(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 728 127**

(51) Int. Cl.:

***C09D 5/00*** (2006.01)
***C09D 5/16*** (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.10.2015 PCT/EP2015/074691**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **06.05.2016 WO16066566**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2015 E 15784714 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019 EP 3212719**

(54) Título: **Composición de revestimiento para el control de incrustaciones que comprende un polímero que contiene grupos éster de sililo y un polímero que comprende grupos sulfonato de amonio/fosfonio cuaternarios**

(30) Prioridad:

**28.10.2014 EP 14190685**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
**22.10.2019**

(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 2 728 127 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Composición de revestimiento para el control de incrustaciones que comprende un polímero que contiene grupos éster de sililo y un polímero que comprende grupos sulfonato de amonio/fosfonio cuaternarios

Esta invención se refiere a una composición de revestimiento de control de incrustaciones, especialmente para aplicaciones marinas, un método de protección de una estructura fabricada por el hombre sumergida en agua y un sustrato o estructura revestida con la composición de revestimiento de control de incrustaciones.

**Antecedentes y compendio de la invención**

Las estructuras hechas por el hombre, tales como cascos de embarcaciones, boyas, plataformas de perforación, torres de producción de petróleo, y las tuberías que están sumergidas en agua son propensas a la contaminación por organismos acuáticos tales como algas verde y marrón, baritas, mejillones y similares. Tales estructuras son comúnmente metálicas, pero también pueden comprender otros materiales estructurales tales como hormigón. Este encrustamiento es una molestia en cascos de embarcaciones, debido a que aumenta la resistencia a la fricción durante el movimiento a través del agua, siendo la consecuencia velocidades reducidas y costes incrementados de combustible. Es una molestia en las estructuras estáticas, tales como las patas de las plataformas de perforación y los equipos de producción de petróleo, en primer lugar, debido a la resistencia de las capas gruesas de incrustaciones a las olas y a las corrientes. Puede generar esfuerzos impredecibles y potencialmente peligrosos en la estructura, y en segundo lugar debido a que el encrustamiento hace difícil inspeccionar la estructura de defectos tales como agrietamiento por tensión y corrosión. Es una molestia en tuberías tales como entradas y salidas de agua de enfriamiento, debido a que el área de sección transversal efectiva se reduce por el encrustamiento, con la consecuencia de que se reducen las velocidades de flujo.

Se conoce el uso de pintura de control de incrustaciones, por ejemplo, como revestimiento superior en cascos de barcos, para inhibir la sedimentación y crecimiento de organismos marinos tales como barros y algas, generalmente mediante la liberación de un biocida para los organismos marinos.

Tradicionalmente, las pinturas de control de incrustaciones han comprendido un ligante relativamente inerte con un pigmento biocida que se lixivia de la pintura. Entre los aglutinantes que se han utilizado se encuentran las resinas de vinilo y colofonia. Las resinas de vinilo son insolubles en agua de mar y las pinturas basadas en ellas utilizan una alta concentración de pigmento para tener contacto entre las partículas de pigmento para asegurar la lixiviación. La colofonia es una resina frágil dura que es muy levemente soluble en agua de mar. El pigmento biocida se lixivia muy gradualmente de la matriz de aglutinante de colofonia en uso, dejando una matriz esquelética de colofonia, que se retira de la superficie del casco para permitir la lixiviación del pigmento biocida de la profundidad en la película de pintura.

Muchas pinturas de control de incrustaciones exitosas en años recientes han sido pinturas de "polímero de auto-pulido" basadas en un aglutinante polimérico al cual se unen químicamente las porciones de triorganoestaño biocidas y a partir de las cuales las porciones biocidas se hidrolizan gradualmente por agua de mar. En tales sistemas aglutinantes, los grupos laterales de una unidad de polímero lineal se separan en una primera etapa por reacción con agua de mar, como resultado, la estructura de polímero permanece soluble en agua o dispersable en agua. En una segunda etapa, la estructura dispersable en agua o dispersable en agua en la superficie de la capa de pintura en el barco se lava o se erosiona. Tales sistemas de pintura se describen, por ejemplo, en GB-A-1 457 590. A medida que el uso de tri-organoestaño ha sido restringido por la legislación y resultó prohibido en buena parte del mundo, existe la necesidad de sustancias de control de incrustaciones alternativas que se puedan usar en composiciones de control de incrustaciones.

Un polímero que comprende grupos amonio cuaternario/fosfonio terminado con un ácido es un ejemplo de un polímero aglutinante que comprende grupos funcionales bloqueados de los cuales los grupos de bloqueo pueden ser hidrolizados, disociados o intercambiados con especies de agua de mar, como resultado la estructura de polímero permanece siendo soluble o dispersable en agua de mar, de los cuales dichos grupos de bloqueo son de baja toxicidad, Preferentemente no-biocidas. El documento WO2004/018533 describe una composición de revestimiento de control de incrustaciones que comprende un polímero que contiene grupos amonio cuaternarios terminados con una base conjugada de un ácido carboxílico (es decir, los grupos de amonio cuaternario se rematan con un anión de monoéster carbonato).

Se conocen también polímeros que contienen grupos éster de sililo en sistemas de pintura de control de incrustaciones de auto-pulido y se describen en WO 00/77102 A1, US 4,593,055, US 5,436,284 y WO2005005516.

Ninguno de estos documentos divulga la preparación de una composición de revestimiento de control de incrustaciones que comprenda un polímero que comprende grupos éster de sililo y un polímero que comprende un polímero de amonio/fosfonio cuaternario terminado con ácido sulfónico.

La composición de revestimiento de la presente invención necesita, tanto un polímero de amonio/fosfonio cuaternario bloqueado con ácido sulfónico, como un polímero que comprende grupos éster de sililo. Sorprendentemente, los inventores han descubierto que los revestimientos que comprenden una mezcla de estos polímeros tienen un

rendimiento de control de encrustamiento superior comparado con los revestimientos que comprenden solo uno de estos tipos de polímeros.

Adicionalmente, los inventores descubrieron que el revestimiento de control de incrustaciones de la presente invención permanece estable, y tiene alta integridad, es decir, casi sin agrietamientos y con buena adhesión, particularmente cuando se aplican en aquellas partes de un casco donde el revestimiento se humedece y seca alternativamente, por ejemplo, en la línea de agua. Adicionalmente, la composición de revestimiento de la presente invención muestra un tiempo de secado suficientemente breve.

Más en particular, la composición de revestimiento de la invención tiene un balance mejorado entre el secado rápido después de la aplicación y la estabilidad durante el almacenamiento.

La presente invención se refiere a una composición de revestimiento de control de incrustaciones que comprende un ingrediente que tiene propiedades biocidas para organismos acuáticos y

(a1) un polímero que comprende grupos de amonio cuaternario y/o grupos de fosfonio cuaternario unidos a la columna vertebral del polímero, estando neutralizados dichos grupos de amonio cuaternario y/o grupos fosfonio cuaternario por una base conjugada de un ácido sulfónico que tiene un alifático, grupo hidrocarbilo aromático o alcarilo, y

(a2) un polímero que comprende grupos éster de sililo.

