

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 768 024**

51 Int. Cl.:

C09D 5/16

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.01.2017 PCT/EP2017/050850**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.07.2017 WO17125368**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.01.2017 E 17701087 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2019 EP 3405530**

54 Título: **Composición de recubrimiento para sustratos sumergidos en agua**

30 Prioridad:

20.01.2016 EP 16152085

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

19.06.2020

73 Titular/es:

AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.

(100.0%)

Velperweg 76

6824 BM Arnhem, NL

72 Inventor/es:

PRICE, CLAYTON;

TYSON, LINDSEY;

DONOGHUE, ANDREW y

FINNIE, ALISTAIR ANDREW

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 768 024 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 recubrimiento para sustratos sumergidos en agua

La invención se refiere a una composición de recubrimiento adecuada para sustratos sumergidos en agua, a un método que proporciona un sustrato con rendimiento antiincrustante en un entorno acuoso, y a un sustrato recubierto.

Las estructuras artificiales tales como cascos de barcos, boyas, jaulas de acuicultura, plataformas de perforación, plataformas de producción de petróleo y tuberías que se sumergen en agua tienen tendencia a la incrustación por organismos acuáticos tales como algas verdes y marrones, percebes, mejillones, y similares. Dichas estructuras se fabrican comúnmente de metal, pero también pueden comprender otros materiales estructurales, tales como hormigón o plástico. Esta incrustación es una molestia sobre los cascos de barcos, debido a que aumenta la resistencia a la fricción durante el movimiento a través del agua, siendo la consecuencia velocidades reducidas y elevados costes de combustible. Es una molestia sobre estructuras estáticas tales como las patas de plataformas de perforación y las plataformas de producción de petróleo, en primer lugar debido a que la resistencia de gruesas capas de incrustación a las olas y corrientes puede provocar esfuerzos impredecibles y potencialmente peligrosos en la estructura, y, en segundo lugar, debido a que la incrustación dificulta la inspección de la estructura para defectos tales como el agrietamiento por esfuerzo y la corrosión. Es una molestia en tuberías tales como las entradas y salidas de agua de refrigeración, debido a que se reduce por incrustación el área en sección transversal eficaz, con la consecuencia de que se reducen los caudales.

Se conoce el uso de pintura antiincrustación, por ejemplo como una última mano sobre los cascos de buques, para inhibir el asentamiento y el crecimiento de organismos marinos tales como percebes y algas, en general, por liberación de un biocida para los organismos marinos.

Muchas pinturas antiincrustación satisfactorias en años anteriores han sido pinturas de "copolímero autopulimentantes" basadas en un aglutinante polimérico al que se unen químicamente restos de tri-organoestaño biocidas y a partir del cual los restos biocidas se hidrolizan gradualmente por agua de mar. En dichos sistemas aglutinantes, los grupos laterales de una unidad de polímero lineal se separan en una primera etapa por reacción con agua de mar, volviéndose como resultado soluble en agua o dispersable en agua el armazón de polímero que queda. En una segunda etapa, se lava o erosiona el armazón soluble en agua o dispersable en agua en la superficie de la capa de pintura sobre el buque. Dichos sistemas de pintura se describen, por ejemplo, en el documento de patente GB 1457590 A. Como el uso de tri-organoestaño ha sido restringido por la legislación y se ha prohibido en todo el mundo, se han propuesto diversos materiales de recubrimiento antiincrustación alternativos que se pueden usar en composiciones antiincrustación.

Se conocen en el estado de la técnica pinturas autopulimentantes para uso final en antiincrustación que comprenden polímeros que comprenden grupos hidrolizables en agua de mar laterales al esqueleto del polímero, que incluyen grupos de sales no metálicas, grupos de sales metálicas y grupos éster silílico.

El documento de patente GB 2273934 A describe aglutinantes poliméricos hidrolizables que comprenden grupos amonio cuaternario unidos a un esqueleto polimérico. Dicho aglutinante polimérico se prepara por copolimerización de monómeros de amonio cuaternario terminados en haluro de los que uno de los grupos R tiene una funcionalidad (met)acrilamida. Estos aglutinantes poliméricos son parcialmente solubles en agua de mar debido a los grupos amonio cuaternario terminados en haluro.

El documento de patente WO 2004/018533 describe una composición de recubrimiento antiincrustación que comprende un componente que tiene propiedades biocidas marinas y un polímero que comprende grupos amonio cuaternario y/o grupos fosfonio cuaternario unidos al esqueleto del polímero, siendo dichos grupos amonio cuaternario y/o grupos fosfonio cuaternario neutralizados por contraiones, en donde los contraiones consisten en el residuo aniónico de un ácido que tiene un grupo de hidrocarburo alifático, aromático, o alcarilo, que comprende 6 o más átomos de carbono.

El documento de patente WO2005/075581 se refiere al uso de un polímero que incluye sales de grupos funcionales amina y/o sales de grupos funcionales fosfina unidos (laterales) al esqueleto del polímero, incluyendo dichas sales como contraión el residuo aniónico de un ácido que tiene un grupo de hidrocarburo alifático, aromático, o alcarilo, que comprende al menos 5 átomos de carbono en composiciones antiincrustación.

El documento de patente WO2010/018144 describe un polímero formador de película con estabilidad química mejorada en aplicaciones de recubrimiento antiincrustación, llevando dicho polímero lateral a su esqueleto una sal de (i) un grupo básico con un primer pKa del ácido conjugado de al menos 4,0 y (ii) un ácido orgánico monofuncional con un primer pKa de 2,0 o menos; estando dicho grupo básico covalentemente unido al esqueleto de polímero.

Se describen pinturas autopulimentantes para uso final en antiincrustación que comprenden polímeros que comprenden grupos de sal metálica hidrolizables en agua de mar laterales al esqueleto de polímero, por ejemplo, en los documentos de patente EP-A-204 456, EP-A-779 304, EP-A-1 138 725 y EP-A-1 006 156. Se describen pinturas autopulimentantes para uso final en antiincrustación que comprenden polímeros que comprenden grupos éster

silíceo hidrolizables en agua de mar laterales al esqueleto de polímero, por ejemplo, en los documentos de patente EP-A-646 630, EP-A-802 243 y WO2015/012148.

