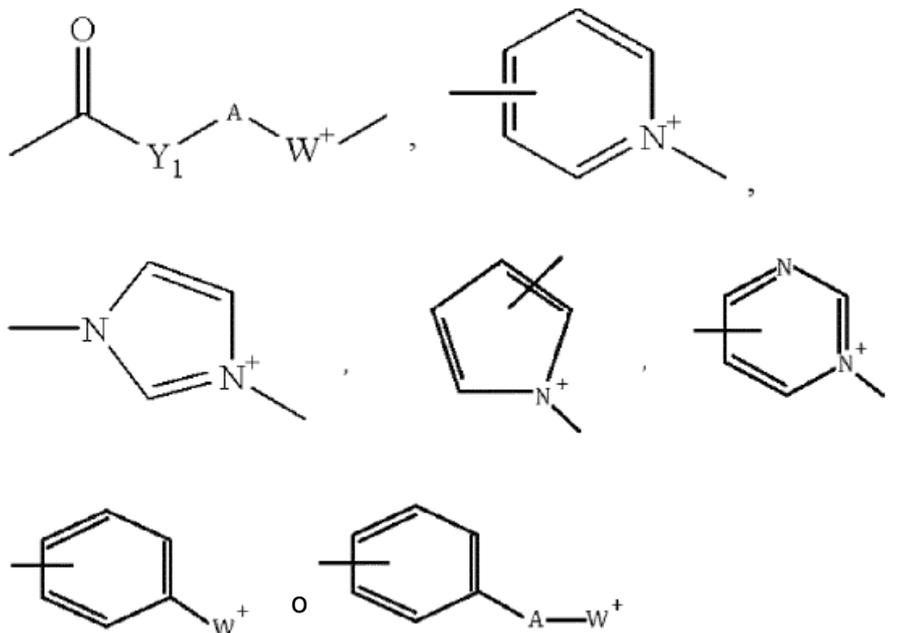
R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ se seleccionan independientemente entre hidrógeno, C₆-C₂₀ arilo, C₇-C₂₀ aralquilo y C₁-C₂₀ alquilo;

15 b) combinar dicha solución de monómero iónico híbrido con al menos un comonómero y opcionalmente una cantidad de un segundo disolvente, seleccionándose dicho al menos un comonómero entre monómeros etilénicamente insaturados catiónicos, aniónicos y no iónicos;

c) polimerizar el monómero iónico híbrido y dicho al menos un comonómero para formar una dispersión de copolímero en dichos primer y segundo disolventes; y

20 d) reemplazar al menos parte de dichos primer y segundo disolventes con un tercer disolvente en el que dicho copolímero es soluble, formando de este modo una solución de dicho copolímero.

Preferiblemente, en la anterior Fórmula A, L^+ es un grupo de la fórmula



en la que:

A es un grupo alquilo, alquenoilo, alquinilo, arilo o aralquilo que tiene hasta 16 átomos de carbono, y

5 W^+ es $-S^+R^7-$, $-N^+R^8R^9-$, o $-P^+R^8R^9-$,

en donde:

R^7 , R^8 y R^9 se seleccionan independientemente entre hidrógeno, C_1 - C_{20} alquilo, C_6 - C_{20} arilo y C_7 - C_{20} aralquilo, y preferiblemente se seleccionan independientemente entre C_1 - C_6 alquilo.

10 Por regla general, el comonómero no iónico híbrido etilénicamente insaturado de la etapa b) comprende al menos un 50%, en peso con respecto al comonómero, de monómeros seleccionados entre: (met)acrilonitrilo; ésteres de (met)acrilato de alquilo; ácidos (met)acrílicos; ésteres vinílicos; y monómeros vinílicos. En este contexto, es preferible que el comonómero etilénicamente insaturado comprenda al menos un 50%, en peso con respecto al comonómero, de monómeros no iónicos seleccionados entre ésteres alquílicos C_1 a C_{14} , preferiblemente C_2 a C_{12} , de ácido (met)acrílico.

15 Independientemente de la selección del monómero iónico híbrido y del comonómero etilénicamente insaturado, la cantidad molar de monómero iónico híbrido combinada en la etapa b) debe estar dentro del intervalo de un 2 a un 80% en moles, preferiblemente de un 5 a un 60% en moles y más preferiblemente de un 10 a un 50% en moles, basado en el número total de moles de monómero iónico híbrido y de dicho al menos un comonómero.

20 El disolvente para el monómero iónico dipolar en la etapa a) o en caso aplicable el primer y segundo disolventes arriba mencionados pueden estar definidos por un Parámetro de Solubilidad Total de Hansen (δ_t) de 20 a 38 $MPa^{1/2}$ determinado a 25 °C a presión atmosférica; los componentes polares (δ_p) y de enlace de hidrógeno (δ_h) de los mismos deben ser $\geq 5 MPa^{1/2}$ y $\geq 10 MPa^{1/2}$, respectivamente. *Hansen Solubility Parameters, A User's Handbook*, 2ª Edición, Charles M. Hansen, CRC Press (2007). Si bien los disolventes que cumplen estas condiciones son por regla general alcoholes, glicoles y alcoholes de etér, la invención no excluye el uso de disolventes no alcohólicos tales como carbonato de etileno, anilina, acetonitrilo, etilendiamina, dimetilformamida, fosfato de trimetilo y sulfóxido de dimetilo.

30 El primer disolvente arriba mencionado puede comprender preferiblemente, en peso con respecto a dicho disolvente: de un 70 a un 100% en peso de uno o más C_1 a C_4 alcoholes; de un 0 a un 30% en peso de codisolvente orgánico; y de un 0 a un 20% en peso de agua. En una realización independiente, el segundo disolvente alcohólico es igual o diferente a dicho primer disolvente alcohólico y comprende, en peso con respecto a dicho disolvente: de un 70 a un 100% en peso de uno o más C_1 a C_4 alcoholes; de un 0 a un 30% en peso de codisolvente orgánico; y de un 0 a un 20% en peso de agua.

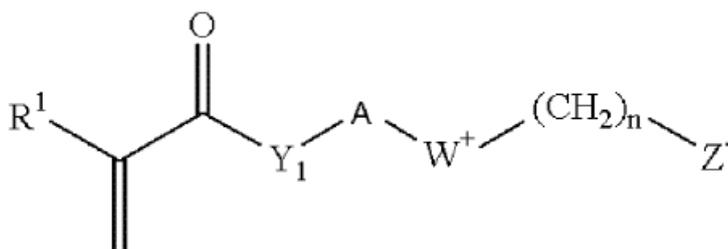
En una variante eficaz del método de esta invención, el disolvente adicional o tercer disolvente introducido en la

etapa d) se selecciona de modo que tenga un punto de ebullición que sea más alto que el punto de ebullición de cada disolvente presente en las etapas anteriores del método, como el primer y el segundo disolventes cuando corresponda. Al hacer esta selección, el primer y opcionalmente el segundo disolventes se pueden retirar sustancialmente por destilación de la solución o dispersión de copolímero.

- 5 El tercer disolvente o disolvente adicional de la invención, de la etapa d), debería comprender preferiblemente, en peso con respecto a dicho disolvente: de un 70 a un 100% en peso de uno o más de benceno y alquilbencenos líquidos en los que el o cada sustituyente alquilo en el anillo de benceno contiene de 1 a 12, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono; y de un 0 a un 30% en peso de codisolvente orgánico.

Un método ejemplar para preparar un copolímero iónico híbrido comprende las etapas consistentes en:

- 10 a) proporcionar una solución en un primer disolvente alcohólico de monómero iónico híbrido tal como se define en la Fórmula I:



Fórmula 1

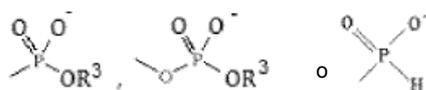
en donde:

R¹ es hidrógeno o metilo;

- 15 Y₁ se selecciona entre O y NR²;

A es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 16, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono;

Z⁻ es CO₂⁻, o SO₃⁻ o



W⁺ es -S⁺R⁷-, -N⁺R⁸R⁹-, o -P⁺R⁸R⁹-;

- 20 n es un número entero de 1 a 5; y

R², R³, R⁷, R⁸ y R⁹ se seleccionan independientemente entre hidrógeno, C₁-C₂₀ alquilo, C₆-C₂₀ arilo y C₇-C₂₀ aralquilo, y preferiblemente se seleccionan independientemente entre C₁-C₆ alquilo;

- 25 b) incorporar dicha solución de monómero iónico híbrido en un segundo disolvente alcohólico, disolvente en el que se incorpora por separado al menos un comonómero, seleccionándose dicho al menos un comonómero entre monómeros etilénicamente insaturados catiónicos, aniónicos y no iónicos;

c) polimerizar el monómero iónico híbrido y dicho al menos un comonómero para formar una dispersión de copolímero en dichos primer y segundo disolventes alcohólicos; y

d) reemplazar al menos una parte de dichos primer y segundo disolventes alcohólicos con un tercer disolvente en el que dicho copolímero es soluble, formando de este modo una solución de dicho copolímero.

- 30 Los procesos de la técnica anterior para revestir superficies con polímeros iónicos híbridos que se basan en técnicas de injerto superficial o capa por capa no son susceptibles de aumento de escala para utilizarlos, por ejemplo, en la industria del transporte marítimo. En cambio, el proceso de polimerización de la presente invención tiene la ventaja de ser simple y fácil de aumentar a una escala que permita la síntesis de copolímero en las grandes cantidades requeridas para su uso en revestimientos para estructuras marinas, como los cascos de barcos.

- 35 Además se ha comprobado que el proceso de polimerización proporciona copolímeros que tienen un índice de polidispersidad (PDI) mayor de 1,5 según determinación mediante Cromatografía de Filtración por Gel (GPC). Por ejemplo, se han alcanzado polidispersidades dentro del intervalo de 2,5 a 5,0. Se considera que la amplia distribución de pesos moleculares del polímero contribuye a las propiedades mecánicas favorables de los revestimientos en los que están incluidos los polímeros.

- 40 De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención se proporciona un copolímero iónico híbrido

preparado de acuerdo con el método arriba definido.

De acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención se proporciona un revestimiento resistente a las incrustaciones que comprende un copolímero iónico híbrido preparado de acuerdo con el método tal como se define más arriba.