La composición de revestimiento de control de incrustaciones de la presente invención se puede formular de manera que tenga un VOC de menos de 400 g/l y una viscosidad de alto cizallamiento de menos de 20 poise a 25° C

El nivel de VOC de una composición se puede medir de acuerdo con el método de referencia EPA 24 junto con el estándar ASTM D 3960-02 o se calcula de acuerdo con la norma ASTM D 5201-01. Ambos métodos conducen a resultados similares. Cuando se da un valor para la viscosidad de una solución de polímero o composición de revestimiento de acuerdo con la presente invención, se hace referencia a la alta viscosidad de corte medida utilizando un viscosímetro de cono y placa de acuerdo con la norma ASTM D 4287-00.

Típicamente, la base conjugada del ácido sulfónico tiene un alifático, un grupo hidrocarbilo aromático o alcarilo que comprende 6 o más átomos de carbono.

El polímero que comprende grupos éster de sililo (a2) puede tener un peso molecular promedio en peso de menos de 70.000. El polímero que comprende grupos éster de sililo (a2) puede tener un peso molecular promedio en peso mayor de 10.000 y menor de 70.000.

El peso molecular promedio en peso del polímero (a1) y el polímero (a2) se puede medir mediante GPC (cromatografía de permeación en gel) y se calcula como un peso molecular absoluto. Se puede obtener el peso molecular absoluto de GPC mediante el enfoque de triple detección, utilizando dispersión de luz, viscosímetro y detectores de concentración en combinación. El GPC del polímero (a1) se puede realizar convenientemente utilizando hexafluoroisopropanol (HFiP) como disolvente.

La polidispersidad (D), algunas veces también referida como distribución de peso molecular, se define como la relación del peso molecular promedio en peso (Mw) al peso molecular promedio en número (Mn) del polímero (D=Mw/Mn). La polidispersidad se puede determinar también por GPC.

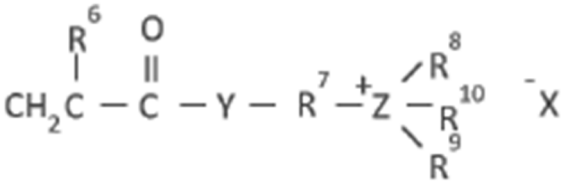
La relación en peso de polímero (a1): polímero (a2) en la composición de revestimiento de control de incrustaciones puede variar de 1:20 a 20:1, Preferentemente de 1:4 a 4:1, Preferentemente de 3:1 a 1:3, y lo más preferentemente de 65:35 a 35:65.

El polímero (a) y/o el polímero (a2) pueden ser polímeros acrílicos (met). Por (met) polímero acrílico se quiere decir un polímero obtenible por polimerización de ácido acrílico, ácido metacrílico, o una sal, éster, amida o derivado de nitrilo de los mismos, opcionalmente con uno o más de otros monómeros polimerizables de vinilo. Un polímero acrílico (met) acrílico es más típicamente un polímero obtenible por 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 de otros monómeros polimerizables de vinilo.

El polímero (a1) puede ser por lo tanto un polímero acrílico (met) que comprende cadenas laterales que tienen en ella grupos de amonio cuaternario y/o grupos fosfonio cuaternario, los grupos de amonio cuaternario y/o los grupos de fosfonio cuaternario son neutralizados por una base conjugada de un ácido sulfónico que tiene un alifático, grupo hidrocarbilo aromático o alcarilo.

El polímero (a2) por lo tanto puede ser un polímero acrílico (met) que comprende cadenas laterales que tienen un grupo éster de sililo de este.

El polímero (a1) se obtiene por polimerización de un monómero de fórmula (I), opcionalmente con uno o más monómeros que comprenden uno o más dobles enlaces olefínicos ("monómeros polimerizables de vinilo")



Fórmula (I):

en donde Y es O o NH,

Z+ es N+ o P+,

R6 es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C1-C4, Preferentemente hidrógeno o un grupo alquilo C1-C2

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

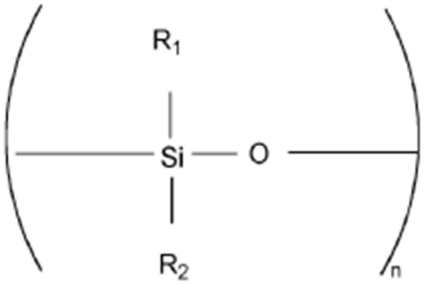
R8 Y R9 independientemente representan un grupo alquilo C1-C6, Preferentemente metilo, o un grupo fenilo opcionalmente sustituido,

R10 Un grupo alquilo C1-C5,

X' es una base conjugada de un ácido sulfónico que comprende un grupo hidrocarbilo alifático, aromático o alcarilo.

El contra-ión (es decir, X') de polímero (a1) puede ser una base conjugada de un ácido sulfónico que comprende de 6 a 50 átomos de carbono.

El polímero que comprende grupos éster de sililo (a2) comprende, preferentemente al menos una cadena lateral que tiene al menos un grupo terminal de fórmula (II):



Fórmula (II)

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

El polímero (a2) puede ser un polímero acrílico (met) que comprende cadenas laterales según la fórmula (II).

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

La composición de revestimiento de control de incrustaciones puede comprender además un material de colofonia y/o un polímero formador de película insoluble en agua, no hidrolizado (a3). El polímero formador de película insoluble en agua, no hidrolizado (a3) puede ser un polímero éster de acrilato o un polímero de éter vinílico.

La composición de revestimiento de control de incrustaciones puede tener un contenido de sólidos de al menos el 55% en peso.

La invención se refiere además a un método de protección de la formación de incrustaciones de una estructura hechas por el hombre sumergida en agua mediante la aplicación de la composición de revestimiento de control de incrustaciones según se define en la presente memoria a la estructura fabricada por el hombre, permitiendo que la composición para revestimiento de control de encrustamiento forme un revestimiento y luego sumergir la estructura hechas por el hombre en agua. Ejemplos de estructuras hechas por el hombre son cascos de embarcaciones, boyas, plataformas de perforación, torres de producción de petróleo y tuberías.

La invención se refiere además a un substrato o estructura recubierta con la composición de revestimiento de control

de incrustaciones como se describe en la presente.

Descripción detallada

Polímero de amonio/fosfonio cuaternario terminado con ácido sulfónico (a1)

La composición de revestimiento de control de incrustaciones comprende un polímero que comprende grupos de amonio cuaternario y/o grupos fosfonio cuaternario unidos a la estructura del polímero, los grupos de amonio cuaternario y/o los grupos de fosfonio cuaternario son neutralizados por una base conjugada de un ácido sulfónico que tiene un grupo hidrocarbilo aromático o alcarilo alifático. Este polímero se puede denominar en la presente como un polímero de amonio/fosfonio cuaternario terminado con ácido sulfónico.

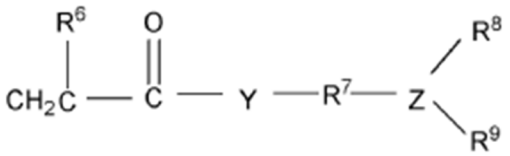
El polímero de amonio/fosfonio cuaternario terminado con ácido sulfónico (a1) tiene Preferentemente un peso molecular promedio en peso de más de 10.000. Por ejemplo, el peso molecular promedio en peso del polímero (a1) puede ser más de 10.000 y menor de 90.000.

Los grupos amonio/grupos fosfonio se localizan típicamente en cadenas laterales ramales de la cadena principal del polímero.

Típicamente, la base conjugada del ácido sulfónico comprende un aromático alifático, o un grupo hidrocarbilo de alcarilo (Preferentemente alifático) y comprende 6 o más átomos de carbono.