Existe una necesidad de pinturas antiincrustación adicionales que tienen baja toxicidad, reducido impacto medioambiental y rendimiento antiincrustación mejorado.

5 La invención proporciona una composición de recubrimiento que comprende

a) grupos hidrolizables en agua de mar unidos covalentemente a un esqueleto de polímero, cuyos grupos hidrolizables en agua de mar son capaces de experimentar hidrólisis o intercambio iónico cuando se exponen a agua de mar, convirtiendo el polímero en parcialmente soluble o dispersable en agua de mar, e

10 hidrólisis o intercambio iónico cuando se exponen a agua de mar, convirtiendo el polímero en parcialmente soluble o dispersable en agua de mar, y

b) grupos de ión bipolar unidos covalentemente a un esqueleto de polímero

en donde los esqueletos de polímero a los que se unen los grupos hidrolizables en agua de mar y los grupos de ión bipolar sirven de aglutinante formador de película en la composición de recubrimiento y es un polímero acrílico, y

15 en donde la relación molar entre los grupos hidrolizables en agua de mar a) y los grupos de ión bipolar b) es 0,1 o más alta,

en donde los grupos hidrolizables en agua de mar se seleccionan de:

el grupo que consiste en grupos de sal no metálica, grupos de sal metálica, grupos éster silíceo, y mezclas de los mismos,

en donde los grupos de sal no metálica unidos covalentemente al polímero acrílico son obtenibles:

20 usando monómeros catiónicos que contienen un grupo de sal no metálica seleccionados del grupo que consiste en sales cuaternarias y de ácido de (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo, sales cuaternarias y de ácido de (met)acrilamidas de dialquilaminoalquilo, haluro de N,N-dialildialquilamonio, sal de haluro de (3-metacriloilamido)propiltrimetilamonio; sal de haluro de (3-acriloilamido)propiltrimetilamonio; sal de sulfonato de (3-metacriloilamido)propiltrimetilamonio, sal de sulfonato de (3-acriloilamido)propiltrimetilamonio, sal de sulfonato de (3-metacriloil)propiltrimetilamonio, sal de sulfonato de (3-acriloil)propiltrimetilamonio; o

usando monómeros aniónicos que contienen un grupo de sal no metálica seleccionados del grupo que consiste en sales de amina y fosfina de ácidos carboxílicos y sulfónicos insaturados polimerizables

30 en donde los grupos éster silíceo unidos covalentemente al polímero acrílico son obtenibles usando monómeros que contienen un grupo éster silíceo seleccionados del grupo que consiste en (met)acrilato de triisopropilsililo, (met)acrilato de triisobutilsililo, (met)acrilato de trifenilsililo y (met)acrilato de t-butildifenilsililo.

35 Se ha encontrado que la composición de recubrimiento de la invención proporciona rendimiento antiincrustación mejorado de sustratos recubiertos con la composición y posteriormente sumergidos en agua. Alternativamente, es posible lograr un nivel requerido de rendimiento de la antiincrustación con una menor cantidad de componentes que tienen propiedades biocidas marinas.

40 La composición de recubrimiento comprende grupos hidrolizables en agua de mar que se unen covalentemente a un esqueleto de polímero. Los grupos hidrolizables en agua de mar son grupos que son capaces de experimentar una reacción tal como una reacción de hidrólisis o de intercambio iónico cuando se exponen a agua de mar. Dicha reacción convierte el polímero en parcialmente soluble o dispersable en agua de mar y confiere las denominadas propiedades autopulimentantes a la capa de pintura que comprende dicho polímero.

45 Los grupos hidrolizables en agua de mar se seleccionan del grupo que consiste en grupos de sal no metálica, grupos de sal metálica, grupos éster silíceo, y mezclas de los mismos. Preferentemente, los grupos hidrolizables en agua de mar se seleccionan del grupo que consiste en grupos de sal no metálica, grupos de sal metálica y mezclas de los mismos.

50 Los ejemplos de grupos de sal no metálica adecuados son grupos fosfonio o amonio cuaternarios unidos covalentemente a un esqueleto polimérico en donde el contraión es un ión haluro o un ión carboxilato. Alternativamente, los grupos ácidos, tales como grupos ácido carboxílico, se pueden unir covalentemente a un esqueleto de polímero con grupos fosfonio o amonio cuaternarios como contraiones. Los grupos de sal no metálica unidos covalentemente a esqueletos de polímero se describen con más detalle en los documentos de patente GB 2273934 A, WO 2002/02698, WO 2004/018533, WO2005/075581 y WO2010/018144.

Los grupos de sal metálica normalmente se refieren a grupos carboxilato unidos covalentemente a un esqueleto polimérico, donde el grupo carboxilato se compleja o se empareja iónicamente con un ión metálico. Normalmente, el metal es cobre o cinc. Los grupos de sal metálica unidos covalentemente a esqueletos de polímero se describen con más detalle en los documentos de patente EP-A-204 456, EP-A-779 304, EP-A-1 138 725 y EP-A-1 006 156.

- 5 Los grupos éster silílico también pueden usar grupos hidrolizables en agua de mar. Los grupos éster silílico unidos covalentemente a esqueletos de polímero se describen con más detalle en los documentos de patente EP-A-646 630, EP-A-802 243, WO2005/005516 y WO2015/012148.

La composición de recubrimiento comprende además grupos de ión bipolar unidos covalentemente a un esqueleto de polímero. Como se usa en el presente documento, "grupo de ión bipolar" significa un resto que contiene sustituyentes catiónicos y aniónicos (cargados) covalentemente unidos en proporciones iguales, de manera que el resto sea en general neutro neto. Recientemente se ha dirigido la atención a los recubrimientos que contienen moléculas no poliméricas que comprenden grupos de ión bipolar. Dichas especies pueden ser eficaces en la prevención de la adhesión proteica no específica e incrustación de organismos completos pero, como la otra cara de esta moneda a estos efectos, los grupos de ión bipolar son altamente hidrófilos y por tanto estas moléculas tienen así una tendencia a disolverse demasiado rápido en agua. El estado de la técnica se ha preocupado por inmovilizar los restos de ión bipolar dentro de recubrimientos antiincrustación y resistentes a la incrustación, y en incorporar dichos restos en copolímeros. El documento de patente US 2008/181861 A describe un sustrato, tal como un casco de buque, que tiene una baja superficie de incrustación, comprendiendo dicha superficie una monocapa de un material de sulfobetaína o carboxibetaína. En una realización, el material de sulfobetaína es un copolímero de di-
bloque bien definido que comprende una poli(sulfobetaína) y poli(óxido de propileno).

