



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006131567/04, 11.01.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
11.01.2005

(30) Конвенционный приоритет:
03.02.2004 EP 04075342.8
11.02.2004 US 60/543,330

(43) Дата публикации заявки: 10.03.2008

(45) Опубликовано: 10.11.2009 Бюл. № 31

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: JP 07082511 A, 28.03.1995. EP 0663409 A,
19.07.1995. WO 01/18077 A, 15.03.2001. US
6251967 B1, 26.06.2001. RU 2220177 C2,
27.12.2003.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 04.09.2006

(86) Заявка РСТ:
EP 2005/000224 (11.01.2005)

(87) Публикация РСТ:
WO 2005/075581 (18.08.2005)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

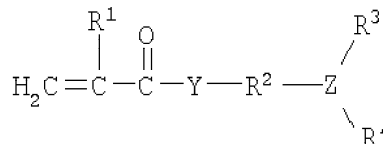
(72) Автор(ы):
ПРАЙС Клэйтон (GB)

(73) Патентообладатель(и):
АКЦО НОБЕЛЬ КОАТИНГС
ИНТЕРНЭШНЛ Б.В. (NL)

(54) КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ОБРАСТАНИЯ МОРСКИМИ ОРГАНИЗМАМИ, ВКЛЮЧАЮЩИЕ ПОЛИМЕР С СОЛЕВЫМИ ГРУППАМИ

(57) Реферат:

Композиция для необрастающих покрытий содержит канифоль в качестве связующего материала и полимер, содержащий солевую группу, полученный способом, включающим стадии взаимодействия кислоты, имеющей алифатическую, ароматическую или алкиларильную углеводородную группу, содержащую по меньшей мере 5 атомов углерода с мономером, в состав которого входят amino- или фосфиногруппы



в которой Y представляет собой O или NH,
Z означает N или P,

R¹ представляет собой атом водорода или C₁-C₄ алкильную группу,

R² представляет собой двухвалентную углеводородную группу C₂-C₁₂,

R^3 и R^4 независимо представляют собой атом водорода или C_1-C_6 алкильную группу или необязательно замещенную фенильную группу, с получением мономера, содержащего соль аминогруппы и/или соль фосфиногруппы, где указанная соль содержит в качестве противоиона анионный остаток кислоты, имеющей алифатическую, ароматическую или алкиларильную углеводородную группу,

содержащую, как минимум, 5 атомов углерода, и полимеризацию по меньшей мере одного типа указанного мономера, содержащего соль. Композиции для необрастающих покрытий используют для защиты погруженных в воду искусственных конструкций, таких как корпуса судов, буи, буровые платформы, нефтедобывающие вышки и трубы. 2 н. и 6 з.п. ф-лы, 5 табл.

RU 2 3 7 2 3 6 5 C 2

RU 2 3 7 2 3 6 5 C 2



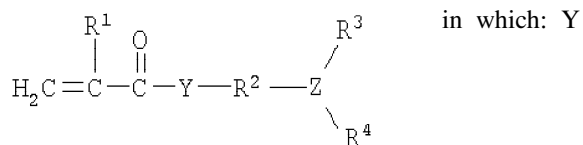
FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION(21), (22) Application: **2006131567/04, 11.01.2005**(24) Effective date for property rights:
11.01.2005(30) Priority:
03.02.2004 EP 04075342.8
11.02.2004 US 60/543,330(43) Application published: **10.03.2008**(45) Date of publication: **10.11.2009 Bull. 31**(85) Commencement of national phase: **04.09.2006**(86) PCT application:
EP 2005/000224 (11.01.2005)(87) PCT publication:
WO 2005/075581 (18.08.2005)Mail address:
129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj(72) Inventor(s):
PRAJS Klehjtton (GB)(73) Proprietor(s):
AKTsO NOBEL' KOATINGS INTERNEhShNL
B.V. (NL)**(54) COMPOSITION FOR PREVENTING MARINE GROWTH, CONTAINING POLYMER WITH SALT GROUPS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: antifouling coating composition contains rosin as binder and a polymer, which contains a salt group, obtained using a method which involves stages for reacting acid, containing an aliphatic, aromatic or alkylaryl hydrocarbon group, containing at least 5 with a monomer, which contains amino- or phosphine groups



is O or NH, Z is N or P, R¹ is a hydrogen atom or C₁-C₄ alkyl group, R² is a divalent hydrocarbon

group C₂-C₁₂, R³ and R⁴ are independently a hydrogen atom or C₁-C₆ alkyl group or an optionally substituted phenyl group, obtaining a monomer which contains an amino group salt and/or phosphine group salt, where the said salt contains anionic acid residue as a counterion, with an aliphatic, aromatic or alkylaryl hydrocarbon group, which contains at least 5 carbon atoms, and polymerisation of at least one type of the said monomer, containing salt.