Tales polímeros de amonio/fosfonio terminados con ácido sulfónico se pueden obtener mediante el procedimiento siguiente que comprende las etapas de:

1. Cuaternizar un monómero funcional de amina-o fosfina de fórmula (III):




Fórmula (III)

con un carbonato de dialquilo en el que cada grupo alquilo es independientemente un alquilo C1-C5

en donde

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

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

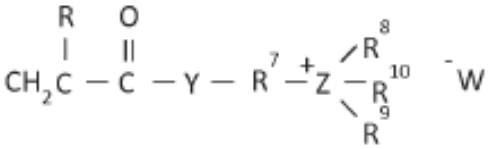
R8 Y R9 independientemente representan un grupo alquilo C1-C6, Preferentemente metilo, o un grupo fenilo opcionalmente sustituido,

2. Reemplazar el contraión del monómero de amonio/fosfonio cuaternizado resultante con un contraión sulfonato derivado de un ácido sulfónico que tiene un grupo hidrocarburo alifático, aromático o alcarilo. Preferentemente, el ácido sulfónico comprende un grupo hidrocarburo alifático que comprende, preferentemente 6 o más átomos de carbono. Este resultado un monómero de amonio cuaternario/fosfonio que se remata con un contraión, en el que el contraión consiste en la base conjugada (residuo aniónico) de un ácido sulfónico, Preferentemente en donde la base conjugada del ácido sulfónico comprende un grupo hidrocarburo alifático que comprende, preferentemente 6 o más átomos de carbono.

3. Polimerizar al menos uno del monómero de amonio/fosfonio cuaternario terminado con ácido sulfónico (s).

La cuaternización del monómero funcional de amina-o fosfina de fórmula (III) [Etapa 1] se puede realizar haciendo reaccionar el monómero de fórmula (III) con un carbonato de dialquilo en el que 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. El más preferido es el carbonato de dimetilo.

La cuaternización del monómero funcional de amina/fosfina de fórmula (III) utilizando el carbonato de dialquilo da como resultado un monómero con funcionalidad de amonio cuaternario/fosfonio de fórmula (IV):



Fórmula (IV)

en donde

Y es O o NH,

Z+ es N+ o P+,

R6 es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C1-C4, Preferentemente hidrógeno o un grupo alquilo C1-C2,

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

R8 Y R9 independientemente representan un grupo alquilo C1-C6, preferentemente metilo, o un grupo fenilo opcionalmente sustituido,

R10 es un grupo alquilo de C1-C5, preferentemente R5 es metilo,

y W es un anión [O-C(O)-R11]-, en donde R11 es un alquilo monovalente (por ejemplo, alquilo de C1-C3). (es decir, W- es un ion carbonato de monoéster)

Las condiciones de reacción pueden ser como se describe en EP-A-291 074 para la cuaternización de una amina terciaria RxRyRzN en la que Rx, Ry y Rz representan residuos de hidrocarburos. Por ejemplo, el monómero con funcionalidad amina de fórmula (III) y el carbonato de dialquilo se puede utilizar en una relación molar de 0,2 a 5. Normalmente, la reacción puede tener lugar en presencia o ausencia de un disolvente, a una temperatura de reacción de 20°C a 200°C

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

El reemplazo del contraión carbonato del monómero de amonio/fosfonio [Etapa 2] se puede realizar utilizando un ácido sulfónico que tiene un alifático, grupo hidrocarburo aromático o alcarilo.

Preferentemente, el grupo hidrocarburo del ácido sulfónico comprende 6 o más átomos de carbono, más preferentemente 8 o más átomos de carbono. El grupo hidrocarburo del ácido sulfónico comprende, preferentemente hasta 50 átomos de carbono, incluso más preferentemente hasta 30 átomos de carbono, y más preferentemente hasta 20 átomos de carbono.

La polimerización del monómero funcional de amonio/fosfonio cuaternario terminado con ácido sulfónico [Etapa 3] se puede llevar a cabo haciendo reaccionar el ácido sulfónico-amonio cuaternario terminado con ácido sulfónico un monómero funcional de fosfonio con uno o más monómeros polimerizables de vinilo (TET un monómero polimerizable de vinilo es un monómero que tiene uno o más dobles enlaces olefínicos).

El polímero (a1), por lo tanto, se puede obtener mediante la polimerización de un ácido sulfónico de amonio cuaternario terminado con ácido sulfónico un monómero funcional de fosfonio (que puede tener una estructura de acuerdo con la Fórmula (I)) con uno o más monómeros polimerizables de vinilo.

Ejemplos de monómeros polimerizables de vinilo que se pueden usar para preparar polímeros (a2) son esencialmente los mismos monómeros polimerizables de vinilo que se pueden usar para preparar polímeros (a1) y incluyen, por ejemplo, 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, vinil-tolueno,metil-estireno, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, butadieno, acrilamida, acrilonitrilo, ácido metacrílico ácido acrílico, metacrilato de isobornilo, ácido maleico y sus mezclas.

Preferentemente, el uno o más monómeros polimerizables de vinilo comprende un éster de (met) ácido acrílico con un alcohol que tiene 4 o más átomos de carbono. Los ejemplos de esteres adecuados de ácido (met)acrílico con un alcohol que tiene 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 n-hexilo, (met)acrilato de iso-

hexilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de (met)acrilato, (met)acrilato de etilhexilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de bornilo, y (met)acrilato de isobornilo. El polímero (a1) se puede obtener por lo tanto polimerizando el monómero funcional de amonio/fosfonio cuaternario bloqueado con ácido sulfónico con al menos butilo (met)acrilato o (met)acrilato de isobornilo. Dichos monómeros son relativamente hidrófobos. Para ajustar la velocidad de pulido del revestimiento mediante la utilización de una mezcla de monómeros de (met)acrilatos hidrófobos y de (met)acrilatos hidrófilos. Ejemplos de comonómeros hidrófilos opcionales son metoxi-etilo (met)acrilato o un mayor derivado de óxido de polietileno, tales como (met)acrilato de etoxi-etilo, (met)acrilato de propoxi-etilo, (met)acrilato de butoxi-etilo, un éter monoalquílico de (met)acrilato de polioxietilenglicol, tal como polioxietileno (n =8) metacrilato de metil-monometil-éter o n-vinil-pirrolidona. Por lo tanto, el polímero se obtiene polimerizando el ácido sulfónico-amonio cuaternario terminado con ácido sulfónico con una mezcla de monómeros de (met) acrilato hidrófobos e hidrófilos.

El polímero de amonio/fosfonio terminado con ácido sulfónico se puede obtener alternativamente por reacción de un polímero que contiene grupos de amonio cuaternario/grupos fosfonio terminados con un anión de monoéster de carbonato, con un ácido sulfónico que tiene un grupo hidrocarburo alifático, aromático o alcarilo. Idealmente, el grupo hidrocarburo comprende 6 o más átomos de carbono.

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

La copolimerización por adición se puede llevar a cabo con cualquiera de los monómeros polimerizables de vinilo indicados anteriormente. Los monómeros polimerizables de vinilo se pueden preparar por reacción de un éster o amida de un alquilo, alcoxialquileno, alcohol o amina carbocíclica o heterocíclica con un ácido carboxílico insaturado, tal como acrilato o metacrilato de metilo, acrilato o metacrilato de butilo, acrilato o metacrilato de isobutilo, y acrilato o metacrilato de isobornilo.