5 Definiciones

Se ha de entender que la expresión "que comprende", tal como se utiliza en la presente memoria, significa que la lista subsiguiente no es exhaustiva y puede incluir o no cualquier otro elemento adecuado adicional, por ejemplo, una o más característica(s), componente(s), ingrediente(s) y/o sustituyentes(s) adicionales, según corresponda.

10 Un monómero es un compuesto sustancialmente mono-disperso de bajo peso molecular - por regla general, aunque no necesariamente, menos de mil daltons - que puede ser polimerizado. Generalmente, un monómero será un compuesto alílico, vinílico o acrílico polimerizable. La expresión "monómero no iónico" significa un monómero tal como se define en la presente memoria, que es eléctricamente neutro. Un "monómero catiónico" significa un monómero tal como se define en la presente memoria que posee una carga positiva neta y un "monómero aniónico" significa un monómero tal como se define en la presente memoria que posee una carga negativa neta.

15 Tal como se utiliza en la presente memoria, "iónico híbrido" significa una molécula que contiene sustituyentes catiónicos y aniónicos (cargados) en proporciones iguales, de modo que la molécula es neutra en conjunto.

20 El término "alquilo" incluye grupos alquilo tanto de cadena ramificada como de cadena lineal que tienen el número indicado de átomos de carbono. Algunos grupos alquilo típicos son metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, t-butilo, n-pentilo, isopentilo, n-hexilo, n-heptilo, isooctilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo y similares.

El término "alqueno" se refiere a un grupo hidrocarburo etilénicamente insaturado que tiene 1 o 2 enlaces etilénicos e incluye grupos tanto de cadena lineal como de cadena ramificada que tienen el número indicado de átomos de carbono.

25 El término "alquino" se refiere a un grupo hidrocarburo insaturado que tiene 1 ó 2 enlaces acetilénicos e incluye grupos tanto de cadena lineal como de cadena ramificada que tienen el número de átomos de carbono indicado.

El término "arilo" incluye fenilo, naftilo o antraceno, que puede estar sustituido con hasta tres sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo consistente en ciano, fenilo, fenoxi, (C₁-C₄)alquilo, (C₁-C₄)alcoxi, (C₁-C₄)alquiltio y (C₁-C₄)alquilsulfóxido. Algunos sustituyentes arilo típicos incluyen, pero no se limitan a 2-metilfenilo, 3-metilfenilo y 4-metilfenilo.

30 El término "aralquilo" se utiliza para describir un grupo en el que la cadena de alquilo es de 1 a 10 átomos de carbono y puede ser una cadena lineal o ramificada, formando la porción de arilo, tal como se define más arriba, una porción terminal del resto aralquilo. Algunos restos aralquilo típicos son restos bencilo, fenetilo, fenpropilo y fenbutilo opcionalmente sustituidos.

35 Cuando se utiliza el radical "(met)acrilo" en la presente descripción y en las reivindicaciones, quiere decir que significa "acrilo" y/o "metacrilo".

La expresión "iniciador de polimerización por adición de radicales libres" se refiere a un compuesto utilizado en una cantidad eficaz para iniciar una polimerización por adición de radicales libres. La elección del iniciador depende principalmente de su solubilidad y su temperatura de descomposición.

40 Tal como se utiliza en la presente memoria, "disolventes" son sustancias capaces de disolver otra sustancia para formar una solución uniforme; durante la disolución, ni el disolvente ni la sustancia disuelta experimentan un cambio químico. Los disolventes pueden ser polares o no polares. La expresión "disolvente alcohólico" abarca disolventes que consisten en cualesquiera monoalcoholes, dioles o polioles solubles en agua que son líquidos a 25 °C a presión atmosférica.

45 Si un producto líquido orgánico tiene una región de punto de ebullición, el inicio (la temperatura más baja) del intervalo de punto de ebullición a presión atmosférica se toma como el punto de ebullición nominal. Cuando sea necesario, cualquier medición del punto de ebullición inicial de los materiales se debe llevar a cabo de acuerdo con el Método de Prueba Estándar ASTM D1078-95, o su versión más actual.

50 El agua, para uso como codisolvente en la presente memoria, quiere decir agua con bajo contenido de sólidos como entendería un experto común en la técnica. El agua puede ser, por ejemplo, agua destilada, agua desmineralizada, agua desionizada, agua de ósmosis inversa, agua de condensación de caldera o agua de ultrafiltración. El agua del grifo puede ser tolerada en ciertas circunstancias.

La medición del contenido de sólidos de los materiales se deberá llevar a cabo de acuerdo con el Método de Prueba 24 de la EPA (40 CFR 60, Apéndice A).

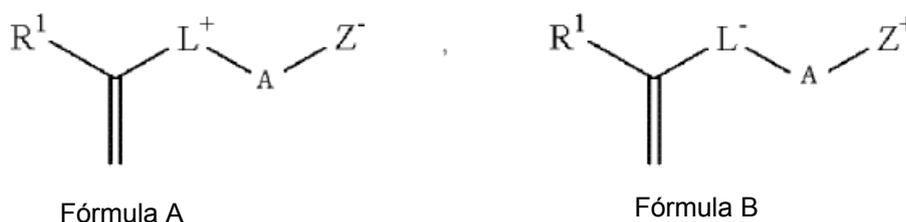
5 El índice de polidispersidad (PDI) es una medida de la distribución de la masa molecular en un material polimérico dado y se puede calcular como la relación entre el peso molecular medio ponderado (Mw) y el peso molecular medio numérico (Mn). La polidispersidad de una muestra dada de polímero o copolímero se puede determinar convenientemente mediante Cromatografía de Filtración por Gel (GPC), también conocida como Cromatografía de Exclusión por Tamaños (SEC). Esta técnica mide tanto el Mw como el Mn de la muestra, y a partir de los valores medidos se determina la relación Mw/Mn.

Todos los porcentajes, relaciones y proporciones utilizados en la presente memoria están indicados en una base sobre peso a menos que se especifique lo contrario.

Descripción detallada de la invención

10 Monómero iónico híbrido

El al menos un monómero iónico híbrido incorporado en el copolímero de la presente invención se selecciona típicamente entre monómeros de la Fórmula A, monómeros de la Fórmula B o mezclas de los mismos, siendo la Fórmula A y la Fórmula B tal como se define a continuación;

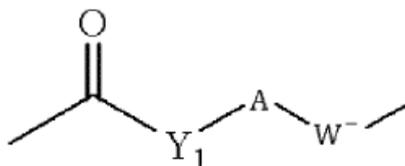


15 en donde:

R¹ es hidrógeno o metilo;

L⁺ es un grupo bivalente alifático, alicíclico o aromático que comprende hasta 40 átomos de carbono y un catión seleccionado entre N⁺, P⁺ y S⁺;

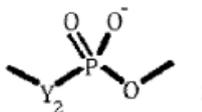
L⁻ es un grupo de la fórmula



20

A es un grupo alquilo, alquenoilo, alquinoilo, arilo o aralquilo que tiene hasta 16 átomos de carbono,

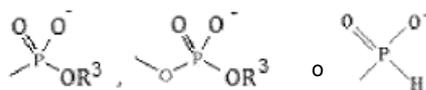
W⁻ es



Y₁ e Y₂ se seleccionan independientemente entre O o NR²;

25

Z⁻ es CO₂⁻, o SO₃⁻ o

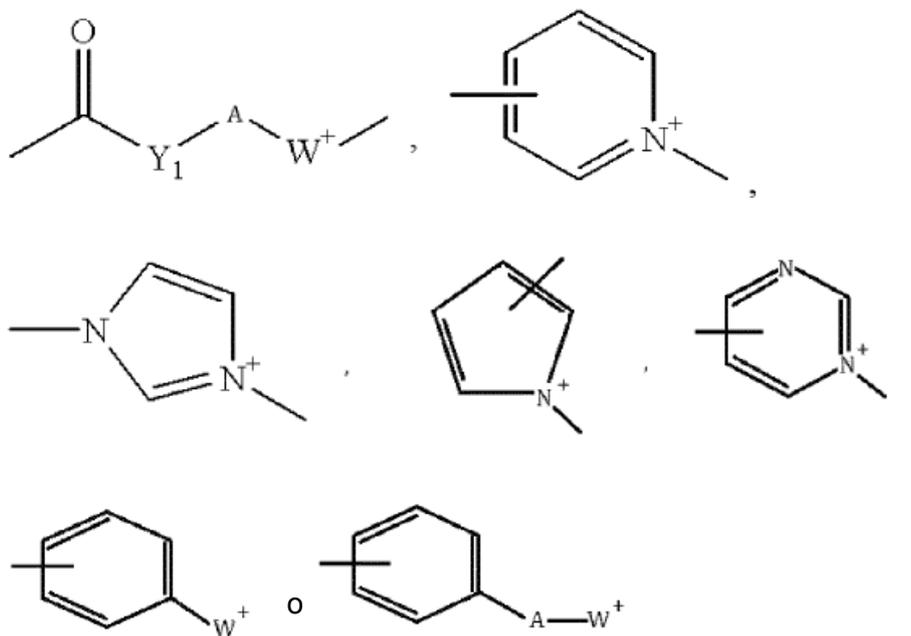


Z⁺ es -N⁺R⁴R⁵R⁶, -P⁺R⁴R⁵R⁶ o -S⁺R⁴R⁵, y

R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ se seleccionan independientemente entre hidrógeno, C₆-C₂₀ arilo, C₇-C₂₀ aralquilo y C₁-C₂₀ alquilo.