EFFECT: antifouling coating composition is used for protecting underwater manmade structures, such as ship hulls, buoys, drilling platforms, oil rigs and pipes.

8 cl, 8 ex

Настоящее изобретение относится к противообрастающим краскам, в особенности для применений в морской воде.

Погруженные в воду рукотворные конструкции, как, например, корпуса судов, буи, буровые платформы, нефтедобывающие вышки и трубы, склонны к обрастанию водянными организмами, такими как зеленые и бурые водоросли, усоногие раки, мидии и т.п. Подобные конструкции, как правило, изготовлены из металла, но также могут включать другие конструкционные материалы, как, например, бетон. Обрастание на корпусах судов является вредным, так как оно увеличивает вызванное трением сопротивление при движении судна в воде, следствием чего является падение скорости и увеличение затрат на топливо. Обрастание на неподвижных конструкциях, таких как опоры буровых платформ и нефтедобывающих вышек, является вредным поскольку, во-первых, сопротивление толстых наросших слоев волнам и течениям может вызвать непредсказуемые и потенциально опасные напряжения в конструкции и, во-вторых, обрастание затрудняет проверку конструкций на дефекты, такие как образование трещин от напряжения и коррозия. Обрастание в трубах, например, предназначенных для забора и слива охлаждающей воды, является вредным, так как оно уменьшает эффективную площадь поперечного сечения, что приводит к уменьшению расхода воды в потоке.

Известно, что применение противообрастающей краски, например, в качестве верхнего покрытия корпусов судов, замедляет оседание и рост морских организмов, таких как усоногие раки и водоросли, в основном за счет высвобождения биоцида для морских организмов.

Обычно противообрастающие краски содержали относительно инертное связующее вещество в сочетании с биоцидным пигментом, который вымывается из краски. Среди применявшихся связующих веществ были виниловые смолы и канифоль. Виниловые смолы нерастворимы в морской воде, и в красках на их основе применяется высокая концентрация пигмента, с тем чтобы обеспечить соприкосновение между частицами пигмента для гарантии вымывания. Канифоль представляет собой твердую хрупкую смолу, которая очень мало растворима в морской воде. Противообрастающие краски на основе канифоли называли растворимыми матрицами или эродирующими красками. В ходе эксплуатации биоцидные пигменты очень постепенно вымываются из матрицы канифольного связующего вещества, покидая скелетную матрицу канифоли, которая смывается с поверхности корпуса, делая возможным вымывание биоцидного пигмента из глубины слоя краски.

В последние годы многие успешные противообрастающие краски представляли собой «самополирующиеся сополимерные» краски на основе полимерного связующего вещества, к которому химически присоединены биоцидные триорганоловянные группы, причем эти биоцидные фрагменты постепенно отделяются от полимера за счет гидролиза под действием морской воды. В таких системах связующего вещества боковые группы линейных полимерных единиц отщепляются на первой стадии под действием морской воды, причем в результате этого остающийся полимерный каркас становится растворимым или диспергируемым в воде. На второй стадии водорастворимый или способный диспергироваться в воде полимерный каркас на поверхности слоя краски на корабле смывается или подвергается эрозии. Такие системы красок описаны, например, в GB-A-1457590.

Поскольку применение триорганоловянных соединений было запрещено по всему миру, существует потребность в альтернативных противообрастающих веществах, которые могут применяться в противообрастающих композициях. Краски на основе

самополирующихся сополимеров, которые высвобождают не биоцидные фрагменты, описаны в EP-A-69559, EP-A-204456, EP-A-529693, EP-A-779304, WO-A-91/14743, WO-A-91/09915, GB-A-231070 и JP-A-9-286933.

В US-A-4675051 описаны морские противообрастающие краски, которые постепенно растворяются в морской воде и которые содержат связующее вещество в форме смолы, полученной реакцией канифоли и алифатического полиамина, содержащего, по крайней мере, одну первичную или вторичную аминогруппу. В EP-A-802243 описаны покрывающие композиции, включающие канифольное соединение, полимер, содержащий группы органосилилового сложного эфира, и средство против обрастания.