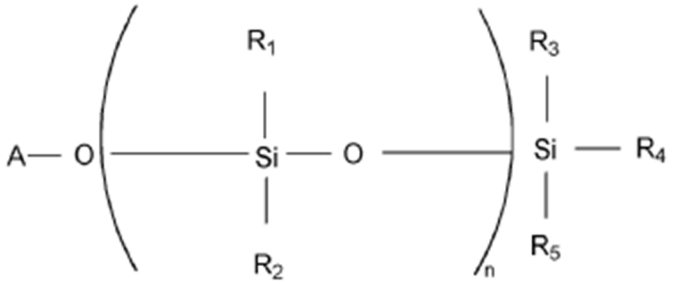
Polímero que comprende grupos éster de sililo (a2)

El polímero que comprende grupos éster de sililo (a2), preferentemente, tiene un peso molecular promedio en peso de más de 10.000. Preferentemente, el peso molecular promedio en peso de polímero (a2) es superior a 20.000, y menor 70.000.

Polímero (a2) que tiene preferentemente una polidispersidad de más de 1. 1; la polidispersidad es Preferentemente menor de 3,0, incluso más preferentemente menor de 2,8.

Preferentemente, más del 10 por ciento en peso, incluso más preferentemente más del 30 por ciento en peso, y muy preferentemente más del 40 por ciento en peso de los monómeros que forman dicho polímero (a2) cuando se polimerizan, proporcionan cadenas laterales con funcionalidad de éster de sililo. Preferentemente, menos del 70 por ciento en peso, incluso más preferentemente menos de 60 por ciento en peso de los monómeros que forman dicho polímero (a2) cuando se polimerizan, proporcionan cadenas laterales con funcionalidad de éster de sililo.

El polímero que comprende grupos éster de sililo (a2) comprende, preferentemente al menos una cadena lateral que lleva al menos un grupo terminal de fórmula (II):




Fórmula (II)

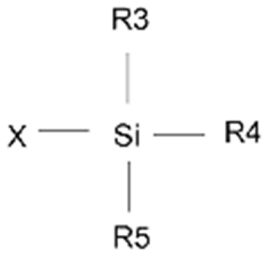
en donde A es un grupo -C(O)- o -S(O)2O- divalente, n es 0 o un número entero de 1 a 50, y R1, R2, R3, R4, y R5 se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en alquilo C1-20 opcionalmente sustituido, alcoxi-C1-20 opcionalmente sustituido, arilo-C1-20 opcionalmente sustituido, y ariloxi-C1-20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

Preferentemente, n=0 y R3, R4 y R5 son iguales o diferentes y representan metilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo o fenilo.

En el presente contexto, el término alquilo C1-20 representa grupos lineales, ramificados, y grupos hidrocarbonados cíclicos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, ciclohexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, terc-adecilo, hexadecilo, octadecilo y e icosilo. El término alcoxi-C1-20 sustituido significa -alquil-C1-20-oxi, tales como metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, n-butoxi, iso-butoxi, sec-butoxi, terc-butoxi, pentoxi, hexoxi, ciclohexoxi, heptoxi, octoxi, oxi, deciloxi, undecoxi, dodecoxi, terbutiloxi, hexadecoxi, octadecoxi, y ocosoxi. El término arilo se debe entender que significa un anillo carbocíclico aromático o sistema de anillo, tales como fenilo, naftilo, bifenilo y xililo. El término “opcionalmente sustituido” se usa para indicar que el grupo en cuestión puede ser sustituido con sustituyentes uno o más veces, preferentemente de 1 a 5 veces. Estos sustituyentes pueden ser, por ejemplo, hidroxi, alquilo, hidroxialquilo, alquil-carboniloxi, carboxi, alcoxicarbonilo, alcoxi, alqueniloxi, oxo, alquilcarbonilo, arilo, amino, alquilamino, carbamoilo, alquilaminocarbonilo, aminoalquilamino-carbonilo, aminoalquilaminocarbonilo, alquilcarbonilamina, ciano, guanidino, carbamido, alcanoiloxi, sulfoniloxi, alquilsulfoniloxi, nitro, sulfanilo, alquiltio y halógeno.

Un polímero que comprende grupos éster de sililo (a2) que se puede obtener polimerizando (i) uno o más monómeros polimerizables de vinilo con (ii) uno o más monómeros que comprenden grupos éster de sililo y uno o más dobles enlaces olefínicos.

Ejemplos de monómeros polimerizables de vinilo que se pueden usar para preparar polímeros (a2) son esencialmente el mismo que los monómeros polimerizables de vinilo (a1) e incluyen, por ejemplo, polímeros de metacrílico tales como ácido metacrílico, ácido acrílico, ésteres de (met) acrilato tales como metacrilato de metilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato terc-butilo, metacrilato n-pentilo, metacrilato isopentilo, metacrilato de neopentilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de iso-hexil, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de fenilo, metacrilato de etilhexilo, metacrilato de octilo, metacrilato de bornilo, e metacrilato de isobornilo, metacrilato de metoxi etilo o un derivado de polietileno superior, tales como metacrilato de etoxi etilo, metacrilato propoxietilo, metacrilato de butoxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, un polioxietilenglicol metacrilato de monoalquil eter, tales como polioxietilenglicol (n=8) methcrilato de monometil eter; ácido maleico y ésteres de ácido maleico tales como dimetil maleato y dietil maleato; ácido fumarico y ésteres de ácido fumárico tales como dimetil fumarato y dietil fumarato; estireno; vinil tolueno; α-metil-estireno; vinil cloruro; vinil acetato; butadieno; acrilamida; acrilonitrilo; N-vinil pirrolidona; y mezclas de los mismos. Ejemplos de monómeros adecuados que comprenden grupos éster de sililo y uno o más enlaces dobles olefínicos incluyen monómeros de acuerdo con la fórmula (V):




Fórmula (V)

En donde R3, R4 y R5 se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en alquilo-C1-20 opcionalmente sustituido, alcoxi-C1-20 opcionalmente sustituido, arilo-C1-20 opcionalmente sustituido y ariloxi-C1-20 opcionalmente sustituido, y X es un grupo (met)acriloiloxi, un grupo maleinoiloxi, un grupo fumariloxi o un grupo itacónico.

Preferentemente, n = 0 y R3, R4 y R5 son iguales o diferentes y representan metilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo o fenilo.

La preparación de los monómeros de Fórmula (V), por ejemplo, de acuerdo con los métodos descritos en EP 0 297 505 o de acuerdo con los métodos descritos en EP 1 273 589 y las referencias citadas en el presente documento. El polímero que comprende grupos éster de sililo puede ser por lo tanto un polímero (met)acrílico que comprende grupos éster de sililo.

Los monómeros que comprenden grupos éster de sililo y uno o más enlaces olefínicos dobles pueden ser uno de los siguientes: (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 n-octildi-n-butilsililo, (met)acrilato de n-octildi-n-butilsililo, (met)acrilato de n-octildi-n-butilsililo, (met)acrilato de diisopropilestearilsililo, (met)acrilato de diciclohexilfenilsililo, (met)acrilato de t-butildifenilsililo y (met)acrilato de laurildifenilsililo. Preferentemente, el polímero comprende grupos éster de sililo (a2) se prepara a partir de al menos uno de los monómeros de (met)acrilato de

triisopropilsililo, (met)acrilato de tributilsililo o (met)acrilato de triisobutilsililo.