30

Preferiblemente en la anterior Fórmula A, L + es un grupo de la fórmula



en la que:

A es un grupo alquilo, alqueniilo, alquinilo, arilo o aralquilo que tiene hasta 16 átomos de carbono, y

5 W^+ es $-S^+R^7-$, $-N^+R^8R^9-$, o $-P^+R^8R^9-$,

en donde:

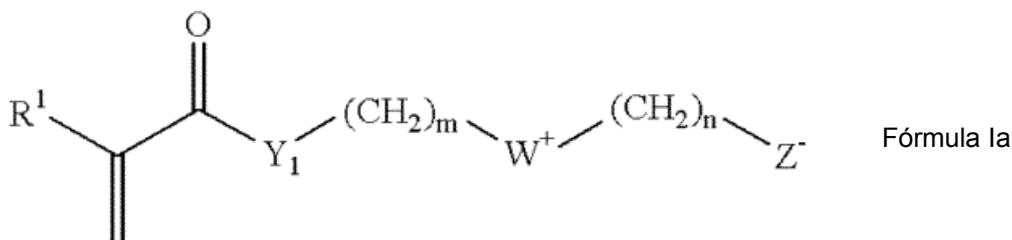
R^7 , R^8 y R^9 se seleccionan independientemente entre hidrógeno, C_1-C_{20} alquilo, C_6-C_{20} arilo y C_7-C_{20} aralquilo, y preferiblemente se seleccionan independientemente entre C_1-C_6 alquilo.

10 Tanto para la Fórmula A como para la Fórmula B, es preferible que cada grupo A se seleccione independientemente entre grupos alquilo lineales o ramificados que tengan de 1 a 16 o de 1 a 10 átomos de carbono. Alternativa o adicionalmente, es preferible que R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 se seleccionen independientemente entre hidrógeno y metilo. Por ejemplo, al menos uno, preferiblemente al menos dos y más preferiblemente al menos cuatro de R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 pueden ser grupos metilo.

En un monómero iónico híbrido preferente conforme a la fórmula A, el constituyente L^+ es un grupo de la fórmula:



en la que el grupo A se selecciona entre grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 16 o de 1 a 10 átomos de carbono. Más particularmente, el monómero iónico híbrido es conforme a la Fórmula 1 tal como se define más arriba y tiene la siguiente estructura:



20 en donde:

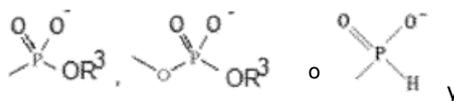
R¹ es hidrógeno o metilo;

Y₁ se selecciona entre O y NR²;

m = 2 o 3;

n = 1 a 5; y

5 Z es CO₂⁻, o SO₃⁻ o



W es -S⁺R⁷-, -N⁺R⁸R⁹- o -P⁺R⁸R⁹-;

R², R³, R⁷, R⁸ y R⁹ se seleccionan independientemente entre hidrógeno y C₁-C₄ alquilo.

10 En un subconjunto de monómeros preferentes conforme a la Fórmula 1: Y es O; W es -N⁺R⁸R⁹-; y Z es SO₃⁻. De nuevo, dentro de la Fórmula 1a es preferible que R², R³, R⁷, R⁸ y R⁹ se seleccionen independientemente entre hidrógeno y metilo.

15 Algunos monómeros ejemplares de la Fórmula 1 y/o de la Fórmula la incluyen, pero no se limitan a, dimetilmacrilato de sulfopropil amonio betaína (metacrilato de sulfobetaína disponible en Raschig GmbH como Ralumer SPE); sulfopropilvinilpiridinio betaína (disponible en Rashig GmbH como Ralumer SPV); y dimetilmacrilamidofosforilcolina (disponible en Sigma Aldrich).

Un monómero ejemplar de la Fórmula B es la 2-metacrilato de fosforilcolina (disponible como Lipidure™ PC de NOF Corporation).

Etapa de proceso a)

20 En líneas generales, la primera etapa de la presente invención consiste en proporcionar una solución de monómero iónico híbrido etilénicamente insaturado disuelto en un disolvente adecuado. Esta etapa tendrá dos partes constituyentes, en concreto la provisión del monómero iónico híbrido seguida por la disolución de ese monómero iónico híbrido en el disolvente, pero no hay intención de limitar el significado de "proporcionar" en este contexto. Por ejemplo, está previsto que se pueda proporcionar una solución mediante la alimentación por tornillo de un monómero iónico híbrido sólido en dicho disolvente.

25 Evidentemente, cualquier disolución del monómero iónico híbrido se puede facilitar elevando la temperatura del disolvente, teniendo en cuenta que la temperatura debe estar por debajo del punto de ebullición de este disolvente. Habida cuenta de los alcoholes típicos y preferentes que pueden constituir el primer disolvente, la etapa de disolución se puede llevar a cabo a una temperatura dentro del intervalo de 30 °C a 120 °C; la solución así formada se puede mantener dentro de este intervalo de temperatura para una combinación posterior con el copolímero etilénicamente insaturado no iónico híbrido.

30 Tal como se menciona más arriba, el disolvente para el monómero iónico dipolar en la etapa a) puede estar definido por un Parámetro de Solubilidad Total de Hansen (δ_t) de 20 a 38 MPa^{1/2} determinado a 25 °C a presión atmosférica; los componentes polares (δ_p) y de enlace de hidrógeno (δ_h) de los mismos deben ser ≥ 5 MPa^{1/2} y ≥ 10 MPa^{1/2}, respectivamente.

35 El disolvente preferente para el monómero iónico híbrido es alcohólico y normalmente debe comprender más de un 60%, en peso con respecto a dicho disolvente, de uno o más alcoholes con cualquier resto del disolvente que comprende uno o más codisolventes.

40 Los disolventes alcohólicos adecuados incluyen metanol, etanol, n-propanol, 2-propanol, n-butanol, isobutanol y terc-butanol, hexanol, alcohol bencílico, ciclohexanol, alcohol diacetona (4-hidroxi-4-metilpenta-2-ona), etilenglicol, éteres etilenglicol mono-(C₁-C₄)-alquílicos, dietilenglicol, éteres dietilenglicol mono-(C₁-C₄) alquílicos, propilenglicol, éteres propilenglicol mono-(C₁-C₄) alquílicos, dipropilenglicol y éteres dipropilenglicol mono-(C₁-C₄) alquílicos. En lo que respecta a los disolventes de éter glicol monoalquílico, algunos ejemplos específicos que se pueden mencionar son éter etilenglicol monometílico, éter dietilenglicol monometílico, éter etilenglicol monobutílico, éter dietileno monobutílico, éter propilenglicol fenílico, éter dipropilenglicol N-propílico, éter propilenglicol monometílico, éter propilenglicol monopropílico, éter dipropilenglicol monopropílico, éter propilenglicol monobutílico y éter dipropilenglicol monobutílico.

45 En una realización particularmente preferente, este primer disolvente alcohólico comprende, en peso con respecto a dicho disolvente: de un 70 a un 100% en peso de uno o más C₁ a C₄ alcanos; de un 0 a un 30% en peso de codisolvente orgánico; y de un 0 a un 20% en peso de agua. Los C₁ a C₄ alcanos se seleccionan entre metanol,

etanol, n-propanol, 2-propanol y 2-butanol, n-butanol, isobutanol y terc-butanol, y combinaciones de los mismos.

Los codisolventes que se pueden utilizar además de los alcoholes incluyen: disolventes de éter tales como éter dietilenglicol di-(C₁-C₄)alquílico, éter dipropilenglicol di-(C₁-C₄)alquílico, éter dietílico, éter dipropílico, éter metil ciclopropílico, tetrahidrofurano, dioxano y anisol; disolventes de cetona tales como metil etil cetona, dietil cetona, isobutil metil cetona, ciclohexanona, isoforona y acetofenonas; disolventes de éster tales como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de propilo, butirato de metilo, butirato de etilo, acetato de 2-metoxietilo, acetato de éter propilenglicol monometílico, acetato de éter dipropilenglicol butílico, acetato de éter dietilenglicol monobutílico, ftalato de dioctilo, caprolactona, lactato de metilo y lactato de etilo; disolventes halogenados tales como cloroformo y dicloroetano; diglyme y triglyme; disolventes de amida tales como dimetilformamida, dimetilacetamida, pirrolidona, N-metilpirrolidona y caprolactama; sulfóxido de dimetilo; sulfolano; tetrametilurea; carbonato de etileno; carbonato de propileno; carbonato de dimetilo; carbonato de etilo; nitrometano; acetonitrilo; y nitrobenzeno.

Etapa de proceso b)

En la etapa b) del proceso arriba mencionado, la solución de monómero iónico híbrido se combina con al menos un comonómero seleccionado entre monómeros etilénicamente insaturados catiónicos, aniónicos y no iónicos. No obstante, en una realización preferente, el comonómero debería comprender: de un 0 a un 40% en peso, preferiblemente de un 0 a un 20% en peso, basado en el peso total de comonómero, de monómeros iónicos.

Algunos monómeros olefinicamente insaturados no iónicos híbridos ejemplares, para inclusión en la alimentación de comonómero, se pueden seleccionar entre el grupo consistente en: ésteres de (met)acrilato de alquilo; ésteres de (met)acrilato de hidroxialquilo; mono(met)acrilatos de polialquilenglicol; mono(met)acrilatos de (polialquilen)glicol monoalquilo, ésteres o ésteres de alquileno y alquino; ácidos (met)acrílicos; (met)acrilonitrilo; (met)acrilamida y derivados de la misma; ésteres vinílicos; amidas vinílicas; y monómeros vinílicos.

Algunos ésteres alquílicos e hidroxialquílicos de ácido acrílico y ácido metacrílico adecuados son los derivados de C₁ a C₁₄ alcoholes y, por lo tanto, incluyen como ejemplos no limitativos: (met)acrilato de metilo; (met)acrilato de etilo; (met)acrilato de isopropilo; (met)acrilato de n-propilo; (met)acrilato de n-butilo; (met)acrilato de isobutilo; (met)acrilato de ciclohexilo; (met)acrilato de 2-etilhexilo; (met)acrilato de isobornilo; (met)acrilato de 4-terc-butilciclohexilo; (met)acrilato de isodecilo; (met)acrilato de laurilo, acrilato de 2-hidroxietilo; metacrilato de hidroxietilo; (met)acrilato de hidroxipropilo; metacrilato de 2-hidroxibutilo; y los ésteres de di(met)acrilato de alcanos dioles tales como diacrilato de 1,4 butanodiol y diacrilato de 1,6 hexano diol.

Tampoco se excluye el uso, en la alimentación de comonómero, de macromonómeros que portan grupos (met)acrilato terminales. Los macromonómeros útiles pueden tener un peso molecular de hasta 5.000 daltons. Como ejemplos adecuados de dichos macromonómeros se pueden mencionar mono(met)acrilatos de monodimetilsiloxano, como KF-2012 (disponible en Shin-Etsu Chemical Co. Ltd) y monometacrilatos de poli(etilenglicol), como Bisomer MPEG350MA (disponible en GEO Specialty Chemicals).