Como se ha mencionado anteriormente, los grupos hidrolizables en agua de mar y los grupos de ión bipolar se unen covalentemente a un esqueleto de polímero según la presente invención. Los esqueletos de polímero pueden ser lineales o ramificados. Los esqueletos de polímero son esqueletos de polímero de poliacrilato. La expresión "poliacrilato", como se usa en el presente documento, pretende englobar polímeros y copolímeros basados en monómeros polimerizables etilénicamente insaturados, tales como acrilatos, metacrilatos, amidas insaturadas, vinilaromáticos, y vinilésteres.

En la composición de recubrimiento, la relación molar entre grupos hidrolizables en agua de mar a) y grupos de ión bipolar b) es importante. De media, al menos 1 grupo hidrolizable en agua de mar está presente por cada 10 grupos de ión bipolar. Por tanto, la relación entre grupos hidrolizables en agua de mar a) y grupos de ión bipolar b) es al menos 0,1. En una realización preferida, la relación es al menos 0,5. En general, la relación no supera 50,0, preferentemente la relación es 20,0 o inferior. Normalmente, la relación entre grupos hidrolizables en agua de mar a) y grupos de ión bipolar b) varía desde 0,2 hasta 30,0, preferentemente desde 1,0 hasta 20,0.

En una realización, los grupos hidrolizables en agua de mar y los grupos de ión bipolar se unen covalentemente al mismo esqueleto de polímero. Alternativamente, se pueden unir a diferentes esqueletos de polímero.

35 En general, el número medio de grupos hidrolizables en agua de mar más los grupos de ión bipolar unidos a un esqueleto de polímero es al menos 2, preferentemente al menos 4.

Para composiciones de recubrimiento basadas en disolvente orgánico, el peso molecular medio numérico de los polímeros que llevan los grupos hidrolizables en agua de mar y/o los grupos de ión bipolar están, en general, en el intervalo de 1000 a 100000, y preferentemente 1500 a 50000. El peso molecular medio numérico está normalmente en el intervalo de 1500 a 250000, preferentemente 2500 a 40000. El número promedio y el peso molecular medio numérico se pueden determinar por cromatografía por permeación de gel.

Los esqueletos de polímero acrílico a los que los grupos hidrolizables en agua de mar y los grupos de ión bipolar se unen sirven de aglutinante formador de película en la composición de recubrimiento.

45 Puesto que el esqueleto de polímero es un poliacrilato, los grupos de sal no metálica se pueden introducir usando monómeros que contienen grupos de sal no metálica. Los monómeros catiónicos representativos incluyen las sales cuaternarias o de ácido de (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo; las sales cuaternarias o de ácido de (met)acrilamidas de dialquilaminoalquilo; haluros de N,N-dialildialquilamonio. En dichos monómeros, si procede, los grupos alquilo presentes, en general, serán alquilo C₁₋₁₂ y más normalmente alquilo C₁₋₄. Los ejemplos adecuados adicionales incluyen: N,N-dimetilaminoetilacrilato; sal cuaternaria de cloruro de metilo (DMAEA.MCQ) y cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC); sal de haluro de (3-metacriloilamido)propiltrimetilamonio; sal de haluro de (3-acriloilamido)propiltrimetilamonio; sal de sulfonato de (3-metacriloilamido)propiltrimetilamonio, sal de sulfonato de (3-acriloilamido)propiltrimetilamonio, sal de sulfonato de (3-metacriloil)propiltrimetilamonio, sal de sulfonato de (3-acriloil)propiltrimetilamonio, donde en cada caso la sal de sulfonato es, por ejemplo, una sal de sulfonato de alquilo, arilo o aralquilo, tal como una sal de sulfonato de dodecibenceno.

55 Los monómeros aniónicos representativos incluyen: sales de amina o fosfina de ácidos carboxílicos o sulfónicos insaturados polimerizables tales como ácido (met)acrílico, ácido maleico o itacónico; ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico; (met)acrilato de sulfopropilo; sulfometilacrilamida; ácido alilsulfónico; y ácido vinilsulfónico.

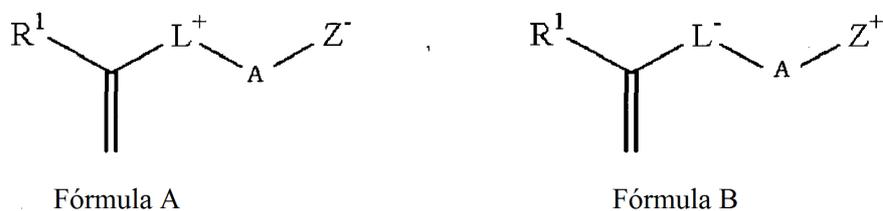
Los grupos de sal metálica se pueden introducir usando monómeros que contienen grupos de sal metálica. Los monómeros que contienen grupos de sal metálica representativos incluyen acrilato de cinc [(CH₂=CHCOO)₂Zn], metacrilato de cinc [(CH₂=C(CH₃)COO)₂Zn], acrilato de cobre [(CH₂=CHCOO)₂Cu] y metacrilato de cobre [(CH₂=C(CH₃)COO)₂Cu], (met)acrilato de octanoato de cinc, (met)acrilato de octanoato de cobre, (met)acrilato de versatato de cinc, (met)acrilato de versatato de cobre, (met)acrilato de palmitato de cinc, (met)acrilato de palmitato de cobre, (met)acrilato de naftenato de cinc, (met)acrilato de naftenato de cobre. Dichos monómeros se pueden usar o individualmente o como una mezcla de dos o más de ellos según se requiera.