В WO-A-02/02698 описана противообрастающая краска, которая постепенно растворяется в морской воде. Эта краска содержит связующее вещество и ингредиент, обладающий свойствами морского биоцида. Связующее вещество содержит канифольное вещество и вспомогательную пленкообразующую смолу. Вспомогательная пленкообразующая смола содержит негидролизующийся, нерастворимый в воде пленкообразующий полимер и пленкообразующий полимер с кислотными функциональными группами, которые блокированы четвертичными аммониевыми группами или четвертичными фосфониевыми группами. На первой стадии блокирующие группы подвергаются гидролизу, диссоциации или обмену под действием частиц, содержащихся в морской воде, причем в результате этого остающийся полимерный каркас становится растворимым или способным диспергироваться в морской воде. На второй стадии растворимый или способный диспергироваться полимерный каркас на поверхности слоя краски на корабле смывается или подвергается эрозии.

Структура четвертичных аммониевых групп или четвертичных фосфониевых групп, которые используются в качестве блокирующих групп кислотного полимера, влияет на скорость, с которой краска растворяется или эродирует. Хотя четвертичные аммониевые группы с более длинными цепями обеспечивают медленный распад краски, эти группы с увеличением объема становятся более токсичными. Эта токсичность используется, например, в покрывающих композициях для защиты от плесени, описанных в JP-A-2-120372.

В GB-A-2273934 описана система связующего вещества, которая является альтернативой противообрастающих систем на основе оловоорганических соединений. Одно из описанных гидролизуемых полимерных связующих веществ включает группы, содержащие аммониевые соли галогенов, связанные с основной полимерной цепью. Такое полимерное связующее вещество получают сополимеризацией мономеров галогенаммониевых солей, которые содержат (мет)акриламидный фрагмент. Эти полимерные связующие вещества частично растворимы в морской воде благодаря наличию галогенаммониевых солевых групп. Однако, поскольку все связующее вещество с самого начала до определенной степени растворимо в морской воде, краска эродирует относительно быстро.

В JP-A-07082511 описана другая система связующего вещества, которая является альтернативой противообрастающим системам на основе оловоорганических соединений. Одно из описанных полимерных гидролизуемых связующих веществ содержит группы фосфониевых солей, связанные с основной полимерной цепью. Противоион фосфониевых ионов является небольшой группой, например ионом галогена, остатком муравьиной кислоты, уксусной кислоты или щавелевой кислоты, сульфат-ионом или ионом фосфорной кислоты. Эти полимерные связующие вещества

частично растворимы в морской воде благодаря небольшим группам фосфониевых солей. Однако, поскольку все связующее вещество с самого начала до определенной степени растворимо в морской воде, краска эродирует относительно быстро.

Описанные выше связующие вещества, содержащие солевые группы, представляют собой альтернативы системам на основе олова, но скорость эрозии этих систем относительно высока. Следовательно, существует потребность в связующих полимерах, содержащих солевые группы, которые с самого начала относительно плохо растворимы в морской воде, наряду с тем, что противоионы способны гидролизаться, удаляться или обмениваться под действием имеющихся в морской воде соединений, причем оставшийся полимерный каркас в результате становится растворимым или диспергируемым в морской воде.

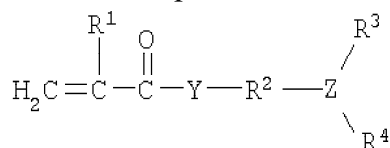
Настоящее изобретение относится к композиции для необрастающих покрытий, содержащей полимер, который обеспечивает решение упомянутых выше проблем/недостатков противообрастающих композиций, и к применению таких противообрастающих композиций для защиты погруженных в воду искусственных конструкций, таких как корпуса судов, буи, буровые платформы, нефтедобывающие вышки и трубы.

Применяемый в настоящем изобретении связующий полимер представляет собой полимер, включающий одну или несколько солей аминогрупп и/или одну или несколько солей фосфиногрупп, которые связаны (в качестве боковых цепей) с основной цепью полимера, причем упомянутая соль содержит в качестве противоиона анионный остаток кислоты, имеющей алифатическую, ароматическую или алкарильную углеводородную группу, содержащую, как минимум, 5, предпочтительно, как минимум, 6 атомов углерода.