Los derivados de (met)acrilamida adecuados, que pueden ser útiles para aumentar la estabilidad de una dispersión de alimentación de comonómero, incluyen N-metil(met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, N-isopropil(met)acrilamida, N-(2-hidroxipropil)metacrilamida y N-metilolacrilamida.

Los ésteres vinílicos adecuados incluyen acetato de vinilo, propionato de vinilo, versatato de vinilo, caprolato de vinilo y laurato de vinilo.

Las amidas vinílicas adecuadas pueden ser cíclicas o acíclicas y, por lo tanto, incluyen, pero no se limitan a: N-vinil-2-pirrolidona; N-vinil-2-pirrolidonas alquiladas; N-vinil acetamida; N-propenilacetamida; N-(2-metilpropenil)acetamida; N-vinil formamida; N-(2,2-dicloro-vinil)-propionamida; N-etenil acetamida; N-vinil-N-metil acetamida; y N-vinil-N,N-propil propionamida.

Los monómeros vinílicos adecuados incluyen: C₄-C₈ dienos tales como 1,3-butadieno; isopreno; estireno; t-butilestireno; isopropilestireno; divinilbenceno; compuestos de vinilo heterocíclicos; y haluros de vinilo tales como cloropreno. Preferiblemente, los monómeros vinílicos incluyen etileno, estireno, butadieno e isopreno.

Los monómeros catiónicos representativos incluyen: sal de haluro de (3-metacriloilamino)propil trimetilamonio; sal de dodecibenceno sulfonato de (3-metacriloilamino)propil trimetilamonio; las sales cuaternarias o ácidas de (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo; las sales cuaternarias o ácidas de dialquilaminoalquil(met)acrilamidas; haluros de N,N-dialildialquil amonio; y productos de Mannich. En estos monómeros, cuando sea aplicable, los grupos alquilo presentes consistirán generalmente en C₁₋₁₂ alquilo y más habitualmente en C₁₋₄ alquilo. Y como ejemplos adecuados se pueden mencionar la sal cuaternaria de cloruro de metilo N,N-dimetilaminoetilacrilato (DMAEA.MCQ) y cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC).

Los monómeros aniónicos representativos incluyen: sales metálicas de ácido (met)acrílico o ácido itacónico; propano sulfonato de 2-acrilamido-2-metilo; (met)acrilato de sulfopropilo; otros ácidos carboxílicos o sulfónicos polimerizables; acrilamida sulfometilada; sulfonato de alilo; y sulfonato de sodio vinilo.

Tal como se menciona más arriba, la etapa consistente en combinar el monómero iónico híbrido con el monómero etilénicamente insaturado catiónico, aniónico o no iónico comprende preferiblemente incorporar la solución de monómero iónico híbrido, preferiblemente en un primer disolvente alcohólico, dentro de un segundo disolvente, segundo disolvente en el que se incorpora por separado el comonómero etilénicamente insaturado catiónico, aniónico o no iónico.

El segundo disolvente, en el que se puede introducir la alimentación del monómero iónico híbrido y la alimentación del comonómero, puede ser igual o diferente al primer disolvente. Como ya se ha mencionado, este segundo disolvente como tal también debería estar definido por un Parámetro de Solubilidad Total de Hansen (δ_t) de 20 a 38 MPa^{1/2} determinado a 25 °C a presión atmosférica; los componentes polares (δ_p) y de enlace de hidrógeno (δ_h) de los mismos deberían ser ≥ 5 MPa^{1/2} y ≥ 10 MPa^{1/2}, respectivamente. De nuevo es preferible que el segundo disolvente sea alcohólico y normalmente debería comprender más de un 60%, en peso con respecto a dicho disolvente, de uno o más alcoholes con cualquier resto del disolvente que comprende uno o más codisolventes.

Los disolventes alcohólicos adecuados incluyen metanol, etanol, n-propanol, 2-propanol, n-butanol, isobutanol y terc-butanol, hexanol, alcohol bencílico, ciclohexanol, etilenglicol, éteres etilenglicol mono-(C₁-C₄)-alquílicos, dietilenglicol, éteres dietilenglicol mono-(C₁-C₄)-alquílicos, propilenglicol, éteres propilenglicol mono-(C₁-C₄)-alquílicos, dipropilenglicol, y éteres dipropilenglicol mono-(C₁-C₄)-alquílicos. En cuanto a los disolventes de éter glicol monoalquílicos, algunos ejemplos específicos que se pueden mencionar son éter etilenglicol monometílico, éter dietilenglicol monometílico, éter etilenglicol monobutílico, éter dietileno monobutílico, éter propilenglicol fenílico, éter dipropilenglicol propilenglicol N-propílico, éter propilenglicol monopropílico, éter propilenglicol monobutílico y éter dipropilenglicol monobutílico.

En una realización preferente, el segundo disolvente alcohólico comprende, en peso con respecto a dicho disolvente: de un 70 a un 100% en peso de uno o más C₁ a C₄ alcanoles; de un 0 a un 30% en peso de codisolvente orgánico; y de un 0 a un 20% en peso de agua. Los C₁ a C₄ alcanoles se seleccionan entre metanol, etanol, n-propanol, 2-propanol y 2-butanol, n-butanol, isobutanol y terc-butanol, y combinaciones de los mismos.

Los codisolventes que se pueden utilizar además de los alcoholes incluyen: disolventes de éter tales como éter dietilenglicol di-(C₁-C₄)-alquílico, éter dipropilenglicol di-(C₁-C₄)-alquílico, éter dietílico, éter dipropílico, éter metil ciclopropílico, tetrahydrofurano, dioxano y anisól; disolventes de cetona tales como metil etil cetona, dietil cetona, isobutil metil cetona, ciclohexanona, isoforona y acetofenonas; disolventes de éster tales como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de propilo, butirato de metilo, butirato de etilo, acetato de 2-metoxietilo, acetato de éter propilenglicol monometílico, acetato de éter dipropilenglicol butílico, acetato de éter dietilenglicol monobutílico, caprolactona, ftalato de dioctilo, lactato de metilo y lactato de etilo; disolventes halogenados tales como cloroformo y dicloroetano; diglyme y triglyme; disolventes de amida tales como dimetilformamida, dimetilacetamida, pirrolidona, N-metilpirrolidona y caprolactama; sulfóxido de dimetilo; sulfolano; tetrametilurea; carbonato de etileno; carbonato de propileno; carbonato de dimetilo; carbonato de etilo; nitrometano; acetonitrilo; y nitrobenzeno.

Las cantidades combinadas del monómero iónico híbrido y el comonómero no iónico híbrido, junto con cualquier cantidad del segundo disolvente (alcohólico) se controlan en cada caso para obtener el contenido de sólidos deseado (concentración de monómero) en la mezcla de polimerización. Es habitual un contenido de sólidos de un 5 a un 80% en peso, siendo preferible de un 20 a un 60% en peso. Si el contenido de sólidos es inferior a 5% en peso, la concentración de monómero frecuentemente es tan baja que la polimerización no se puede completar. Por el contrario, con un contenido de sólidos superior a un 80% en peso, la mezcla de polimerización puede tener una viscosidad excesivamente alta, lo que hace que la agitación sea más difícil y, en consecuencia, reduce el grado de polimerización.

En una realización de la etapa b), la cantidad molar de monómero iónico híbrido que se combina, y que por lo tanto se ha de polimerizar, está dentro del intervalo de un 2 a un 80% en moles, preferiblemente de un 5 a un 60% en moles y más preferiblemente de un 10 a un 50% en moles, basado en el número total de moles de monómero iónico híbrido y de dicho al menos un comonómero.

Etapa c)

Esta etapa del proceso, que se puede llevar a cabo de forma secuencial o simultánea con la etapa b) de la presente invención, incluye copolimerizar el monómero iónico híbrido y el al menos un comonómero, formando así un copolímero disuelto o dispersado; al seguir la metodología preferente de la presente invención, la etapa de copolimerización producirá un copolímero que está disuelto o dispersado dentro de la mezcla de disolventes formada mediante la combinación del primer y el segundo disolventes.

Los copolímeros de la presente invención se pueden sintetizar mediante polimerización por radicales libres, polimerización térmica, polimerización catiónica, polimerización aniónica y combinaciones de las mismas. Preferiblemente, los copolímeros se sintetizan utilizando polimerización por radicales libres.

Como es sabido en la técnica, la polimerización por radicales libres requiere el uso de una fuente de radicales libres

(es decir, un iniciador) para iniciar la polimerización. Dicha fuente de radicales de iniciación puede ser proporcionada mediante cualquier medio adecuado, tal como la escisión homolítica inducida térmicamente de uno o más compuestos adecuados, sistemas de iniciación redox, sistemas de iniciación fotoquímicos o por medio de radiación de alta energía tal como haz de electrones, radiación X o gamma.

- 5 Cuando se emplean, los iniciadores térmicos se deben elegir generalmente de modo que tengan una vida media apropiada a la temperatura de polimerización. Estos iniciadores pueden incluir uno o más de los siguientes compuestos: 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN), 2,2'-azobis(2-cianobutano), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) (AMBN), dimetil-2,2'-azobis(isobutirato), ácido 4,4'-azobis(4-cianovalérico), 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo), 2-(t-butilazo)-2-cianopropano, 2,2'-azobis[2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxietil]propionamida], 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxietil)propionamida], diclorhidrato de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenoisobutiramida), diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenoisobutiramida), 2,2'-azobis[2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxietil]propionamida], 2,2'-azobis[2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-etil]propionamida], 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxietil)propionamida], 2,2'-azobis(isobutiramida) dihidrato, 2,2'-azobis(2,2,4-trimetilpentano), y 2,2'-azobis(2-metilpropano). Alternativa o adicionalmente, los iniciadores térmicos pueden incluir: peróxido de hidrógeno; peróxidos inorgánicos tales como persulfato o percarbonatos de potasio, sodio o amonio; peróxidos orgánicos, tales como peróxidos de acilo y, por lo tanto, que incluyen peróxido de benzoílo; hidroperóxidos de alquilo tales como hidroperóxido de t-butilo; peróxidos de dialquilo tales como peróxido de di-t-butilo; y peroxiésteres tales como perbenzoato de t-butilo y similares. En http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Aldrich/General_Information/thermal_initiators.Par.0001.File.tmp/thermal_initiators.pdf se pueden encontrar iniciadores térmicos ejemplares.