Alternativamente, los grupos de sal metálica se pueden introducir primero polimerizando un ácido insaturado polimerizable para formar un polímero que tiene grupos ácido laterales unidos covalentemente a su esqueleto polimérico. En tales casos, el ácido insaturado polimerizable actúa de monómero precursor. Los grupos de sal metálica adecuados se pueden formar entonces por la modificación posterior de este polímero siguiendo los procedimientos descritos en el documento de patente EP-A-204 456, por ejemplo, haciendo reaccionar el polímero con un ácido orgánico monovalente y una sal metálica inorgánica, tal como un óxido, hidróxido, sulfuro o cloruro metálico, o haciendo reaccionar el polímero con un ácido orgánico monovalente y un éster de ácido orgánico monovalente. Normalmente, el ácido insaturado polimerizable es un ácido carboxílico tal como ácido acrílico o metacrílico. Los ejemplos de sales metálicas inorgánicas incluyen óxido, hidróxido, sulfuro o cloruro de cobre o cinc. Normalmente, el ácido orgánico monovalente es un ácido carboxílico tal como ácido octanoico, ácido versático, ácido palmítico, ácido nafténico, ácido abiético, colofonia, o una colofonia modificada tal como una colofonia hidrogenada. El éster de ácido orgánico monovalente es normalmente acetato de cobre o acetato de cinc.

El grupo éster silílico es un éster de carboxilato de triorganosililo, tal como un éster de carboxilato de trialkilsililo, triarilsililo o alquildiarilsililo. Los grupos éster silílico se introducen usando monómeros que contienen grupos éster silílico seleccionados del grupo que consiste en (met)acrilato de triisopropilsililo, (met)acrilato de triisobutilsililo, (met)acrilato de trifenilsililo y (met)acrilato de t-butildifenilsililo.

El monómero que tiene grupos hidrolizables en agua de mar, o el monómero precursor, se copolimeriza normalmente con otros monómeros etilénicamente insaturados para formar un copolímero. Los ejemplos de monómeros adicionales adecuados se describen más adelante.

Puesto que el esqueleto de polímero es un poli(acrilato), los grupos de ión bipolar se pueden introducir usando monómeros de ión bipolar. Dichos monómeros de ión bipolar normalmente se seleccionan de monómeros de la fórmula A, monómeros de la fórmula B, o mezclas de los mismos;



30

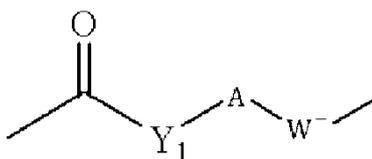
en donde:

R¹ es hidrógeno o metilo;

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

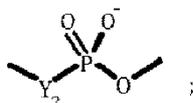
35

L⁻ es un grupo de la fórmula



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

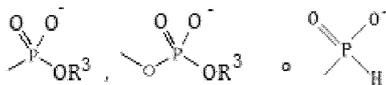
W⁻ es



40

Y₁ e Y₂ están seleccionados independientemente de O o NR²;

Z⁻ es CO₂⁻, o SO₃⁻ o

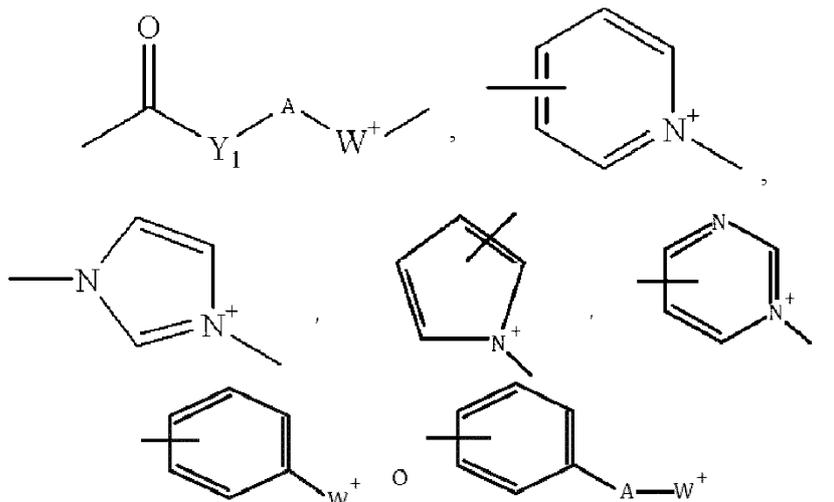


Z⁺ es -N⁺R⁴R⁵R⁶, -P⁺R⁴R⁵R⁶ o -S⁺R⁴R⁵, y,

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

5

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



10 en la que:

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

W⁺ es -S⁺R⁷-, -N⁺R⁸R⁹-, o -P⁺R⁸R⁹-,

en donde: R⁷, R⁸ y R⁹ se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, arilo C₆-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₀, y preferentemente se seleccionan independientemente de alquilo C₁-C₆.

15 Los monómeros a modo de ejemplo de la fórmula A incluyen, pero no se limitan a: betaína de dimetilmetacrilatoiloxietil-sulfopropilamonio (metacrilato de sulfobetaína disponible de Raschig GmbH como Ralumer SPE); betaína de sulfopropilvinilpiridinio (disponible de Raschig GmbH como Ralumer SPV); betaína de dimetilmetacrilamidossulfopropilamonio (disponible de Sigma Aldrich), y propionato de metacrilatoiloxietildimetilamonio.

20 Un monómero a modo de ejemplo de la fórmula B es 2-metacrilatoiloxietilfosforilcolina (disponible como Lipidure™ PC de NOF Corporation).

El monómero de ión bipolar se copolimeriza normalmente con otros monómeros etilénicamente insaturados de ión bipolar para formar un copolímero que tiene grupos de ión bipolar unidos covalentemente al esqueleto de polímero.