Полимер содержит соль первичного и/или вторичного и/или третичного амина, и/или соль первичного и/или вторичного и/или третичного фосфина. Такие полимеры описаны, например, в JP 63-273609. Данный японский патентный документ описывает применение таких полимеров в качестве средств для коагуляционной обработки сточных вод, содержащих значительное количество органических веществ.

В рамках настоящего изобретения полимер, содержащий солевые группы, получают способом, включающим следующие стадии.

- Стадия взаимодействия кислоты с длинной цепью и мономера формулы (II), в состав которого входят амино- или фосфиногруппы:



где Y представляет собой O или NH, Z означает N или P, R¹ представляет собой атом водорода или C₁-C₄ алкильную группу, предпочтительно водород или C₁-C₂ алкильную группу,

R² представляет собой двухвалентную углеводородную группу C₂-C₁₂, предпочтительно двухвалентную углеводородную группу C₂-C₈, более предпочтительно двухвалентную углеводородную группу C₂-C₄,

R³ и R⁴ независимо представляют собой атом водорода или алкильную группу, предпочтительно C₁-C₆ алкильную группу, более предпочтительно метил или необязательно замещенную фенильную группу.

Данное взаимодействие приводит к мономеру, содержащему соль аминогруппы

и/или соль фосфиногруппы, причем упомянутая соль в качестве противоиона содержит анионный остаток кислоты, имеющей алифатическую, ароматическую или алкиларильную углеводородную группу, содержащую, как минимум, 5, предпочтительно, как минимум, 6 атомов углерода. В результате этого взаимодействия не образуются четвертичные аммониевые или четвертичные фосфониевые группы.

- Стадия полимеризации, по крайней мере, одного типа мономера, содержащего солевые группы, причем указанный мономер содержит соль аминогруппы и/или соль фосфиногруппы.

В качестве кислоты с длинной цепью на первой из упомянутых стадий процесса может применяться кислота, имеющая алифатическую, ароматическую или алкиларильную углеводородную группу, содержащую 5 или более, предпочтительно 6 или более, атомов углерода. Например, эта кислота может быть угольной кислотой (карбоновой), сульфоновой кислотой или серной кислотой. Предпочтительно эта кислота содержит 5 или более, более предпочтительно 6 или более, атомов углерода, еще более предпочтительно 8 или более атомов углерода. Эти кислоты могут быть разветвленными. Кислоты могут содержать циклические группы. Подходящими кислотами являются, например, пальмитиновая кислота, стеариновая кислота, этилгексановая кислота, канифоль и кислотные производные канифоли.

Предпочтительно кислота содержит до 50 атомов углерода, более предпочтительно до 30 атомов углерода, еще более предпочтительно до 20 атомов углерода и наиболее предпочтительно до 16 атомов углерода. Необязательно кислота представляет собой кислотное соединение, обладающее биоцидными свойствами по отношению к морским организмам, как, например, (9E)-4-(6,10-диметил-окта-9,11-диенил)фуран-2-карбоновую кислоту или п-(сульфокси)коричную кислоту (зостеровую кислоту).

Полимеризация мономера, содержащего солевые группы, или смеси мономеров, содержащих солевые группы, может быть проведена с применением разнообразных сомономеров, необязательно смесей сомономеров. Например, может быть выполнена аддитивная сополимеризация с ненасыщенным мономером, полученным взаимодействием сложного эфира или амида, образованного алкил, алкоксиалкил, карбоциклическим или гетероциклическим спиртом или амином с ненасыщенной карбоновой кислотой (вероятно, производным кислоты), как, например, с метилакрилатом или метакрилатом, бутилакрилатом или метакрилатом, изобутилакрилатом или метакрилатом и изоборнилакрилатом или метакрилатом. С другой стороны, ненасыщенный сомономер может представлять собой виниловое соединение, например стирол, винилпирролидон или винилацетат.