Los sistemas iniciadores fotoquímicos se eligen normalmente de modo que tengan un rendimiento cuántico apropiado para la producción de radicales bajo las condiciones de la polimerización. Algunos ejemplos incluyen derivados de benzoína, benzofenona, óxidos de acilfosfina y sistemas foto-redox.

- 25 Los sistemas iniciadores redox generalmente se eligen de modo que tengan una tasa adecuada de producción de radicales en las condiciones de la polimerización. Estos sistemas iniciadores pueden incluir, pero no se limitan a, combinaciones de los oxidantes peroxodisulfato de potasio, peróxido de hidrógeno o hidroperóxido de t-butilo con los reductores de hierro (II) tiosulfito, titanio (III) tiosulfito, tiosulfito de sodio, tiosulfito de potasio, bisulfito de sodio o bisulfito de potasio.

- 30 El documento de Moad y Solomon "*The Chemistry of Free Radical Polymerisation*", Pergamon, Londres, 1995, pp. 53-95, se podría mencionar como documento que describe otros sistemas iniciadores adecuados. También está previsto que se puedan utilizar mezclas de iniciadores de radicales libres y, en particular, la combinación de compuestos peroxi con sistemas redox adecuados, como Fe.EDTA, piro-sulfito o bisulfito de Na o K, y ácido isoascórbico.

- 35 La cantidad de iniciador de radicales libres que ha de ser añadida a la mezcla de monómeros estará generalmente dentro del intervalo de un 0,1 a un 5,0% en moles, y preferiblemente de un 0,2 a un 2,5% en moles, basado en el número total de moles de monómero. Siguiendo una práctica estándar en la técnica, opcionalmente se puede añadir una cantidad suplementaria de iniciador al final del proceso de polimerización para ayudar en la conversión de cualquier monómero residual.

- 40 Aunque es preferible no hacerlo, se puede agregar un agente de transferencia de cadena a la mezcla de monómeros para controlar el peso molecular del copolímero formado. Los agentes de transferencia de cadena adecuados incluyen, pero no se limitan a: hidrocarburos halogenados tales como tetrabromuro de carbono y bromotriclorometano; mercaptanos tales como n-dodecilmercaptano, n-octilmercaptano, t-dodecilmercaptano; mercaptoetanol; tioglicolato de isoocilo; y ácidos C₂-C₈ mercapto-carboxílicos y ésteres de los mismos, tales como ácido 3-mercaptopropiónico y ácido 2-mercaptopropiónico.

- 45 La polimerización se puede llevar a cabo a presión atmosférica, presión elevada o presión reducida, tal como es sabido en la técnica. Además, aunque la temperatura de polimerización no está particularmente limitada y se puede ajustar dependiendo de la vida media del iniciador o de los iniciadores de polimerización utilizados, preferiblemente debería ser de 0 °C o de 30 °C a 200 °C, más preferiblemente de 40 °C a 150 °C. Está previsto que la alimentación del monómero iónico híbrido y/o la alimentación del comonómero se puedan calentar a una temperatura que puede llegar a la temperatura de polimerización antes de introducirlas en el segundo disolvente alcohólico. Independientemente, el propio segundo disolvente (alcohólico) se puede calentar hasta una temperatura que puede llegar a la temperatura de polimerización antes de la incorporación de las alimentaciones en el mismo, y después su temperatura se aumenta y/o mantiene a la temperatura de polimerización durante la incorporación.

- 55 De modo similar, aunque el tiempo de polimerización no está particularmente limitado, es preferible continuar la polimerización hasta alcanzar un nivel de conversión de monómeros de más de un 90% en peso, preferiblemente más de un 95% en peso. Como tal, el tiempo de polimerización será generalmente de 0,5 horas a 48 horas, más usualmente de 1 hora a 24 horas y preferiblemente de 3 horas a 6 horas.

Además, aunque la atmósfera no está particularmente limitada, la polimerización se puede llevar a cabo en aire o,

alternativamente, se puede llevar a cabo bajo una corriente de gas inerte, tal como una corriente de nitrógeno, que elimina el oxígeno.

El producto de la etapa c) de la presente invención puede contener opcionalmente aditivos convencionales, aditivos que se pueden introducir en cualquier etapa del proceso de producción o se pueden agregar posteriormente. Por ejemplo, está previsto que se puedan introducir aditivos dentro del primer y/o del segundo disolventes alcohólicos. Dichos aditivos convencionales incluyen pigmentos, colorantes, emulsionantes, tensioactivos, espesantes, estabilizadores térmicos, agentes niveladores, agentes anticráter, materiales de carga, inhibidores de sedimentación, absorbentes de UV, antioxidantes, ceras, agentes (anti)deslizantes, agentes humectantes, agentes antiespumantes y/o desespumantes, fungicidas, bactericidas y otros biocidas, coloides protectores y similares. Y estos aditivos se pueden introducir individualmente o en una o más mezclas previas adecuadas.

La composición de revestimiento resistente a las incrustaciones de la presente invención puede comprender al menos un biocida. Este biocida se puede mezclar con los copolímeros utilizando técnicas de mezcla de pintura convencionales. Cuando el biocida es un pigmento, éste puede ser todo el pigmento de la pintura o parte del mismo. La composición de revestimiento puede tener una concentración en volumen de pigmento de, por ejemplo, un 30 a un 60%.

El biocida puede consistir en uno o más biocidas inorgánicos, organometálicos, metal-orgánicos u orgánicos 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, bronce de cobre, carbonato de cobre, cloruro de cobre, aleaciones de cobre-níquel, y sales de plata tales como cloruro o nitrato de plata; los biocidas organometálicos y metal-orgánicos incluyen piritona de zinc (la sal de zinc de 2-piridinotiol-1-óxido), piritona de cobre, bis (N-ciclohexil-diazonio dioxo) cobre, etileno-bis(ditiocarbamato) de zinc (es decir, zineb), dimetil ditiocarbamato de zinc (ziram) y etileno-bis(ditiocarbamato) de manganeso en complejo con sal de zinc (es decir, mancozeb); y los biocidas orgánicos incluyen formaldehído, monoclóridato de dodecilguanidina, tiabendazol, N-trihalometil tiofalamidas, trihalometil tiosulfamidas, N-aril maleimidias tales 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-ciclopilamino-s-triazina, 4-óxido de 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-tetracloroisofталonitrilo, toliifluanida, diclofluanida, diyodometil-p-tosilsulfona, capsaicina, N-ciclopropil-N'-(1,1-dimetiletil)-6-(metiltio)-1,3,5-triazina-2,4-diamina, carbamato de 3-yodo-2-propinilbutilo, medetomidina, 1,4-ditiazantraquinona-2,3-dicarbonitrilo (ditianona), boranos tales como trifenilborano de piridina, un derivado de 2-trihalogenometil-3-halógeno-4-ciano pirrol sustituido en la posición 5 y opcionalmente en la posición 1, tal como 2-(p-clorofenil)-3-ciano-4-bromo-5-trifluorometil pirrol (tralopyril), y una furanona, tal como 3-butil-5-(dibromometilideno)-2(5H)-furanona, y mezclas de los mismos, lactonas macrocíclicas tales como avermectinas, por ejemplo avermectina B1, ivermectina, doramectina, abamectina, amamectina y selamectina, y sales de amonio cuaternarias tales como cloruro de didecildimetilamonio y un cloruro de alquildimetilbencilamonio.

Un biocida inorgánico es un biocida cuya estructura química comprende un átomo de metal y que está libre 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 metal-orgánico es un biocida cuya estructura química comprende un átomo de metal, un átomo de carbono y que está libre de enlaces metal-carbono; y un biocida orgánico es un biocida cuya estructura química comprende un átomo de carbono y que está libre de átomos de metal.

Además, el biocida puede estar opcionalmente total o parcialmente encapsulado, adsorbido o soportado o unido. Algunos biocidas son difíciles o peligrosos de manejar y se utilizan ventajosamente en forma encapsulada o absorbida o soportada o unida. Adicionalmente, la encapsulación, la absorción o el soporte o la unión del biocida pueden proporcionar un mecanismo secundario para controlar la tasa de lixiviación del biocida del sistema de revestimiento con el fin de lograr una liberación todavía más gradual y un efecto de larga duración.

El método de encapsulación, adsorción o soporte o unión del biocida no es particularmente restrictivo para la presente invención. Los ejemplos de métodos con los que se puede preparar un biocida encapsulado para utilizarlo en la presente invención incluyen cápsulas o microcápsulas de amino-formaldehído o resina fenólica de acetato de polivinilo hidrolizado de pared simple y doble, tal como se describen en el documento EP1791424.

Los ejemplos de métodos con los que se puede preparar un biocida adsorbido o soportado o unido incluyen el uso de complejos anfitrión-huésped tales como clatratos como se describen en el documento EP0709358, resinas fenólicas tal como se describen en el documento EP0880892, adsorbentes a base de carbono tales como los descritos en el documento EP1142477, o soportes microporosos inorgánicos tales como sílices amorfas, alúminas amorfas, pseudoboehmitas o zeolitas descritas en el documento EP1115282.

Si bien generalmente no es necesario hacerlo, se pueden utilizar tensioactivos - en una cantidad de un 0 a un 15% en peso, preferiblemente de un 0 a un 8% en peso y más preferiblemente de un 0 a un 5% en peso, basado en el peso total del copolímero - para ayudar a dispersar el copolímero resultante en los disolventes alcohólicos, incluso si el copolímero es autodispersable. Los tensioactivos adecuados incluyen tensioactivos aniónicos, catiónicos y/o no iónicos convencionales y mezclas de los mismos. Los tensioactivos preferentes incluyen: alcoholes grasos, ácidos

grasos etoxilados, amidas grasas y/o sales de Na, K y NH₄⁻ de ácidos grasos. Otros tensioactivos aniónicos útiles incluyen grupos alquilo o (alquil)arilo unidos a grupos de ácido sulfónico, grupos semiéster de ácido sulfúrico (unidos a su vez a grupos éter poliglicólico), grupos de ácido fosfónico, análogos de ácido fosfórico y grupos de fosfatos o ácido carboxílico. Los tensioactivos catiónicos útiles incluyen grupos alquilo o (alquil)arilo unidos a grupos de sal de amonio cuaternaria. Los tensioactivos no iónicos incluyen compuestos de polialquilenglicol y copolímeros de los mismos y, preferiblemente, compuestos de óxido de polietileno.