25 Los polímeros de poliacrilato útiles en la composición de recubrimiento de la presente invención normalmente son copolímeros que tienen grupos de ión bipolar, grupos hidrolizables en agua de mar, y además monómeros etilénicamente insaturados. Estos se pueden preparar por la polimerización de monómeros etilénicamente insaturados que tienen grupos de ión bipolar, monómeros etilénicamente insaturados que tienen grupos hidrolizables en agua de mar, y otros monómeros etilénicamente insaturados. Los monómeros etilénicamente insaturados que tienen grupos de ión bipolar, monómeros etilénicamente insaturados que tienen grupos hidrolizables en agua de mar, y otros grupos de monómeros etilénicamente insaturados, se pueden copolimerizar para formar un único copolímero para su uso en las composiciones de recubrimiento de la presente invención. Alternativamente, los monómeros etilénicamente insaturados que tienen grupos de ión bipolar, monómeros etilénicamente insaturados que tienen grupos hidrolizables en agua de mar, y otros monómeros etilénicamente insaturados, se pueden copolimerizar para formar dos o más copolímeros que se combinan para su uso en las composiciones de recubrimiento de la presente invención. Por ejemplo, se prepara un copolímero a partir de monómeros etilénicamente insaturados que tienen grupos de ión bipolar y se pueden combinar otros monómeros etilénicamente insaturados con un copolímero preparado a partir de monómeros etilénicamente que tienen grupos hidrolizables en agua de mar y otros monómeros etilénicamente insaturados.

35

Como alternativa adicional, los monómeros etilénicamente insaturados que tienen grupos hidrolizables en agua de mar se pueden sustituir por monómeros precursores en los procedimientos de copolimerización anteriores y los grupos hidrolizables en agua de mar se pueden formar entonces por posterior modificación de los copolímeros resultantes.

- 5 Los métodos de preparación de copolímeros que tienen grupos de ión bipolar unidos covalentemente al esqueleto de polímero se describen con más detalle en la solicitud de patente internacional N° PCT/EP2015/066701.

En general, la suma de los monómeros que tienen grupos de ión bipolar y los monómeros que tienen grupos hidrolizables en agua de mar suma 2 a 80 % en moles, normalmente 4 a 60 % en moles, y preferentemente 5 a 50 % en moles, basado en los monómeros totales del esqueleto o esqueletos de polímero a los que se unen covalentemente los grupos de ión bipolar y grupos hidrolizables en agua de mar.

El resto de los monómeros está constituido por otros monómeros. Los monómeros no iónicos etilénicamente insaturados a modo de ejemplo se pueden seleccionar del grupo de ésteres de (met)acrilato de alquilo; ésteres de (met)acrilato de aralquilo; ésteres de (met)acrilato de alquilo; ésteres de (met)acrilato de hidroxialquilo; mono(met)acrilatos de polialquilenglicol; (met)acrilatos de alcoxilquilo; mono(met)acrilatos de éteres o ésteres monoalquílicos, alquilénicos y alquínicos de (polialquilen)glicol; ácidos (met)acrílicos; (met)acrilonitrilo; (met)acrilamida y derivados de los mismos; monómeros vinílicos tales como estireno, ésteres vinílicos; vinilamidas; viniléteres, vinilpirrolidona y haluros de vinilo. Los ésteres alquílicos e hidroxialquílicos adecuados de ácido acrílico y ácido metacrílico son los derivados de alcoholes C₁ a C₁₄ y así incluyen como ejemplos no limitantes: (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 terc-butilo; (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; (met)acrilato de metoxietilo y ésteres de di(met)acrilato de alcanodiolos tales como diacrilato de 1,4-butanodiol y diacrilato de 1,6-hexanodiol.

25 También se pueden incluir macro-monómeros que llevan grupos (met)acrilato terminales. Los macro-monómeros útiles pueden tener un peso molecular de hasta 5000 dáltones. Los mono-metacrilatos de poli(etilenglicol), tales como Bisomer MPEG350MA (disponible de GEO Specialty Chemicals), se pueden mencionar como ejemplos adecuados de dichos macro-monómeros.

Los derivados adecuados de (met)acrilamida 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 vinilamidas adecuadas pueden ser cíclicas o acíclicas y así incluyen, pero no se limitan a: N-vinil-2-pirrolidona; N-vinil-2-pirrolidonas alquiladas; N-vinilacetamida; N-propenilacetamida; N-(2-metilpropenil)acetamida; N-vinilformamida; N-(2,2-dicloro-vinil)-propionamida; N-etenilacetamida; N-vinil-N-metilacetamida; y N-vinil-N,N-propilpropionamida.

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

40 Los monómeros se pueden polimerizar por la polimerización por radicales libres bien conocida de los monómeros polimerizables etilénicamente insaturados anteriormente mencionados. La polimerización se puede llevar a cabo en una o más etapas y en ausencia o presencia de un diluyente orgánico.

Se conocen en la técnica iniciadores formadores de radicales adecuados, tales como peróxido de di-terc-butilo, peroxibenzoato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo, y similares, e iniciadores azo tales como 2,2'-azo-bis(2-metilbutironitrilo) y 2,2'-azo-bis(isobutironitrilo). Si se desea así, el peso molecular de los polímeros se puede controlar por la relación entre monómeros e iniciadores y por agentes de transferencia de cadenas. Los ejemplos de agentes de transferencia de cadenas adecuados incluyen n-octilmercaptano, n-dodecilmercaptano, terc-dodecilmercaptano, mercaptoetanol, ácido mercaptopropiónico y tioglicol. También se pueden usar técnicas de polimerización avanzadas, tales como polimerización por transferencia de grupos (GTP), polimerización por radicales por transferencia de átomos (ATRP) y polimerización por adición-fragmentación y transferencia de cadenas reversible (RAFT).

La composición de recubrimiento es, en general, una composición de recubrimiento líquida. Normalmente comprende un diluyente volátil líquido. El diluyente volátil puede ser agua. Alternativamente, el diluyente volátil puede ser un disolvente orgánico, o una mezcla de disolventes. El diluyente volátil puede ser, por ejemplo, un hidrocarburo aromático tal como xileno, tolueno o trimetilbenceno, un alcohol tal como n-butanol, un alcohol de éter tal como butoxietanol o metoxipropanol, un éster tal como acetato de butilo o acetato de isoamilo, un éter-éster tal como acetato de etoxietilo o acetato de metoxipropilo, una cetona tal como metilisobutilcetona o metilisoamilcetona,

un hidrocarburo alifático tal como esencia de petróleo, agua, o una mezcla de dos o más de estos. Normalmente, la composición de recubrimiento comprenderá diluyente volátil en una cantidad que varía desde aproximadamente 5 hasta 70 % en peso.