En general, la temperatura de reacción en la que el polímero comprende grupos éster de sililo (a2) se prepara con una influencia sobre el peso molecular del polímero. El peso molecular se puede ajustar adicionalmente o alternativamente por la cantidad de iniciador usado y/o mediante la adición de un agente de transferencia de cambio, por ejemplo, un tiol. El tipo de iniciador influye en el grado de polidispersidad. Por ejemplo, la polidispersidad se puede disminuir eligiendo un iniciador azo, por ejemplo, azobis-isobutironitrilo o azobis-metilbutironitrilo. Alternativa o adicionalmente, el disolvente en el que tiene lugar la reacción se puede ajustar para ajustar el peso molecular del polímero y su polidispersidad. La viscosidad del polímero que comprende la solución de grupos éster de sililo y/o la composición de revestimiento se puede ajustar ajustando el peso molecular del polímero y/o ajustando su polidispersidad, y/o ajustando el contenido de sólidos.

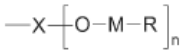
Componentes opcionales:

La composición de revestimiento de control de incrustaciones puede comprender resinas adicionales que son reactivas al agua de mar y/o ligeramente solubles o solubles en agua de mar.

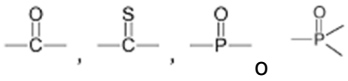
Estas otras resinas (s) pueden formar hasta un 50% en peso del peso total de la composición de revestimiento.

Polímero adicional reactivo al agua de mar

La composición de revestimiento puede comprender opcionalmente otros polímeros reactivos al agua de mar. Un ejemplo es un polímero formador de película ácido-funcional cuyos grupos ácidos se bloquean por grupos capaces de hidrolizar o disociar para dejar un polímero soluble en agua de mar, los grupos de bloqueo se seleccionan de átomos de metal divalentes unidos a un residuo orgánico monovalente, átomos de metal divalentes unidos a un residuo de hidroxilo y grupos monoamina que forman una sal de amina soluble en un disolvente orgánico del polímero, como se describe en el documento WO 00/43460. Por ejemplo, grupos reactivos de agua de mar, un polímero formador de película con funcionalidad ácido; los grupos ácidos de los cuales están bloqueados pueden ser un polímero que tiene por lo menos una cadena lateral que tiene al menos un grupo terminal de la fórmula:

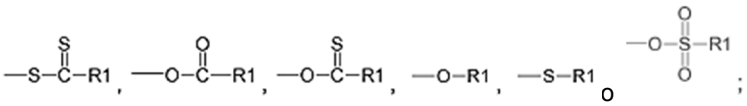


en donde X representa



M es un metal seleccionado de zinc, cobre y telurio; x es un número entero de 1 a 2;

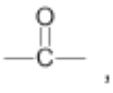
R representa un residuo orgánico seleccionado de



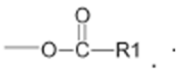
y

R1 es un residuo orgánico monovalente, como se describe en EP-A-204 456.

Tal polímero hidrolizable es preferentemente un polímero acrílico en el que X representa



M es cobre, y R representa



El polímero acrílico parental que tiene un grupo-COOH en lugar de-X-[O-M-R]n tiene preferentemente un valor ácido de 25-350 mg KOH/g Más preferentemente, el polímero hidrolizable tiene un contenido de cobre de 0,3-20% en peso y R1 es el residuo de un ácido monobásico orgánico de alto punto de ebullición. Tales polímeros hidrolizables pueden

prepararse mediante los procedimientos descritos en EP 0 204 456 y EP 0 342 276. El polímero formador de película que contiene cobre preferentemente es un polímero que comprende un éster acrílico o metacrílico cuyo residuo de alcohol incluye un radical hidrocarburo voluminoso o un segmento blando, por ejemplo un éster alquílico ramificado que tiene 4 o más átomos de carbono o un éster cicloalquilo que tiene 6 o más átomos, un monoacrilato de polialquilenglicol o monoacrilato que tiene opcionalmente un grupo de éter alquílico terminal o un aducto de acrilato o metacrilato de 2-hidroxietilo con caprolactona, como se describe en el documento EP 0 779 304.

Alternativamente, el agua de mar-reactiva, un polímero funcional de ácido carboxílico; y los grupos ácidos de los cuales están bloqueados pueden ser un ácido carboxílico-polímero funcional. Por ejemplo, pueden ser un polímero de ácido acrílico o metacrílico con uno o más acrilatos o metacrilatos de alquilo, al menos algunos de los grupos ácidos de los cuales se han convertido en grupos de la fórmula-COO-M-OH, en donde M es un metal divalente como cobre, zinc, calcio, magnesio o hierro, como se describe en GB 2,311,070.

Otro ejemplo de dicho reactivo de agua de mar, un polímero formador de película con funcionalidad ácido; los grupos ácidos de los cuales están bloqueados es un polímero que es una sal de una amina. Preferentemente, es una sal de una amina que contiene al menos un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 8 a 25 átomos de carbono y un polímero formador de película ácido-funcional como se describe en EP 0 529 693, el polímero ácido-funcional es preferentemente un polímero de adición de un ácido carboxílico olefínicamente insaturado, ácido sulfónico, éster sulfato ácido ácido fosfónico o éster de fosfato de ácido y al menos un comonómero olefínicamente insaturado, el ácido carboxílico insaturado, por ejemplo, ácido acrílico o metacrílico, el ácido sulfónico insaturado, por ejemplo, siendo ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico (AMPS), y el polímero formador de película es preferentemente un polímero de sulfonato de amina que contiene unidades de un éster organocíclico como se describe en el documento WO 99/37723.

Resinas adicionales que son ligeramente solubles o solubles en agua en agua de mar

La composición de revestimiento puede comprender opcionalmente resinas adicionales que son ligeramente solubles o sensibles al agua en agua de mar. Como ejemplos de polímeros o resinas adecuadas que son ligeramente solubles o sensibles al agua en agua de mar, se pueden mencionar los siguientes compuestos: polímero de éter vinílico, por ejemplo un éter de poli (éter vinílico)), tal como polivinil metil éter, polivinil etil éter, polivinil propil éter y polivinil 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-vinil-pirrolonas; polímeros de epoxi; ésteres de epoxi; epoxi-uretanos; aceite de linaza, aceite de ricino, aceite de soja y derivados de tales aceites ; polímeros de acrilato-éster tales como un homopolímero o polímero de uno o más acrilatos o metacrilatos de alquilo que contienen preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono en el grupo alquilo y pueden contener un comonómero tal como acrilonitrilo o estireno; polímeros de acetato de vinilo tales como acetato de polivinilo o un polímero de cloruro de vinilo-cloruro de vinilo; poliamina, particularmente una poliamida que tiene un efecto plastificante tal como una poliamida de un dímero de ácido graso o la poliamida comercializada con la marca comercial “Santiciser " y material de colofonia.

Un material de colofonia de este tipo es colofonia, particularmente colofonia de madera o como colofonia de resina o colofonia de goma. El constituyente químico principal de la colofonia es el ácido abiético. La colofonia puede ser cualquiera de las calidades vendidas comercialmente, preferentemente la que se comercializa como colofonia WW (agua blanca). El material de colofonia puede ser alternativamente un derivado de colofonia, por ejemplo, una colofonia maleinizada o fumarato, colofonia hidrogenada, colofonia formilada o colofonia polimerizada, o una sal metálica de colofonia tal como calcio, magnesio, cobre o rosinato de zinc.