La presente invención no excluye la presencia de reticulación en los copolímeros. Dicho esto, en algunas realizaciones ejemplares, los copolímeros de la presente invención se pueden preparar sustancialmente libres de reticulación, ya que se considera que dichos copolímeros tienen una resistencia mecánica suficiente para que no sea necesaria una reticulación para producir un revestimiento de polímero adecuado para su uso como, por ejemplo, un revestimiento resistente a las incrustaciones. La ausencia de reticulación puede servir para conferir a estos copolímeros una mayor elasticidad, en particular cuando están secos, lo que reduce la probabilidad de agrietamiento durante el montaje y el uso de un revestimiento que los contenga.

Etapa d)

En esta etapa del proceso definido, el disolvente o la mezcla de primer y segundo disolventes en los que está disuelto o dispersado el copolímero formado en la etapa de polimerización, se reemplazan por un tercer disolvente en el que dicho copolímero muestra suficiente solubilidad para formar una solución del copolímero en este tercer disolvente.

La composición química del disolvente adicional o tercer disolvente no está particularmente limitada, pero debería poder disolver el copolímero formado en la etapa c) del método definido. En una realización de la invención en la que el primer y segundo disolventes alcohólicos se retiran de la dispersión del copolímero por destilación, opcionalmente a una presión reducida, el tercer disolvente también debería caracterizarse por un punto de ebullición más alto que los puntos de ebullición tanto del primer como del segundo disolventes alcohólicos.

En general, una mezcla del primer y segundo disolventes se reemplazará al menos parcialmente mediante un procedimiento basado principalmente en operaciones de evaporación o destilación, que opcionalmente se llevan a cabo a presión reducida, y sin extracción líquido-líquido. Sin intención de limitar el procedimiento de reemplazo empleado, algunos procesos ejemplares incluyen: carga- evaporación; evaporación a nivel constante; carga-destilación; y destilación a nivel constante. El más adecuado de estos procedimientos dependerá del equipo que pueda estar asociado con el reactor de polimerización - en particular los bucles de control y las columnas de destilación - y de las características de volatilidad de los disolventes en cuestión. Está previsto que se pueda utilizar una carga por lotes o a velocidad constante del tercer disolvente.+++

El reemplazo del disolvente se lleva a cabo al menos hasta que se forme una solución del copolímero. Normalmente el reemplazo continuará más allá de este punto para considerar la solubilidad mejorada del copolímero en el tercer disolvente a la temperatura de reemplazo. Como es sabido en la técnica, tanto la adición del tercer disolvente como la retirada del primer disolvente y cualquier segundo disolvente se pueden controlar volumétricamente o en peso.

Esta etapa del proceso de la invención se ha llevado a cabo eficazmente con un tercer disolvente que comprende benceno y/o uno o más alquilbencenos líquidos. Los disolventes de alquilbenceno líquido inerte particularmente adecuados son aquellos que tienen de 1 a 4 sustituyentes alquilo en el anillo de benceno y en los que el o cada resto alquilo contiene de 1 a 12 átomos de carbono, por ejemplo de 1 a 6 o de 1 a 4 átomos de carbono. A este respecto se pueden emplear sustituyentes alquilo de cadena lineal, cadena ramificada o cíclicos, y algunos ejemplos representativos de dichos alquilbencenos líquidos inertes incluyen: metilbenceno (tolueno); dimetilbenceno; trimetilbenceno; etilbenceno; dietilbenceno; isopropilbenceno; n-butilbenceno; terc-butilbenceno; 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno (tetralina); n-hexilbenceno; ciclohexilbenceno; y dodecilbenceno.

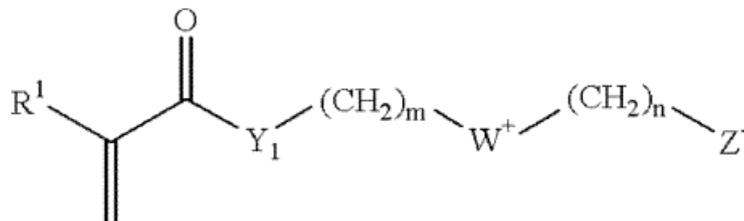
En una realización importante, el tercer disolvente comprende: a) de un 70 a un 100% en peso de benceno y/o uno o más alquilbencenos líquidos en los que el o cada sustituyente alquilo en el anillo de benceno contiene de 1 a 12, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono; y b) de un 0 a un 30% en peso de codisolvente orgánico.

Otros ejemplos de terceros disolventes adecuados para la realización de la etapa d) incluyen: ésteres tales como acetato de butilo o acetato de isoamilo; esterésteres tales como acetato de etoxietilo o acetato de metoxipropilo; cetonas tales como metil isobutil cetona o metil isoamil cetona; hidrocarburos alifáticos tales como trementina; y mezclas de dos o más de estos disolventes. También se considera que el tercer disolvente puede comprender alcoholes que tengan un punto de ebullición más alto que el de los disolventes, o mezclas de disolventes, empleados en las etapas anteriores. A este respecto se pueden mencionar específicamente 1-butanol, alcoholes de éter tales como butoxietanol o metoxipropanol, y éteres glicólicos tales como éter dietilenglicol monometílico.

Realización de ejemplo de la invención

Una realización particularmente preferente del presente método para preparar un copolímero iónico híbrido comprende las etapas consistentes en:

a) i) proporcionar un monómero iónico híbrido tal como se define en la Fórmula Ia;



Fórmula Ia

en donde:

R¹ es hidrógeno o metilo;

5 Y es O;

W es -N⁺R⁸R⁹-, en donde R⁸ y R⁹ se seleccionan independientemente entre hidrógeno y C₁-C₄ alquilo;

m = 2 o 3;

n = 1 a 5; y

Z es SO₃⁻;

10 a) ii) disolver dicho monómero iónico híbrido en un primer disolvente alcohólico a una temperatura dentro del intervalo de 30 °C a 120 °C;

b) mantener dicha solución de monómero iónico híbrido a una temperatura dentro del intervalo de 30 °C a 120 °C e incorporar dicha solución en un segundo disolvente alcohólico, disolvente en el que se incorpora por separado al menos un comonómero, seleccionándose dicho al menos un comonómero entre monómeros etilénicamente insaturados no iónicos;

15 c) proporcionar un iniciador de polimerización por adición de radicales libres y polimerizar el monómero iónico híbrido y dicho al menos un comonómero para formar una dispersión de copolímero en dichos primer y segundo disolventes alcohólicos; y

20 d) destilar dichos primer y segundo disolventes alcohólicos de la dispersión de copolímero y reemplazar dichos primer y segundo disolventes alcohólicos con un tercer disolvente en el que dicho copolímero es soluble, formando así una solución de dicho copolímero,

estando además caracterizado dicho método por que

25 dicho primer disolvente alcohólico es igual o diferente a dicho segundo disolvente alcohólico, comprendiendo cada uno de dichos primer y segundo disolventes alcohólicos, en peso con respecto a dicho disolvente, de un 70 a un 100% en peso de uno o más C₁ a C₄ alcoholes, de un 0 a un 30% en peso de codisolvente orgánico y de un 0 a un 20% en peso de agua; y

dicho tercer disolvente tiene un punto de ebullición más alto que los puntos de ebullición tanto del primer como del segundo disolventes alcohólicos.

30 Las etapas b) y c) se pueden llevar a cabo de forma secuencial o simultánea. El iniciador de polimerización por adición de radicales libres se puede proporcionar dentro de la solución de monómero iónico híbrido, del segundo disolvente alcohólico y/o de la alimentación de comonómero. Al menos una parte del iniciador también se puede proporcionar independiente y directamente a la mezcla de monómeros que ha de ser polimerizada.

35 La presente invención contempla además preparaciones, formulaciones, revestimientos, películas y materiales compuestos que contienen el copolímero iónico híbrido. Si bien dichos materiales pueden ser útiles en diversas aplicaciones industriales y médicas, un uso industrial preferente del copolímero es en aplicaciones marinas y, en particular, en revestimientos de liberación de incrustaciones para estructuras destinadas a ser sumergidas parcial o totalmente en entornos de agua marina o agua dulce. A este respecto, como sustratos adecuados para revestimientos de liberación de incrustaciones se pueden mencionar los cascos y otras superficies de barcos y buques, estructuras marinas en alta mar tales como plataformas petrolíferas, sistemas de conductos de agua de mar, boyas, intercambiadores de calor, torres de refrigeración, equipos de desalinización, membranas de filtración y muelles.

40 Se ha de entender que los revestimientos de liberación de incrustaciones que comprenden el copolímero iónico híbrido se aplicarán generalmente a un sustrato como la capa de acabado o como una capa de unión. La(s) capa(s) anticorrosiva(s) preliminar(es), capa(s) promotora(s) de adhesión intermedia(s) y capas de acabado cuando sean

necesarias, junto con la capa de revestimiento de liberación de incrustaciones se pueden aplicar mediante métodos muy conocidos en la técnica, que incluyen, pero no se limitan a aplicación a brocha, pulverización, inmersión y rodillo.

- 5 El copolímero iónico híbrido, *per se* o en forma de solución, se incluirá en dichas composiciones de revestimiento junto con ingredientes coadyuvantes tales como silicona no reactiva (no curable), poliolefina o aceites biológicos, cargas, pigmentos, (co)disolventes, ceras, tintes, dispersantes, agentes humectantes, tensioactivos, eliminadores de agua y espesantes. Es preferible que el revestimiento de liberación de incrustaciones preparado a partir del copolímero esté libre de biocidas marinos, tal como óxido cuproso.

Ejemplos

- 10 La presente invención se define adicionalmente en los siguientes ejemplos. Estos ejemplos, aunque indican realizaciones preferentes de la invención, se presentan solo a modo de ilustración.