5 Los aditivos que se pueden añadir a la composición de recubrimiento incluyen agentes de refuerzo, estabilizadores, tixótrpos o espesantes, plastificantes, vehículos líquidos y pigmentos no biocidas.

10 La composición de recubrimiento según la presente invención puede incluir un plastificante polimérico o no polimérico. Dicho plastificante puede estar presente, por ejemplo, a hasta 50 % en peso basado en el polímero aglutinante total, en general, al menos 10 % y hasta 35 % en peso basado en el polímero aglutinante. Los ejemplos de dichos plastificantes son ésteres de ftalato tales como ftalato de dibutilo, ftalato de butilbencilo o ftalato de dioctilo, ftalato de di-isononilo, triésteres de fosfato tales como fosfato de tricresilo o tris(isopropil)fenilo, o parafinas cloradas o sulfonamidas tales como toluenosulfonamida N-sustituida.

15 La composición de recubrimiento también puede comprender otros polímeros, resinas y aglutinantes formadores de película. El experto conoce, en general, dichos materiales. Se pueden mencionar colofonia y derivados de colofonia, tales como colofonia endurecida, colofonia maleinada, colofonia fumarada, rosinato de cobre, rosinato de cinc, o colofonia hidrogenada, desproporcionada o polimerizada, y sales de cobre o cinc de la misma como un ejemplo de dicho componente.

20 Los ejemplos de pigmentos no biocidas que se pueden añadir a la composición de recubrimiento son no biocidas ligeramente solubles en agua de mar tales como óxido de cinc y sulfato de bario, y no biocidas insolubles en agua de mar tales como cargas y pigmentos colorantes, por ejemplo, dióxido de titanio, óxido férrico, compuestos de ftalocianina, y pigmentos azo. Dichos pigmentos altamente insolubles se usan preferentemente a menos de 60 % en peso del componente de pigmento total de la pintura, lo más preferentemente a menos de 40 %.

25 Los ejemplos de agentes de refuerzo adecuados que se pueden añadir a la composición de recubrimiento 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 aromática, fibras de poliéster aromático, fibras de celulosa, fibras de caucho, fibras acrílicas, fibras de poli(cloruro de vinilo) y fibras de polietileno. Preferentemente, las fibras tienen una longitud promedio de 25 a 2.000 micrómetros y un espesor promedio de 1 a 50 micrómetros con una relación entre la longitud promedio y el espesor promedio de al menos 5.

Los ejemplos de agentes estabilizadores adecuados son secuestrantes de la humedad, zeolitas, aminos alifáticos o aromáticos tales como dehidroabietilamina, tetraetilortosilicato y trietilortoformiato.

30 Los ejemplos de tixótrpos o espesantes adecuados son sílices, bentonas y ceras de poliamida.

35 La composición de recubrimiento comprende adecuadamente un componente que tiene propiedades biocidas marinas. El componente que tiene propiedades biocidas marinas normalmente es un biocida para organismos acuáticos. Este biocida se puede mezclar con los polímeros y aditivos usando técnicas convencionales de mezcla de pinturas. Cuando el componente que tiene propiedades biocidas marinas es un pigmento, puede ser todo o parte del pigmento de la pintura. La composición de recubrimiento tiene preferentemente una concentración en volumen de pigmento de, por ejemplo, 30 a 60 %. El componente que tiene propiedades biocidas marinas puede ser uno o más de un biocida inorgánico, organometálico, metalo-orgánico u orgánico para organismos marinos o de agua dulce. Los ejemplos de biocidas inorgánicos incluyen cobre metal y sales de cobre tales como óxido de cobre, tiocianato de cobre, cobre-bronce, 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 metalo-orgánicos incluyen cinc piritiona (la sal de cinc de 2-piridinatio-1-óxido), cobre piritiona, bis(N-ciclohexil-diazetidioxo)cobre, etilen-bis(ditiocarbamato) de cinc (es decir, zineb), dimetil ditiocarbamato de cinc (ziram), y etilen-bis(ditiocarbamato) de manganeso complejado con sal de cinc (es decir, mancozeb); y biocidas orgánicos incluyen formaldehído, monoclorhidrato de dodecilguanidina, tiabendazol, N-trihalometiltioftalimidias, trihalometiltiosulfamidias, N-arilmaleimidias tales como N-(2,4,6-triclorofenil)maleimida, 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea (diuron), 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)piridina, 2-metiltio-4-butilamino-6-ciclopopilamino-s-triazina, 4-óxido de 3-benzo[b]tienil-5,6-dihidro-1,4,2-oxatiazina, 4,5-dicloro-2-(n-octil)-3(2H)-isotiazolona, 2,4,5,6-tetracloroisoflalonitrilo, toliifluanida, diclofluanida, diyodometil-p-tosilsulfona, capsciacina, N-ciclopropil-N'-(1,1-dimetiletil)-6-(metiltio)-1,3,5-triazina-2,4-diamina, carbamato de 3-yodo-2-propinilbutilo, medetomidina, 1,4-ditiaantraquinona-2,3-dicarbonitrilo (ditianon), boranos tales como piridina-trifenilborano, un derivado de 2-trihalometil-3-halo-4-cianopirrol sustituido en la posición 5 y opcionalmente en la posición 1, tal como 2-(p-clorofenil)-3-ciano-4-bromo-5-trifluorometilpirrol (tralopirilo), y una furanona, tal como 3-butil-5-(dibromometiliden)-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 cuaternario tales como cloruro de didecildimetilamonio y un cloruro de alquildimetilbencilamonio.

55 Además, el biocida puede estar opcionalmente completamente o parcialmente encapsulado, adsorbido o soportado o unido. Ciertos biocidas son difíciles o peligrosos de manipular y se usan ventajosamente en una forma encapsulada o absorbida o soportada o unida. Además, la encapsulación, absorción o soporte o unión del biocida

puede proporcionar un mecanismo secundario para controlar la tasa de degradación del biocida del sistema de recubrimiento para lograr una liberación incluso más gradual y efecto de larga duración.