Полимеризация мономера с солевыми группами может быть выполнена с использованием длинноцепочечного блокированного кислотой мономера с четвертичными аммониевыми группами и/или длинноцепочечного блокированного кислотой мономера с четвертичными фосфониевыми группами. Такие мономеры и их полимеризация описаны в WO 2004/018533. Четвертичные аммониевые и четвертичные фосфониевые группы такого мономера являются «длинноцепочечными и блокированными кислотой», т.е. они нейтрализованы противоионом, который состоит из анионного остатка кислоты, имеющей алифатическую, ароматическую или алкиларильную углеводородную группу, включающую 6 или более атомов углерода. В этом случае полученный полимер включает соль первичного и/или вторичного и/или третичного амина, и/или соль первичного и/или вторичного, и/или третичного фосфина, и он содержит четвертичные аммониевые или четвертичные фосфониевые

функциональные группы. Такие системы могут быть названы смешанными системами.

Полимеризацию мономеров с солевыми группами предпочтительно проводят, используя, как минимум 5 мол.% мономеров с солевыми группами, более предпочтительно не менее 10 мол.%. Эту полимеризацию предпочтительно осуществляют, используя менее 40 мол.% мономеров с солевыми группами, более предпочтительно менее 30 мол.%. В случае, если проводят полимеризацию с использованием мономеров с солевыми группами, а также мономеров с четвертичными функциональными группами, общее количество мономеров с солевыми группами и мономеров с четвертичными функциональными группами предпочтительно составляет не менее 5 мол.%, более предпочтительно не менее 10 мол.% и предпочтительно менее 40 мол.%, более предпочтительно менее 30 мол.%.

Предпочтительно применяют полимер, включающий одну или несколько солей аминок групп и/или одну или несколько солей фосфиногрупп, связанных (в качестве боковых цепей) с основной цепью полимера, который построен, по меньшей мере, из 5 мол.% мономеров с солевыми группами в пересчете на общее количество мономеров, из которых построен полимер. Более предпочтительно полимер включает не менее 10 мол.% элементарных звеньев мономера с солевыми группами. Предпочтительно применяют полимер, который содержит менее 40 мол.% элементарных звеньев мономера с солевыми группами, более предпочтительно менее 30 мол.%.

Также предпочтительным является применение полимера, включающего одно или несколько мономерных элементарных звеньев с солевыми группами и одно или несколько мономерных звеньев с четвертичными функциональными группами, причем общее количество мономерных звеньев с солевыми группами и мономерных звеньев с четвертичными функциональными группами составляет не менее 5 мол.%, более предпочтительно не менее 10 мол.% и предпочтительно менее 40 мол.%, более предпочтительно менее 30 мол.%.

Кроме этого, предпочтительным является применение смеси полимеров, содержащих одну или несколько солей аминок групп и/или одну или несколько солей фосфиногрупп и необязательно полимеров, содержащих одну или несколько четвертичных аммониевых и/или четвертичных фосфониевых функциональных групп, связанных (в качестве боковых цепей) с основными цепями полимеров. Упомянутая смесь предпочтительно содержит в пересчете на общее количество мономеров, из которых построены полимеры в смеси, не менее 5 мол.% элементарных мономерных звеньев с солевыми группами и (необязательно присутствующих) элементарных звеньев с четвертичными функциональными группами. Более предпочтительно смесь содержит не менее 10 мол.% элементарных мономерных звеньев с солевыми группами и четвертичными функциональными группами. Предпочтительно применяют смесь полимеров, которая содержит менее 40 мол.% мономерных звеньев с солевыми группами и четвертичными функциональными группами, более предпочтительно менее 30 мол.%.

Предпочтительно композиция для получения покрытия включает полимер, содержащий одну или несколько солей аминок групп и/или одну или несколько солей фосфиногрупп, связанных (в качестве боковых цепей) с основной цепью полимера, причем полимер содержит не менее 5 мол.% мономерных элементарных звеньев с солевыми группами, более предпочтительно не менее 10 мол.%. Предпочтительно композиция для получения покрытия включает полимер, который содержит менее 40 мол.% мономерных элементарных звеньев с солевыми группами, более предпочтительно менее 30 мол.%.

Также предпочтительной является покрывающая композиция, включающая полимер, содержащий одно или несколько элементарных мономерных звеньев с солевыми группами и одно или несколько элементарных мономерных звеньев с четвертичными функциональными группами, причем общее количество элементарных мономерных звеньев с солевыми группами и элементарных мономерных звеньев с четвертичными функциональными группами составляет не менее 5 мол.%, более предпочтительно не менее 10 мол.% и предпочтительно менее 40 мол.%, более предпочтительно менее 30 мол.%.