Aditivos opcionales:

Aditivos que pueden añadirse a la composición de revestimiento de control de incrustaciones, incluyendo agentes reforzantes, estabilizadores, tixotropos o agentes espesantes, plastificantes, portadores líquidos y pigmentos no biocidas.

Ejemplos de agentes reforzantes adecuados que se pueden añadir a la composición de revestimiento de control de incrustaciones son fibras, por ejemplo, fibras de carburo, fibras que contienen silicio, fibras metálicas, fibras de carbono, fibras de sulfuro, fibras de fosfato, fibras de poliamida, fibras de polihidrazida aromáticas, fibras de poliéster aromáticas, fibras de celulosa, fibras de caucho, fibras acrílicas, fibras de poli (cloruro de vinilo) y fibras de polietileno. Preferentemente, las fibras tienen una longitud media de 25 a 2.000 micrómetros y un espesor medio de 1 a 50 micrómetros con una relación entre la longitud media y el espesor medio de al menos 5.

Ejemplos de agentes estabilizantes adecuados son depuradores de humedad, zeolitas, aminas alifáticas o aromáticas tales como deshidroabietilamina, tetraetilortosilicato y ortoformiato de trietilo.

Ejemplos de tixotropos o agentes espesantes adecuados son sílices, bentonas y ceras de poliamida.

Ejemplos de plastificantes no poliméricos adecuados son ésteres de ftalato tales como ftalato de dibutilo, ftalato de butilbencilo o ftalato de dioctilo, triésteres de fosfato tales como tricresilo o tris (isopropil) fenil fosfato, o parafinas cloradas, y sulfonamidas tales como tolueno-sulfonamida N-sustituida.

Dicho plastificante puede estar presente, por ejemplo, en la composición de revestimiento en hasta el 50% en peso, más preferentemente al menos 5% y hasta 25% en peso.

Ejemplos de portadores líquidos adecuados son disolventes orgánicos, no disolventes orgánicos y agua. Los ejemplos adecuados de solventes orgánicos son un hidrocarburo aromático tal como xileno, tolueno o trimetilbenceno, un alcohol tal como n-butanol, un alcohol de éter tal como butoxietanol o metoxipropanol, unéster tal como acetato de butilo o acetato de isoamilo, un éter-éster tal como acetato de etoxietilo o acetato de metoxipropilo, una cetona tal como metil-isobutil-cetona o metil-isoamil-cetona un hidrocarburo alifático tal como el aguarrás mineral, o una mezcla de dos o más de estos disolventes. Es posible dispersar el revestimiento en un no disolvente orgánico para los componentes formadores de película en la composición de revestimiento. Alternativamente, el revestimiento puede estar basado en agua; por ejemplo, puede basarse en una dispersión acuosa.

Ejemplos de pigmentos no biocidas que se pueden añadir a la composición de revestimiento son ligeramente no-biocidas solubles en agua de mar tales como óxido de zinc y sulfato de bario y no-biocidas insolubles en agua de mar tales como rellenadores y pigmentos de coloración, por ejemplo, dióxido de titanio, óxido férrico, compuestos de ftalocianina y pigmentos azo. Tales pigmentos altamente insolubles se usan preferentemente a menos del 60% en peso del componente de pigmento total de la pintura, más preferentemente menos de 40%.

La composición de revestimiento puede tener una concentración en volumen de pigmento de 30 a 60%.

El ingrediente que tiene propiedades biocidas para organismos acuáticos

El ingrediente que tiene propiedades biocidas marinas es un biocida para organismos acuáticos. Este biocida puede mezclarse con los polímeros utilizando técnicas de mezcla de pintura convencionales. Cuando el 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 inorgánico, biocida metálico, orgánico u orgánico para organismos marinos o de agua dulce. Ejemplos de biocidas inorgánicos incluyen metal de cobre 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 metálicos incluyen piritiona de zinc (la sal de zinc de 2-piridintiol-1-óxido), piritiona de cobre, bis (N-ciclohexil-diazendioxi)) cobre, zinc-etileno-bis (ditiocarbamato) (es decir, zineb), dimetil-ditiocarbamato de zinc (ziram), y etilen-bis (ditiocarbamato) de manganeso complejo con sal de zinc (es decir, mancozeb); y biocidas orgánicos que incluyen formaldehído, monohidrocloruro de dodecilguanidina, tiabendazol, n-trihalometil-tioftalimidas, tiosulfamidas de trihalometilo, n-aril-maleimidas tales como n-(2,4,6-triclorofenilo)maleimida, 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetillurea(diuron),2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonilo)piridina, 2-metiltio-4-butilamino-6-ciclopoilamino-s-triazina, 3-benzo[b]tien-il-5,6-dihidro -1,4,2-oxatiazina 4-óxido, 4,5-dicloro-2-(n-octil)-3 (2H)-isotiazolona, 2 4,5,6-tetracloroisoftalonitrilo, tolilfluanid, diodofluanid, diyodoetil-p-tosilsulfona, capsciacina, N-ciclopropil-N'-(1,1-dimetiletil)-6-(metiltio)-1,3,5-triazina -2,4-diamina, 3-yodo-2-propinilbutil-carbamato, medetomidina, 1,4-ditiaantraquinona-2, 3-dicarbonitrilo (ditianon), boranos, tales como piridina-trifenilborano, 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 (tralpil), y una furanona, tal como 3-butil-5-(dibromometilideno)-2 (5H)-furanona, y sus mezclas, lactonas macrocíclicas tales como avermectinas, por ejemplo, la avermectina B1, ivermectina, doramectina, abamectina, amamectina y selamectina, y sales de amonio cuaternario tales como cloruro de didecildimetilamonio y 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 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 de metal-carbono; un biocida metal-orgánico cuya estructura química comprende un átomo de metal, un átomo de carbono, y que está libre de enlaces de metal-carbono ; y un biocida orgánico es biocida cuya estructura química comprende un átomo de carbono y que está libre de átomos metálicos.

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

El método de encapsulación, adsorción o soporte o unión del biocida no es particularmente limitante para la presente invención. Los ejemplos de formas en las que se puede preparar un biocida encapsulado para usar en la presente invención incluyen cápsulas o microcápsulas de resina fenólica de acetato de polivinilo mono y de doble pared o de poli (acetato de vinilo) hidrolizado como se describe en el documento EP1791424.

Ejemplos de formas en las cuales se puede preparar un biocida absorbido o soportado o unido, incluyen el uso de complejos huésped-huésped tales como clatratos, como se describe en EP0709358, resinas fenólicas como se describe en EP0880892, adsorbentes basados en carbono tales como los descritos en EP142477, o vehículos microporosos inorgánicos, como sílices amorfas, alúminas amorfas, pseudogonadotropinas o zeolitas descritas en EP1115282.

La invención se aclarará con referencia a los siguientes ejemplos. Los mismos se proponen para ilustrar la invención, pero no deben considerarse como limitativos al alcance de la misma de ninguna manera.

**Ejemplos**

Ejemplo 1-Preparación de polímero (a1)

El monómero cuaternizado terminado con ácido sulfónico se preparó de la siguiente manera:

Se colocaron dimetilaminopropil metacrilamida (192,1 g), carbonato de dimetilo (179,6 g) y metanol (208g) en un recipiente de reacción de alta presión de acero inoxidable. El recipiente sellado se calentó a 125° C durante 4 horas. La solución enfriada se filtró y se secó al vacío después de la adición de metanol (150 g).