5 La composición de recubrimiento de la presente invención es muy adecuada para proporcionar un sustrato con propiedades antiincrustación en un entorno acuoso. Por tanto, la invención también se refiere a un método de proporcionar un sustrato con rendimiento antiincrustación en un entorno acuoso que comprende las etapas de

- a) aplicar la composición de recubrimiento según la invención al sustrato,
- b) dejar que se cure la composición de recubrimiento para formar una capa de recubrimiento, y
- c) situar el sustrato recubierto en un entorno acuoso.

10 La(s) capa(s) anticorrosiva(s) preliminar(es), capa(s) promotora(s) de la adhesión intermedia y últimas manos, si se requieren, junto con la composición de recubrimiento según la invención, se pueden aplicar por métodos bien conocidos en la técnica, que incluyen, pero no se limitan a, aplicación con brocha, pulverización, inmersión y aplicación con rodillo.

15 Los ejemplos de sustratos típicos incluyen los cascos y otras superficies de buques y barcos, estructuras marinas mar adentro tales como plataformas de producción y almacenamiento de petróleo y gas, plataformas de perforación, sistemas de conducciones de agua de mar, tuberías, boyas, intercambiadores de calor, torres de refrigeración, equipo de desalinización, membranas de filtración, criaderos de peces o partes de los mismos, y muelles.

La invención se refiere además a un sustrato que tiene una superficie para ser al menos parcialmente sumergida en agua, en donde la superficie a sumergir en agua está recubierta con una composición de recubrimiento según la invención.

20 La invención será aclarada con referencia a los siguientes ejemplos. Estos pretenden ilustrar la invención, pero no se deben interpretar como limitantes de ningún modo del alcance de los mismos.

Preparación de monómero con funcionalidad hidrolizable en agua de mar (MATMA-DBSA)

25 Se dispusieron dimetilaminopropilmetacrilamida (192,1 g), carbonato de dimetilo (179,6 g) y metanol (208 g) en un recipiente de reacción de acero inoxidable a alta presión. Se calentó el recipiente sellado hasta 125 °C durante 4 horas. Se filtró la disolución enfriada y se secó a vacío después de la adición de metanol (150 g).

30 Se diluyó el líquido ámbar viscoso resultante, trimetilaminopropilmetacrilamida (244,7 g), con xileno (200 g) y se dispuso en un matraz redondo de 2 L. A este se añadió a temperatura ambiente con agitación durante 30 minutos una disolución de ácido dodecilbencenosulfónico (244,7 g) en xileno (200 g), y la agitación continuó durante la noche para proporcionar una disolución de dodecilbencenosulfonato de 3-(metacrilamidopropil)trimetilamonio (MATMA-DBSA) en xileno.

Ejemplo 1

Preparación de un polímero que tiene grupos de ión bipolar y grupos hidrolizables en agua de mar unidos covalentemente al esqueleto de polímero

35 A un recipiente de reacción de polimerización que contenía xileno:butanol a 85 °C [143,7 g de xileno: 143,7 g de butanol] se añadieron gota a gota, con agitación mecánica, dos disoluciones de alimentación de monómero.

Disolución de alimentación 1: Una disolución de monómeros que consiste en, MATMA-DBSA (sólido) (474,47 g, de disolución a 52,69 % de sólidos en 1:1 de xileno:butanol), 0,49 moles, Ralumer SPE 41,28 g, 0,16 moles.

40 **Disolución de alimentación 2:** Metacrilato de butilo (BMA) 371,19 g, 2,61 moles, e iniciador de 2,2'-azodi(2-metilbutironitrilo) (AMBN) 12,55 g, 0,06 moles en 112,95 g (1:1 de xileno:butanol, ~10 % en peso).

45 Ambas alimentaciones de monómero se añadieron simultáneamente usando una bomba peristáltica Watson-Marlow a una velocidad tal que la adición durara 5 h. Una vez se completó la adición de la alimentación, la temperatura aumentó hasta 95 °C, se añadió AMBN (refuerzo) (6,27 g, 0,03 moles) (en 56,43 g de xileno:butanol (1:1)) y la reacción se mantuvo durante 2 h. La disolución viscosa enfriada de polímero se dispuso en un recipiente de almacenamiento.

La relación molar entre grupos hidrolizables en agua de mar y grupos de ión bipolar es 3,0.

Ejemplo A

Preparación de un polímero con grupos hidrolizables en agua de mar unidos covalentemente al esqueleto de polímero, pero no grupos de ión bipolar

A un recipiente de reacción de polimerización que contenía xileno:butanol a 85 °C [123,72 g de xileno: 123,72 g de butanol] se añadió gota a gota, con agitación mecánica, una disolución de monómeros que consistía en, MATMA-DBSA (sólido) (474,47 g, de disolución a 52,69 % de sólidos en 1:1 de xileno:butanol), 0,49 moles, BMA 278,39 g, 1,96 moles e iniciador de AMBN 4,71 g, 0,02 moles en 42,39 g (1:1 de xileno:butanol, ~10 % en peso).

- 5 La alimentación de monómero se añadió usando una bomba peristáltica Watson-Marlow a una velocidad tal que la adición durara 5 h. Una vez se completó la adición de la alimentación, la temperatura aumentó hasta 95 °C, se añadió AMBN (refuerzo) (2,35 g, 0,01 moles) (en 21,15 g de xileno:butanol (1:1)) y la reacción se mantuvo durante 2 h. La viscosa enfriada se dispuso en un recipiente de almacenamiento.

Ejemplo 2 - según la invención

- 10 Preparación de una composición de recubrimiento antiincrustación marina según la invención que comprende el polímero preparado en el Ejemplo 1.

La composición de recubrimiento antiincrustación se preparó mezclando los materiales enumerados en la Tabla 1 en las cantidades establecidas en peso usando un dispensador de alta velocidad para formar una pintura de control de la incrustación.

15

Tabla 1

Nombre	Descripción	% en peso
Disolución de polímero del Ejemplo 1	Aglutinante	11,5
Parafina clorada (Cereclor 48, Ineos Chlor)	Plastificante	5
Cobre piritiona (Lonza)	Biocida	4
Óxido de hierro (Bayferrox 130BM)	Pigmento	7
Óxido de cinc (Larvik)	Pigmento	12
Óxido de cobre (American Chemet)	Biocida	40
Cera de poliamida (Disparlon (A600-020X, Kusomoto Chemicals))	Tixótropo	2
Xileno	Disolvente	7

Ejemplo B - comparativo

Composición de recubrimiento antiincrustación comparativa que comprende el polímero preparado en el Ejemplo A.