Также предпочтительной является композиция для получения покрытия, включающая смесь полимеров, содержащих одну или несколько солей аминок групп и/или одну или несколько солей фосфиногрупп и необязательно полимеры, содержащие одну или несколько четвертичных аммониевых и/или четвертичных фосфониевых функциональных групп, связанных (в качестве боковых цепей) с основной цепью полимера, причем упомянутая смесь содержит не менее 5 мол.% элементарных мономерных звеньев с солевыми группами и (необязательно присутствующих) звеньев с четвертичными функциональными группами, более предпочтительно не менее 10%. Предпочтительно композиция для получения покрытия включает смесь полимеров, которые содержат менее 40 мол.% элементарных мономерных звеньев с солевыми группами и с четвертичными функциональными группами, более предпочтительно менее 30 мол.%.

В предпочтительном варианте осуществления, противоионы солей в полимере, который содержит одну или несколько солей аминок групп и/или одну или несколько солей фосфиногрупп, в среднем являются низкотоксичными или даже не биоцидными. В этом случае композиция для получения противообрастающего покрытия в соответствии с настоящим изобретением должна включать отдельный ингредиент, обладающий биоцидными свойствами по отношению к морским организмам.

В другом предпочтительном варианте осуществления, соли в полимере, который содержит одну или несколько солей аминок групп и/или одну или несколько солей фосфиногрупп, в качестве противоиона включают ингредиент, имеющий биоцидные свойства по отношению к морским организмам. В этом случае композиция для получения противообрастающего покрытия по настоящему изобретению может включать отдельный ингредиент, обладающий биоцидными свойствами по отношению к морским организмам в качестве дополнительного биоцида.

Преимущество включения биоцида в солевую группу полимера заключается в том, что скорость высвобождения встроенного биоцида зависит от скорости ионного обмена, которая более управляема, чем скорость высвобождения, зависящая от скоростей диффузии. Кислотный биоцид, используемый в качестве противоиона, может быть природным или синтезированным соединением и может быть получен из природных продуктов. Например, кислотный биоцид, используемый в качестве противоиона, может являться веществом, полученным из морского организма.

Предпочтительно такой биоцид способен легко разлагаться в среде морской воды.

Полимерный каркас, т.е. связующее вещество, которое растворяется в морской воде или становится диспергируемым в морской воде (после или во время гидролиза, разделения или обмена противоионов с молекулами, содержащимися в морской воде), предпочтительно является низкотоксичным, наиболее предпочтительно не биоцидным.

Скорость, с которой затвердевшее покрытие, полученное из композиции для получения противообрастающего покрытия по настоящему изобретению, растворяется или подвергается эрозии в морской воде может регулироваться

структурой противоионных групп с имеющим длинную цепь кислотным остатком, как правило, без проблем, связанных с токсичностью высвобождаемых групп.

Противоионная группа с имеющим длинную цепь кислотным остатком может, например, включать длинную цепь и/или она может быть разветвленной, и/или она может содержать циклические группы. Путем изменения гидрофобности противоионных групп с имеющим длинную цепь кислотным остатком можно регулировать скорость, с которой покрытие растворяется или подвергается эрозии в морской воде. Кроме этого, для регулирования скорости, с которой покрытие растворяется или подвергается эрозии в морской воде, может применяться реальное количество мономеров с солевыми группами, используемых для получения полимера, содержащего одну или несколько солей аминогрупп, и/или одну или несколько солей фосфиногрупп. Предпочтительно противоионные группы содержат анионные остатки одной или нескольких кислот, имеющих алифатические углеводородные группы, содержащие от 5 до 50 атомов углерода, более предпочтительно от 6 до 50 атомов углерода, еще более предпочтительно от 6 до 20 атомов углерода. Противоион может, например, состоять из анионного остатка канифоли или других веществ, являющихся производными канифоли.