El líquido ámbar viscoso resultante, que consiste sustancialmente en el correspondiente carbonato de alquiltrimetilamonio (244.7g), se diluyó con xileno (200 g) y se colocó en un matraz de fondo redondo de 2 L. A esta solución se añadió a temperatura ambiente con agitación durante 30 minutos una solución de ácido dodecilbencensulfónico (244,7 g) en xileno (200g) y se continuó agitando durante la noche para proporcionar una solución del monómero cuaternizado terminado con ácido sulfónico en xileno.

Se añadió al recipiente de reacción de polimerización agitada que contiene xileno (325.9g) a 85°C una solución de monómeros que consistía en una solución del monómero cuaternizado terminado con ácido sulfónico preparado como se describe anteriormente (474.5g), metacrilato de isobornilo (217,6g), metacrilato de butilo (139,2 g) e iniciador 2,2'-azodi(2-metilbutironitrilo) (AMBN) (4,7g) en xileno (42,4 g) a una velocidad constante durante 5 horas. La temperatura se incrementó a 95° C, se agregó una solución de AMBN (2,35g) en xileno (21,15g) y el recipiente de reacción se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas. El recipiente de reacción se enfrió a temperatura ambiente para proporcionar la solución de Polímero 1.

Ejemplo 2-Preparación del polímero que comprende grupos éster de sililo (a2)

Se añadió a un recipiente de reacción de polimerización agitada que contiene xileno (250,0 g) a 85° C, una solución de metacrilato de metilo (282,0 g), acrilato de metoxietilo (30,6g) y acrilato de tri-isopropilsililo (375,3 g) y AMBN (9,0g) en xileno (81,3g) a una velocidad constante durante 3,5 horas. La temperatura se incrementó a 95° C y la solución de AMBN (4,5 g) en xileno (40,6g) y el recipiente de reacción se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas. El recipiente de reacción se enfrió a temperatura ambiente para proporcionar la solución de Polímero 2.

Ejemplos 3 a 5 - formulaciones de pintura

Los siguientes materiales se mezclaron en las partes indicadas en peso (p/p) utilizando un dispersador de alta velocidad para formar pinturas de control de incrustaciones que contienen cobre de los Ejemplos 3, 4 y 5. La formulación de pintura del Ejemplo 3 re realiza de acuerdo con la invención. La formulación de pintura de los Ejemplos 4 y 5 son ejemplos comparativos, ya que solo contienen uno de los dos tipos de polímeros.

| Nombre | Descripción | Ejemplo 3 | Ejemplo 4 (ejemplo comparativo) | Ejemplo 5 (ejemplo comparativo) |
|---|---|---|---|---|
| | | p/p | p/p | p/p |
| Solución de polímero 1 (a1) del Ejemplo 1 | Formador de película | 25 | 50 | 0 |
| Solución de polímero 2 (a2) del Ejemplo 2 | Formador de película | 27 | 0 | 53 |
| Óxido de hierro (Bayferrox 130BM) | Pigmento | 6,3 | 6,3 | 6,3 |
| Piritiona de cobre (Lonza) | Biocida | 2 | 2 | 2 |
| Óxido de Zinc (Larvik) | Pigmento | 4,3 | 4,3 | 4,3 |
| Óxido cuproso (American Chemet) | Biocida | 30 | 30 | 30 |
| Cera de poliamida (Disparlon A600-020X, Kusomoto Chemicals) | Tixotropo | 1,8 | 1,8 | 1,8 |
| Xileno | Solvente | 4,7 | 6,5 | 3,1 |

Pruebas antiincrustantes (control de incrustaciones)

El comportamiento Antiincrustante (control de incrustaciones) de la formulación de pintura del Ejemplo 3 y las formulaciones de pintura comparativas de los Ejemplos 4 y 5 se compararon con mediante la aplicación por rodillo de las formulaciones a paneles de madera contrachapada marina de 60 x 60cm para dar un espesor de película seca de aproximadamente 150 micrómetros. Los tableros se habían imprimado previamente con imprimador epoxi interprotegido (International Paint Ltd). Cada revestimiento se dejó curar completamente bajo condiciones ambientales antes del inicio de la prueba.

Los paneles de ensayo se sumergieron simultáneamente en aguas en Hartlepool (UK) y también se sumergen simultáneamente en aguas marinas tropicales naturales a una profundidad de 0,54 a 1,0 M en Changi, Singapur, en el que se sabe que el crecimiento es severo. Los paneles se retiraron periódicamente del agua a fotografiar y se valoró el grado de encrustamiento sobre los revestimientos antes de la reinmersión de los paneles.

| | % total de cobertura con incrustaciones | | |
|---|---|---|---|
| Ubicación | Ejemplo 3 | Ejemplo 4 | Ejemplo 5 |
| Hartlepool | 89% | 95% | 94% |
| Singapur | 19% | 33% | 37% |

Tanto en aguas de Singapur como del Reino Unido, los revestimientos formados del ejemplo 3 de acuerdo con la invención presentaban menos encrustamiento que los revestimientos comparativos formados a partir de los ejemplos 4 y 5.

Ejemplo 6-Preparación de un polímero que comprende grupos de amonio cuaternario neutralizados por una base conjugada de un ácido carboxílico (a3)

El monómero cuaternizado terminado con ácido carboxílico se preparó siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 1 para la preparación del monómero cuaternizado terminado con ácido sulfónico, excepto que el ácido sulfónico, el ácido dodecilbencensulfónico, se sustituyó por una base equimolar por un ácido carboxílico, ácido palmítico, para proporcionar una solución del monómero cuaternizado terminado con ácido carboxílico en xileno.

El monómero cuaternizado terminado con ácido carboxílico se polimerizó después siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 1 para la preparación de la solución de polímero 1 (a1), excepto que el monómero cuaternizado terminado con ácido sulfónico se reemplazó por una base equimolar por el monómero cuaternizado terminado con ácido carboxílico para proporcionar la solución de Polímero 3.

Ejemplo 7 - Preparación del polímero que comprende grupos éster de sililo (a4)

Recipiente de reacción de polimerización agitada que contiene xileno (172,4g) a 80° C se añadió una solución de metacrilato de metilo (72,9g), acrilato de metoxietilo (10,8g) y acrilato de tri-isopropilsililo (114,5g) Y AMBN (2,1g) en xileno (19,3g) a una velocidad constante durante 4 horas. Una solución de AMBN (1,1g) en xileno (40,6g) y la temperatura se incrementó a 95° C. el recipiente de reacción se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos. El recipiente de reacción se enfrió a temperatura ambiente para proporcionar la solución de Polímero 4.