- 20 La composición de recubrimiento antiincrustación se preparó mezclando los materiales enumerados en la Tabla 2 en las cantidades establecidas en peso usando un dispensador de alta velocidad para formar una pintura de control de la incrustación.

Tabla 2

Nombre	Descripción	% en peso
Disolución de polímero del Ejemplo A	Aglutinante	11,5
Parafina clorada (Cereclor 48, Ineos Chlor)	Plastificante	5
Cobre piritiona (Lonza)	Biocida	4
Óxido de hierro (Bayferrox 130BM)	Pigmento	7
Óxido de cinc (Larvik)	Pigmento	12
Óxido de cobre (American Chemet)	Biocida	40
Cera de poliamida (Disparlon (A600-020X, Kusomoto Chemicals))	Tixótropo	2
Xileno	Disolvente	7

Ensayo antiincrustación

5 Como un ensayo de rendimiento antiincrustación, las pinturas de los Ejemplos 2 y B se aplicaron cada una a tableros de madera contrachapada que habían sido previamente pintados con una imprimación anticorrosiva comercial y los tableros se sumergieron en el mar en Singapur. Se evaluaron periódicamente las películas de pintura para el asentamiento de organismos de incrustación marina y los resultados se muestran en la Tabla 3 a continuación.

En todos los resultados citados a continuación, 0 % = Totalmente claro, 100 % = Totalmente incrustado.

Tabla 3

Tiempo de inmersión	% de cobertura total de la incrustación	
	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo B
50 semanas	23,0 %	44,2 %

10 Los resultados del ensayo muestran que una composición de recubrimiento que comprende el polímero según la invención (Ejemplo 2) tuvo rendimiento antiincrustación sustancialmente mejor en comparación con una composición de recubrimiento que comprende el polímero de comparación del Ejemplo A (Ejemplo B).

REIVINDICACIONES

1. Una composición de recubrimiento que comprende

- 5 a) grupos hidrolizables en agua de mar unidos covalentemente a un esqueleto de polímero, grupos hidrolizables en agua de mar que son capaces de experimentar hidrólisis o intercambio iónico cuando se exponen a agua de mar, convirtiendo el polímero en parcialmente soluble o dispersable en agua de mar, y
- b) grupos de ión bipolar unidos covalentemente a un esqueleto de polímero

en donde los esqueletos de polímero a los que se unen los grupos hidrolizables en agua de mar y los grupos de ión bipolar sirven de aglutinante formador de película en la composición de recubrimiento y es un polímero acrílico, y

10 en donde la relación molar entre los grupos hidrolizables en agua de mar a) y los grupos de ión bipolar b) es 0,1 o más alta,

en donde los grupos hidrolizables en agua de mar se seleccionan de:

el grupo que consiste en grupos de sal no metálica, grupos de sal metálica, grupos éster silílico, y mezclas de los mismos,

en donde los grupos de sal no metálica unidos covalentemente al polímero acrílico son obtenibles:

15 usando monómeros catiónicos que contienen un grupo de sal no metálica seleccionados del grupo que consiste en sales cuaternarias y de ácido de (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo, sales cuaternarias y de ácido de (met)acrilamidas de dialquilaminoalquilo, haluro de N,N-dialildialquilamonio, sal de haluro de (3-metacriloilamido)propiltrimetilamonio; sal de haluro de (3-acriloilamido)propiltrimetilamonio; sal de sulfonato de (3-metacriloilamido)propiltrimetilamonio, sal de sulfonato de (3-acriloilamido)propiltrimetilamonio, sal de sulfonato de (3-metacriloil)propiltrimetilamonio, sal de sulfonato de (3-acriloil)propiltrimetilamonio; o

20

usando monómeros aniónicos que contienen un grupo de sal no metálica seleccionados del grupo que consiste en sales de amina y fosfina de ácidos carboxílicos y sulfónicos insaturados polimerizables

25 en donde los grupos éster silílico unidos covalentemente al polímero acrílico son obtenibles usando monómeros que contienen un grupo éster silílico seleccionados del grupo que consiste en (met)acrilato de triisopropilsililo, (met)acrilato de triisobutilsililo, (met)acrilato de trifenilsililo y (met)acrilato de t-butildifenilsililo.

2. La composición de recubrimiento según la reivindicación 1, en donde la relación molar entre los grupos hidrolizables en agua de mar a) y los grupos de ión bipolar b) es 0,5 o superior.

3. La composición de recubrimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde la relación molar entre los grupos hidrolizables en agua de mar a) y los grupos de ión bipolar b) es 50,0 o inferior.

30 4. La composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde los grupos hidrolizables en agua de mar a) y los grupos de ión bipolar b) se unen covalentemente al mismo esqueleto de polímero.

35 5. La composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 3, en donde los grupos hidrolizables en agua de mar a) y los grupos de ión bipolar b) se unen covalentemente a diferentes esqueletos de polímero.

6. La composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de recubrimiento comprende además un componente que tiene propiedades biocidas marinas.

40 7. La composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de recubrimiento es una composición de recubrimiento líquida que comprende un disolvente orgánico volátil.

8. Un método para proporcionar un sustrato con rendimiento antiincrustación en un entorno acuoso que comprende las etapas de

- a) aplicar la composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes al sustrato,
- 45 b) dejar que se cure la composición de recubrimiento para formar una capa de recubrimiento, y
- c) situar el sustrato recubierto en un entorno acuoso.

9. Un sustrato que tiene una superficie que está al menos parcialmente sumergida en agua, en donde la superficie a sumergir en agua se recubre con una composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

5 10. El sustrato según la reivindicación 9, en donde el sustrato se selecciona de cascos de buques, cascos de barcos, boyas, plataformas de perforación, plataformas de producción o almacenamiento de petróleo o gas, tuberías, y criaderos de peces.