Противообрастающая композиция по данному изобретению включает канифольное вещество в качестве связующего вещества в дополнение к полимеру, содержащему соли аминогрупп и/или соли фосфиногрупп, связанные (в качестве боковых цепей) с основной цепью полимера, причем упомянутые соли в качестве противоиона содержат анионный остаток кислоты, имеющей алифатическую, ароматическую или алкиларильную углеводородную группу, содержащую, по меньшей мере 5, предпочтительно по меньшей мере 6 атомов углерода. Канифоль не является очень хорошим пленкообразователем и ее, как известно, добавляют к другим пленкообразующим смолам для получения противообрастающих красок на основе канифоли. Следовательно, композиция для получения противообрастающего покрытия по настоящему изобретению, содержащая в качестве связующего вещества канифольное вещество (необязательно канифоль может использоваться также в качестве противоиона в полимере, включающем соли аминогрупп и/или соли фосфиногрупп), предпочтительно будет дополнительно включать негидролизующийся, нерастворимый в воде пленкообразующий полимер. Соотношение канифольного связующего вещества и полимера, содержащего соли аминогрупп и/или соли фосфиногрупп, и необязательно одну или несколько других пленкообразующих смол, влияет на прочность слоя краски и/или предсказуемое эродирование матрицы краски на основе канифоли.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения противообрастающая краска имеет связующее вещество, содержащее смесь канифольного вещества и вспомогательной пленкообразующей смолы в массовом соотношении от 20:80 до 95:5, причем вспомогательная пленкообразующая смола содержит 20-100 мас.% пленкообразующего полимера (А), который является полимером, содержащим солевые группы, в котором соли аминогрупп и/или соли фосфиногрупп связаны (в качестве боковых цепей) с основной цепью полимера, причем упомянутые соли содержат в качестве противоионов анионный остаток кислоты, имеющей алифатическую, ароматическую или алкиларильную углеводородную группу, содержащую, как минимум, 5, предпочтительно, как минимум, 6 атомов углерода, а также до 80% негидролизующегося, нерастворимого в воде пленкообразующего полимера (В).

Канифольное вещество, которое может быть добавлено в качестве связующего вещества к композиции, включающей полимер, содержащий соли аминок групп и/или фосфиногрупп, предпочтительно является канифолью, более конкретно древесной канифолью или, в качестве альтернативы, смолой таллового масла или живичной канифолью. Основным химическим компонентом канифоли является абиетиновая кислота. Канифоль может быть любого из коммерчески продаваемых сортов, предпочтительно продаваемая как канифоль WW (бесцветная как вода). С другой стороны, канифольное вещество может быть производным канифоли, например канифолью, обработанной малеиновой или фумаровой кислотой, гидрированной канифолью, формилированной канифолью или полимеризованной канифолью или солью канифоли и металлов, как, например, солью кальция, магния, меди или цинка.

Негидролизующийся, нерастворимый в воде пленкообразующий полимер (В) может быть, например, полимером винилового эфира, как, например, поли(винилалкиловым эфиром) или сополимером винилалкилового простого эфира с винилацетатом или винилхлоридом, полимером сложного акрилового эфира, таким как гомополимер или сополимер одного или нескольких акрилатов или метакрилатов, которые предпочтительно содержат от 1 до 6 атомов углерода в алкильной группе и могут включать сомономер, такой как акрилонитрил или стирол, или полимером винилацетата, таким как поливинилацетат или сополимер винилацетата и винилхлорида. В качестве альтернативы полимер (В) может являться полиамином, в частности полиамидом, обладающим пластифицирующим эффектом, как, например, димером полиамида жирной кислоты, или полиамидом, продаваемым под торговой маркой "Santiciser".

Мы обнаружили, что краски по настоящему изобретению обладают оптимальным сочетанием пленкообразующих и эродирующих свойств, если в композиции присутствует негидролизующийся, нерастворимый в воде пленкообразующий полимер (В). Наиболее предпочтительно массовое соотношение канифоли и общего количества пленкообразующей смолы составляет от 25:75, 50:50 или 55:45 до 80:20. Гидролизующийся или диссоциирующий пленкообразующий полимер (А) предпочтительно составляет от не менее 30 мас.%, более предпочтительно не менее 50 мас.%, до 80 или 90 мас.% от массы вспомогательной пленкообразующей смолы, тогда как негидролизующийся, нерастворимый в воде полимер (В) составляет остальную часть.

Канифоль и полимеры, образующие вспомогательную пленкообразующую смолу, могут быть смешаны в обычном растворителе, который составляет, по крайней мере, часть растворителя краски, например в ароматическом углеводороде, таком как ксилол, толуол или триметилбензол, спирте, таком как н-бутанол, эфироспирте, таком как бутоксиэтанол или метоксипропанол, сложном эфире, таком как бутилацетат или изоамилацетат, простом эфире-сложном эфире, таком как этоксиэтилацетат или метоксипропилацетат, кетоне, таком как метилизобутилкетон или метилизоамилкетон, алифатическом углеводороде, таком как уайт-спирит или смеси двух или нескольких из этих растворителей.