Ejemplos 8 y 9 - Formulaciones de pinturas

Los siguientes materiales se mezclaron en el % en peso establecido utilizando un dispersador de alta velocidad para formar pinturas de control de incrustaciones que contienen cobre de los Ejemplos 8 y 9. La formulación de pintura del ejemplo 8 es de acuerdo con la invención. La formulación de pintura del ejemplo 9 es un ejemplo comparativo donde el polímero que comprende grupos de amonio cuaternario neutralizados por una base conjugada de un ácido sulfónico usado en el ejemplo 8 ha sido reemplazado por el polímero que comprende grupos de amonio cuaternario neutralizados por una base conjugada de un ácido carboxílico.

| Nombre | Descripción | Ejemplo 8 | Ejemplo 9 (ejemplo comparativo) |
|---|---|---|---|
| | | %p | %p |
| Solución de polímero 1 (a1) del Ejemplo 1 | Formador de película | 12,4 | 0 |
| Solución de polímero 3 (a3) del Ejemplo 6 | Formador de película | 0 | 11,8 |
| Solución de polímero 4 (a4) del Ejemplo 7 | Formador de película | 14,8 | 14,8 |
| Ftalato de diisononilo (ExxonMobil) | Plastificante | 2,3 | 2,3 |
| Negro carbono (Lampblack 101, Orion Engineered | Pigmento | 2,3 | 2,3 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Carbon) | | | |
| Piritiona de cobre (Lonza) | Biocida | 6,6 | 6,6 |
| Óxido de Zinc (Larvik) | Pigmento | 12,4 | 12,4 |
| Óxido cuproso (American Chemet) | Biocida | 40,6 | 40,6 |
| AntiTerra 203 (BYK-Chemie) | Tixotropo | 0,3 | 0,3 |
| Butanol | Solvente | 8,3 | 8,9 |

Ensayo de tiempo de secado

La formulación de pintura preparada en el Ejemplo 8 y el Ejemplo comparativo 9 se aplicaron a tiras de vidrio de 25 mm de ancho, 300 mm de longitud y 3 mm de espesor utilizando un aplicador de cubo con un tamaño de espacio nominal de 300 micrómetros. Los tiempos de secado se determinaron utilizando un medidor de secado BK a temperatura ambiente siguiendo el procedimiento descrito en ASTM D 5895-13: Tiempos de secado o curado durante la formación de películas de revestimientos orgánicos utilizando grabadoras mecánicas.

| | Ejemplo 8 | Ejemplo 9 |
|---|---|---|
| Tiempo de secado | 100 minutos | 160 minutos |

Los revestimientos formados a partir del ejemplo 8 presentaban un secado más rápido que los revestimientos formados a partir del ejemplo comparativo 9.

Prueba de estabilidad de almacenamiento

La estabilidad de almacenamiento de las formulaciones de pintura preparadas en el Ejemplo 8 y el Ejemplo comparativo 9 se evaluó midiendo periódicamente la viscosidad de las pinturas. Se midieron las mediciones de viscosidad a 20° C utilizando un viscosímetro de cono y placa Brookfield Visaster CP1. Las pinturas se almacenaron a temperatura ambiente en latas de pintura selladas entre mediciones de viscosidad.

| | Ejemplo 8 | Ejemplo 9 |
|---|---|---|
| Viscosidad al fabricarse | 5 poise | 5 poise |
| Viscosidad después de 14 días | 5 poise | gel |

Después de 14 días, la formulación de pintura preparada en el Ejemplo comparativo 9 se había gelificado y no podía usarse más. Por el contrario, la viscosidad de la formulación de pintura preparada en el Ejemplo 8 no cambió y la pintura estaba todavía en una condición utilizable.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de revestimiento de control de incrustaciones que comprende un ingrediente que tiene propiedades biocidas para organismos acuáticos y

(a1) un polímero que comprende grupos de amonio cuaternario y/o grupos fosfonio cuaternario unidos a la estructura del polímero, los grupos de amonio cuaternario y/o los grupos de fosfonio cuaternario son neutralizados por una base conjugada de un ácido sulfónico que tiene un alifático, grupo hidrocarbilo aromático o alcarilo, y

(a2) un polímero que comprende grupos éster de sililo.

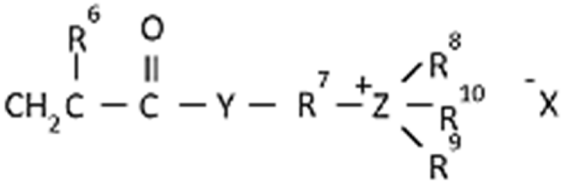
2. Una composición de revestimiento de control de incrustaciones de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la base conjugada del ácido sulfónico tiene un alifático, un grupo hidrocarbilo aromático o alcarilo que comprende 6 o más átomos de carbono.

3. Una composición de revestimiento de control de incrustaciones de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que el polímero que comprende grupos éster de sililo (a2) tiene un peso molecular promedio o menor de 70.000.

4. Una composición de revestimiento de control de incrustaciones de cualquier reivindicación anterior, en la que la relación en peso de polímero(a1):polímero(a2) en la composición de revestimiento de control de incrustaciones es de 1:20 a 20:1, preferentemente de 1:4 a 4:1.

5. Una composición de revestimiento de control de incrustaciones de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que el polímero (a1) y/o el polímero (a2) son polímeros (met)acrílicos.

6. Una composición de revestimiento de control de incrustaciones de cualquier reivindicación anterior, en la que el polímero (a1) se puede obtener por polimerización de un monómero de fórmula (I), opcionalmente con uno o más de otros monómeros que comprenden uno o más enlaces olefínicos dobles



Fórmula (I):

en donde Y es O o NH,

Z+ es N+ o P+,

R6 es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C1-C4, Preferentemente hidrógeno o un grupo alquilo C1-C2

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

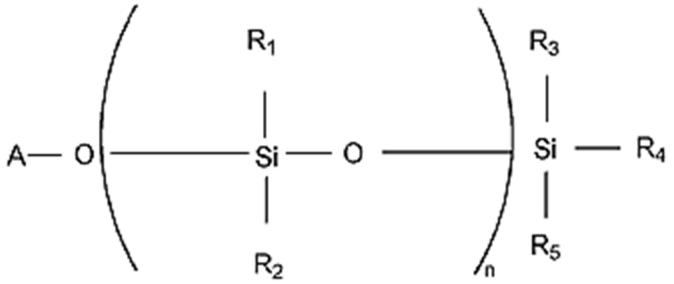
R8 Y R9 independientemente representan un grupo alquilo C1-C6, Preferentemente metilo, o un grupo fenilo opcionalmente sustituido,

R10 Un grupo alquilo C1-C5,

$X^-$ es una base conjugada de un ácido sulfónico que comprende un grupo hidrocarbilo alifático, aromático o alcarilo.

7. Una composición de revestimiento de control de incrustaciones de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, caracterizada porque los contraiones (X') de polímero (a1) es una base conjugada de un ácido sulfónico que comprende de 6 a 50 átomos de carbono.

8. Una composición de revestimiento de incrustaciones de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que el polímero comprende grupos éster de sililo (a2) que comprende al menos una cadena lateral que lleva al menos un grupo terminal de la Fórmula (II):




Fórmula (II)

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

9. Una composición de revestimiento de control de incrustaciones de acuerdo con la reivindicación 8, en la que n=0 y R3, R4 y R5 son iguales o diferentes y representan metilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo o fenilo.

10. Una composición de revestimiento de control de incrustaciones de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, que comprende, además

(a) un material de colofonia y/o

(b) un polímero formador de película insoluble en agua, no hidrolizado (a3).

11. Una composición de revestimiento de control de incrustaciones de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que la relación en peso de polímero(a1):polímero(a2) en la composición de revestimiento de control de incrustaciones varía de 1:4 a 4:1.

12. El método de protección de la formación de incrustaciones de una estructura hechas por el hombre sumergida en agua mediante la aplicación de la composición de revestimiento de control de incrustaciones, según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1-10 a la estructura fabricada por el hombre, permitiendo que la composición para revestimiento de control de encrustamiento forme un revestimiento y luego sumergir la estructura hechas por el hombre en agua

13. El sustrato o estructura revestida con la composición de revestimiento de control de incrustaciones de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.