Ejemplo 1: Copolímero iónico híbrido a base de metacrilato de sulfobetaína (SBMA, Ralumer SPE) y metacrilato de n-butilo en la relación molar 9:91

(i) Polimerización

- 15 En un recipiente de reacción de 1.000 ml (el "recipiente") se introdujeron alcoholes metilados (45,0 g). En este recipiente se equipó con un agitador, una tapa de brida, un condensador, dos líneas de alimentación de líquido (tubo peristáltico de 1,6 mm) y un controlador de temperatura y después se calentó a 75 °C bajo agitación.

- 20 En un matraz de fondo redondo de 500 ml (Matraz de Alimentación 1) se pesaron Ralumer SPE (SBMA) (47,6 g) y alcoholes metilados (240,0 g), y el matraz se calentó a 70 °C bajo agitación magnética. El matraz y su contenido se pesaron al inicio de la operación de alimentación y se retiraron de la fuente de calor para pesarlos aproximadamente cada 20 minutos con el fin de controlar la velocidad de alimentación. La línea de alimentación se calentó con una pistola de calor en la medida necesaria para contrarrestar la cristalización en la línea de alimentación.

En un matraz distinto de 500 ml (Matraz de Alimentación 2) se introdujo n-BMA (241,1 g) y se añadió la primera cantidad de iniciador AMBN (9,06 g) y se mezcló bajo agitación.

- 25 El contenido de los dos matraces de alimentación se cargó simultáneamente en el recipiente utilizando bombas peristálticas (Modelo 101U/R, disponible en Watson Marlow Pumps Ltd; ajustes iniciales 45 y 30, respectivamente) a lo largo de un período de 4 horas mientras el recipiente se mantenía a 75 °C con agitación. Los eventuales procesos exotérmicos se controlaron y se aplicó enfriamiento en la medida necesaria. Al final de la alimentación se continuó con la agitación bajo calentamiento durante 1 hora más.

- 30 En un frasco de 60 ml, la cantidad de refuerzo de iniciador AMBN (2,17 g) se disolvió en alcoholes metilados (15,0 g) y la solución resultante se cargó en el reactor. Se continuó con la agitación y la reacción se mantuvo a 75 °C durante otros 60 minutos antes de dejar que se enfriara.

(ii) Procesamiento posterior

- 35 En el recipiente se ajustaron una cabeza de destilación, un condensador, un receptor y una línea de alimentación peristáltica (tubo de 1,6 mm). El receptor se colocó sobre una balanza para controlar la masa destilada. El recipiente se calentó bajo agitación a una temperatura inicial de 80 °C para separar por destilación los alcoholes metilados mientras se añadían lentamente trimetilbencenos (mezcla de mesitileno) (262,0 g) utilizando una bomba peristáltica (ajuste 60). Se continuó con la destilación y el reemplazo de los alcoholes metilados hasta que se retiraron 200 g de destilado. El producto de solución de copolímero resultante consistía en un líquido incoloro ligeramente translúcido.

- 40 El copolímero resultante se caracterizaba por un peso molecular medio numérico (Mn) de 13.000 y un índice de polidispersidad (PDI) de 4,5, medido por Cromatografía de Filtración por Gel (GPC). Además, el copolímero tenía una temperatura de transición vítrea (Tg) de 23 °C, medida por Calorimetría Diferencial de Barrido.

Ejemplo 2: Copolímero iónico híbrido basado en sulfopropilvinilpiridinio betaína (Ralumer SPV) y metacrilato de n-butilo en la relación molar 9:91

- 45 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que el Ralumer SPE (SBMA) se reemplazó por Ralumer SPV (39,3 g). Todas las demás cantidades de componentes fueron idénticas, excepto el metacrilato de n-butilo (249,2 g) y el AMBN (9,26 g y 2,22 g, respectivamente). La solución de copolímero resultante consistía en un líquido beige opaco. El copolímero resultante se caracterizaba por un peso molecular medio numérico (Mn) de 12.000 y un índice de polidispersidad (PDI) de 2,6. La temperatura de transición vítrea (Tg) del copolímero era de 34 °C.

- 50 Ejemplo 3: Copolímero iónico híbrido a base de metacrilato de sulfobetaína (SBMA, Ralumer SPE) y metacrilato de n-butilo en la relación molar 14:86

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 69,1 g de Ralumer SPE (SBMA). Todas las

demás cantidades de componentes fueron idénticas, excepto el metacrilato de n-butilo (220,1 g) y el AMBN (8,8 g y 2,10 g, respectivamente). La solución de copolímero resultante consistía en un líquido blanco opaco. El copolímero resultante se caracterizaba por un peso molecular medio numérico (Mn) de 16.000 y un índice de polidispersidad (PDI) de 6,2. La temperatura de transición vítrea (Tg) del copolímero era de 39 °C.

- 5 Ejemplo 4: Copolímero iónico híbrido a base de metacrilato de sulfobetaina (SBMA, Ralumer SPE) y metacrilato de n-butilo en la relación molar 18,5:81,5

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 89,1 g de Ralumer SPE (SBMA). Todas las demás cantidades de componentes fueron idénticas, excepto el metacrilato de n-butilo (200,4 g) y el AMBN (8,5 g y 2,03 g, respectivamente). La solución de copolímero resultante consistía en un líquido blanco opaco. El copolímero resultante se caracterizaba por un peso molecular medio numérico (Mn) de 11.000 y un índice de polidispersidad (PDI) de 11,4. La temperatura de transición vítrea (Tg) del copolímero era de 48 °C.

- 10

Ejemplo 5: Copolímero iónico híbrido a base de metacrilato de sulfobetaina (SBMA, Ralumer SPE) y metacrilato de n-butilo en la relación molar 28:72

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que se utilizó iniciador AIBN en lugar de AMBN. Las cantidades de los componentes fueron las siguientes: SBMA 63,8 g; BMA 83,7 g; AIBN 1,7 g y 0,8 g (primera cantidad y cantidad de refuerzo, respectivamente); alcoholes metilados 22,5 g en el recipiente, 120,0 g en la alimentación 1; y mesitileno 131,0 g. En la etapa de procesamiento posterior (ii) se retiraron 100 g de destilado. El copolímero resultante se caracterizaba por un peso molecular medio numérico (Mn) de 37.000 y un índice de polidispersidad (PDI) de 9,5. La temperatura de transición vítrea del copolímero era de 34 °C.

- 15

- 20 Las realizaciones arriba descritas se han de considerar en todos los aspectos únicamente como ilustrativas y no restrictivas. Por lo tanto, el alcance de la invención está indicado por las reivindicaciones adjuntas más que por la descripción anterior. Todos los cambios que se encuentren dentro del significado y rango de equivalencia de las reivindicaciones han de estar incluidos dentro de su alcance.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un copolímero iónico híbrido que comprende las etapas consistentes en:

a) proporcionar una solución de al menos un monómero iónico híbrido polimerizable etilénicamente insaturado disuelto en un disolvente;

5 b) combinar dicha solución de monómero iónico híbrido con al menos un comonómero seleccionado entre monómeros etilénicamente insaturados catiónicos, aniónicos y no iónicos;

c) polimerizar el monómero iónico híbrido y dicho al menos un comonómero en presencia de dicho disolvente para formar una solución o dispersión de copolímero; y

10 d) reemplazar al menos parte de dicho disolvente con un disolvente adicional en el cual dicho copolímero muestra suficiente solubilidad para formar una solución de dicho copolímero en este disolvente adicional,

pudiendo llevarse a cabo las etapas b) y c) de forma secuencial o simultánea.

2. Un método según la reivindicación 1 para preparar un copolímero iónico híbrido comprende las etapas consistentes en:

15 a) proporcionar una solución en un primer disolvente de al menos un monómero iónico híbrido, seleccionándose dicho monómero iónico híbrido entre monómeros de la Fórmula A, monómeros de la Fórmula B o mezclas de los mismos;



Fórmula A

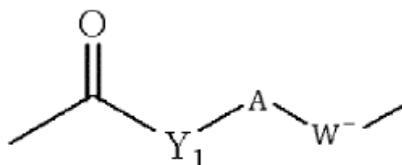
Fórmula B

en donde:

R¹ es hidrógeno o metilo;

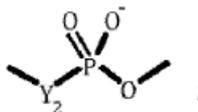
20 L⁺ es un grupo bivalente alifático, alicíclico o aromático que comprende hasta 40 átomos de carbono y un catión seleccionado entre N⁺, P⁺ y S⁺;

L⁻ es un grupo de la fórmula



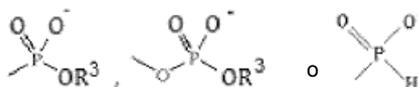
A es un grupo alquilo, alqueniilo, alquinilo, arilo o aralquilo que tiene hasta 16 átomos de carbono,

25 W⁻ es



Y₁ e Y₂ se seleccionan independientemente entre O o NR²;

Z⁻ es CO₂⁻, o SO₃⁻ o



30 Z⁺ es -N⁺R⁴R⁵R⁶, -P⁺R⁴R⁵R⁶ o -S⁺R⁴R⁵, y

R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ se seleccionan independientemente entre hidrógeno, C₆-C₂₀ arilo, C₇-C₂₀ aralquilo y C₁-C₂₀ alquilo;

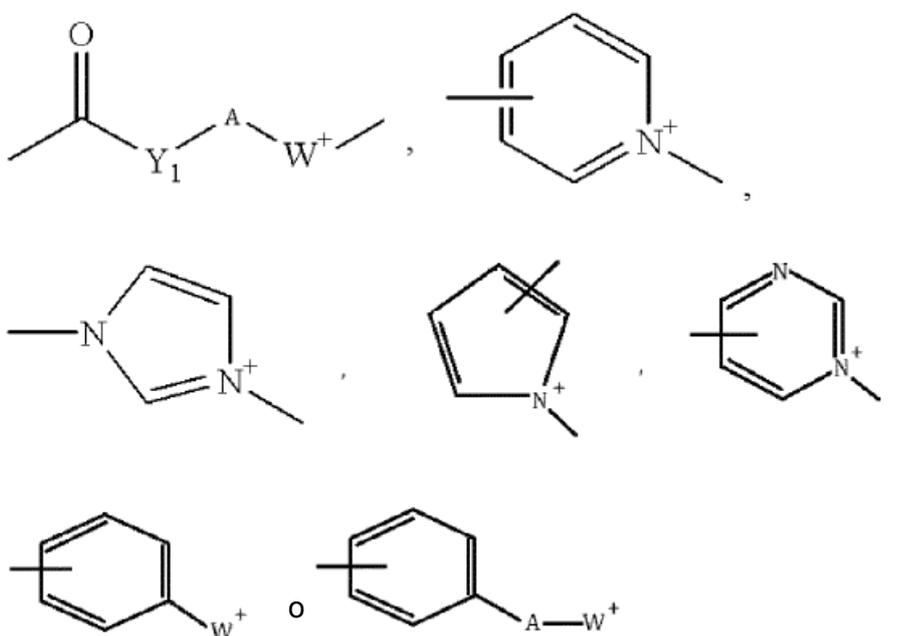
5 b) combinar dicha solución de monómero iónico híbrido con al menos un comonómero y opcionalmente una cantidad de un segundo disolvente, seleccionándose dicho al menos un comonómero entre monómeros etilénicamente insaturados catiónicos, aniónicos y no iónicos;

c) polimerizar el monómero iónico híbrido y dicho al menos un comonómero para formar una dispersión de copolímero en dichos primer y segundo disolventes; y

d) reemplazar al menos parte de dichos primer y segundo disolventes con un tercer disolvente en el que dicho copolímero es soluble, formando de este modo una solución de dicho copolímero,

10 pudiendo llevarse a cabo las etapas b) y c) de forma secuencial o simultánea.

3. El método según la reivindicación 2, en el que en la fórmula A, L⁺ es un grupo de la fórmula



en la que:

A es un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo o aralquilo que tiene hasta 16 átomos de carbono, y

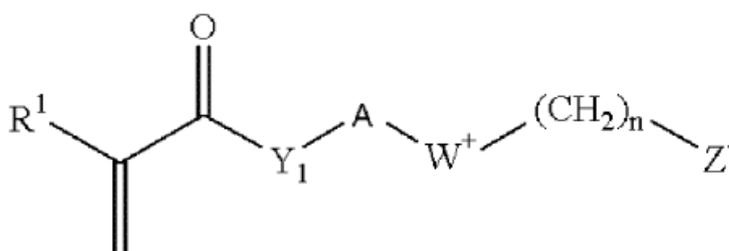
15 W⁺ es -S⁺R⁷⁻, -N⁺R⁸R⁹⁻, o -P⁺R⁸R⁹⁻,

en donde:

R⁷, R⁸ y R⁹ se seleccionan independientemente entre hidrógeno, C₁-C₂₀ alquilo, C₆-C₂₀ arilo y C₇-C₂₀ aralquilo, y preferiblemente se seleccionan independientemente entre C₁-C₆ alquilo.

20 4. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 para preparar un copolímero iónico híbrido que comprende las etapas consistentes en:

a) proporcionar una solución en un primer disolvente alcohólico de monómero iónico híbrido tal como se define en la Fórmula I:



Fórmula 1

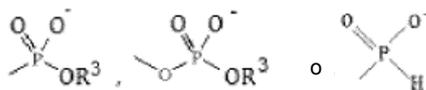
en donde:

R¹ es hidrógeno o metilo;

Y₁ se selecciona entre O y NR²;

A es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 16, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono;

5 Z⁻ es CO₂⁻, o SO₃⁻ o



W⁺ es -S⁺R⁷-, -N⁺R⁸R⁹-, o -P⁺R⁸R⁹-;

n es un número entero de 1 a 5; y

10 R², R³, R⁷, R⁸ y R⁹ se seleccionan independientemente entre hidrógeno y C₁-C₂₀ alquilo, C₆-C₂₀ arilo y C₇-C₂₀ aralquilo, y preferiblemente se seleccionan independientemente entre C₁-C₆ alquilo;

b) incorporar dicha solución de monómero iónico híbrido en un segundo disolvente alcohólico, disolvente en el que se incorpora por separado al menos un comonómero, seleccionándose dicho al menos un comonómero entre monómeros etilénicamente insaturados catiónicos, aniónicos y no iónicos;

15 c) polimerizar el monómero iónico híbrido y dicho al menos un comonómero para formar una dispersión de copolímero en dichos primer y segundo disolventes alcohólicos; y

d) reemplazar al menos una parte de dichos primer y segundo disolventes alcohólicos con un tercer disolvente en el que dicho copolímero es soluble, formando de este modo una solución de dicho copolímero,

pudiendo llevarse a cabo las etapas b) y c) de forma secuencial o simultánea.

5. El método según la reivindicación 4, en el que

20 Y₁ es O;

W⁺ es -N⁺R⁸R⁹-; y

Z⁻ es SO₃⁻.

25 6. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho comonómero etilénicamente insaturado comprende al menos un 50% en moles, basado en el número total de moles de comonómero, de monómero no iónico híbrido seleccionado entre: (met)acrilonitrilo; ésteres de (met)acrilato de alquilo; ácidos (met)acrílicos; ésteres vinílicos; y monómeros vinílicos;

preferiblemente, en el que el comonómero etilénicamente insaturado comprende al menos un 50% en moles, basado en el número total de moles de comonómero, de monómeros no iónicos híbridos seleccionados entre ésteres alquílicos C₁ a C₁₄, preferiblemente C₂ a C₁₂, de ácido (met)acrílico.

30 7. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la cantidad molar de monómero iónico híbrido que ha de ser polimerizado está dentro del intervalo de un 2 a un 80% en moles, preferiblemente de un 5 a un 60% en moles y más preferiblemente de un 10 a un 50% en moles, basado en el número total de moles de monómero iónico híbrido y de dicho al menos un comonómero.

35 8. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicha etapa de polimerización c) se lleva a cabo a una temperatura de 30 °C a 200 °C durante un período de 1 a 24 horas, y preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura de 40 °C a 150 °C durante un período de 3 a 6 horas.

40 9. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicha etapa c) es una polimerización por adición de radicales libres iniciada por iniciador de radicales libres, incluyéndose dicho iniciador de radicales libres inicialmente en uno o más de dicha solución de monómero iónico híbrido, dicho segundo disolvente y dicha alimentación de comonómero.

10. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9, en el que dicho primer disolvente y/o dicho segundo disolvente comprenden independientemente, en peso con respecto a cada uno de dichos disolventes:

de un 70 a un 100% en peso de uno o más C₁ a C₄ alcoholes;

de un 0 a un 30% en peso de codisolvente orgánico; y

de un 0 a un 20% en peso de agua.

11. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 10, en el que el tercer disolvente tiene un punto de ebullición más alto que los puntos de ebullición tanto del primer como del segundo disolventes, y en el que, en la etapa d) el primer y el segundo disolventes se retiran por destilación de la dispersión de copolímero.

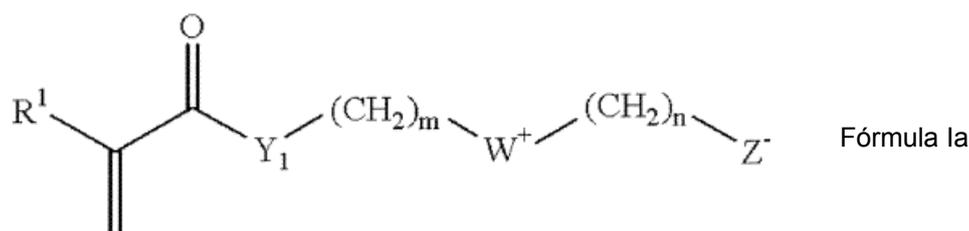
- 5 12. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 11, en el que dicho tercer disolvente comprende, en peso con respecto a dicho disolvente:

de un 70 a un 100% en peso de benceno y/o uno o más alquilbencenos líquidos en los que el o cada sustituyente alquilo en el anillo de benceno contiene de 1 a 12, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono; y

de un 0 a un 30% en peso de codisolvente orgánico.

- 10 13. El método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2 para preparar un copolímero iónico híbrido, comprendiendo dicho método las etapas consistentes en:

a) i) proporcionar un monómero iónico híbrido tal como se define en la Fórmula Ia;



en donde:

- 15 R¹ es hidrógeno o metilo;

Y es O;

W⁺ es -N⁺R⁸R⁹-, en donde R⁸ y R⁹ se seleccionan independientemente entre hidrógeno y C₁-C₄ alquilo;

m = 2 o 3;

n = es un número entero de 1 a 5; y

- 20 Z es SO₃⁻;

a) ii) disolver dicho monómero iónico híbrido en un primer disolvente alcohólico a una temperatura dentro del intervalo de 30 °C a 120 °C;

- 25 b) mantener dicha solución de monómero iónico híbrido a una temperatura dentro del intervalo de 30 °C a 120 °C e incorporar dicha solución en un segundo disolvente alcohólico, disolvente en el que se incorpora por separado al menos un comonómero, seleccionándose dicho al menos un comonómero entre monómeros etilénicamente insaturados no iónicos;

c) polimerizar el monómero iónico híbrido y dicho al menos un comonómero para formar una dispersión de copolímero en dichos primer y segundo disolventes alcohólicos; y

- 30 d) destilar dichos primer y segundo disolventes alcohólicos de la dispersión de copolímero y reemplazar dichos primer y segundo disolventes alcohólicos con un tercer disolvente en el que dicho copolímero es soluble, formando así una solución de dicho copolímero,

estando además caracterizado dicho método por que

- 35 dicho primer disolvente alcohólico es igual o diferente a dicho segundo disolvente alcohólico, y dichos primer y segundo disolventes alcohólicos comprenden, en peso con respecto a cada uno de dichos disolventes, de un 70 a un 100% en peso de uno o más C₁ a C₄ alcoholes, de un 0 a un 30% en peso de codisolvente orgánico y de un 0 a un 20% en peso de agua; y

dicho tercer disolvente tiene un punto de ebullición más alto que los puntos de ebullición tanto del primer como del segundo disolventes alcohólicos.

- 40 14. Una composición de revestimiento resistente a las incrustaciones, que comprende un copolímero iónico híbrido preparado de acuerdo con el método tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.