Противообрастающая краска по настоящему изобретению, с канифолью или без нее, может включать неполимерный пластификатор. Такой пластификатор может, например, присутствовать в количестве до 50 мас.% от общей массы связующего полимера, более предпочтительно не менее 10 мас.% и вплоть до 35 мас.%, от массы связующего полимера. Примерами таких пластификаторов являются эфиры фталевой кислоты, такие как дибутилфталат, бутилбензилфталат или диоктилфталат, триэфиры

фосфорной кислоты, такие как трикрезил или трис(изопропил)фенилфосфат, или хлорированные парафины.

Ингредиент, обладающий биоцидными свойствами в отношении морских организмов, как правило, является биоцидом для водяных организмов или пигментом, или их смесью. Этот биоцид и/или пигмент может быть смешан со связующим веществом с применением обычных методик смешения красок. Если ингредиент, обладающий биоцидными свойствами в отношении морских организмов, является пигментом, он может быть всем имеющимся в краске пигментом или частью общего содержания пигмента. Композиция для получения покрытия предпочтительно имеет объемную концентрацию пигмента, например от 15 до 55%.

Если ингредиент, обладающий биоцидными свойствами по отношению к морским организмам, является пигментом, этот пигмент может включать металлсодержащий пигмент, например металлсодержащий пигмент, обладающий растворимостью в морской воде от 0,5 до 10 частей на миллион по массе. Примеры таких пигментов, которые также ведут себя как водяные биоциды, включают соединения меди или цинка, такие как оксид меди (I), тиоцианат меди (I), сульфат меди (I), цинкэтиленбис(дитиокарбамат), цинкдиметилдитиокарбамат, пиритион цинка, пиритион меди, цинкдиэтилдитиокарбамат, медная соль канифоли или медьэтиленбис(дитиокарбамат). Другие малорастворимые пигменты, обладающие растворимостью в морской воде от 0,5 до 10 частей на миллион, включают сульфат бария, сульфат кальция, доломит и оксид цинка. Могут применяться смеси малорастворимых пигментов, например оксида меди (I), тиоцианата меди (I) или цинкэтиленбис(дитиокарбамата), которые являются высокоэффективными биоцидными пигментами, могут быть смешаны с оксидом цинка, который неэффективен в качестве биоцида, но чуть более быстро растворяется в воде. Металлическая медь может входить в состав в качестве водяного биоцида, например, в форме чешуек или порошка.

Композиция для получения противообрастающего покрытия может включать не содержащий металла биоцид для морских организмов, т.е. ингредиент, имеющий свойства биоцида по отношению к морским организмам, т.е. биоцид, но не являющийся пигментом. Примерами таких соединений служат тетраметилтиурамдисульфид, метилен(бис)тиоцианат, каптан, пиридинтрифенилбор, замещенные изотиазолоны, такие как 4,5-дихлор-2-н-октил-4-изотиазолин-3-он, 2-метилтио-4-т-бутиламино-6-циклопропиламино-s-триазин, N-3,4-дихлорфенил-N',N'-диметилмочевина (Diuron), 2-(тиоцианометилтио)бензотиазол, 2,4,5,6-тетрахлоризофталонитрил, дихлорфлуанид, толилфлуанид, 2-(п-хлорфенил)-3-циано-4-бром-5-трифторметилпиррол, 3-бензо(b)тиен-2-ил-5,6-дигидро-1,4,2-оксатиазин-4-оксид, 3-бутил-5-(дибромметилен)-2(5H)-фуранон и 2,3,5,6-тетрахлор-4-метилсульфонилпиридин, 5-метил-2-(1-метилэтил)циклогексанол (L-ментол), ментолпропиленгликолькарбонат. Такой не содержащий металла биоцид может применяться в качестве единственного биоцида в составе покрытия, в случае противообрастающего покрытия, не содержащего меди, или даже не содержащего металла или пигмента.

Противообрастающая композиция необязательно содержит один или несколько кислотных биоцидов, например (9E)-4-(6,10-диметиллокта-9,11-диенил)фуран-2-карбоновую кислоту и п-(сульфокси)коричную кислоту (зостеровую кислоту). Такой (такая смесь) не

содержащий металла кислотный биоцид (биоцидов) может применяться как единственный биоцид в составе покрытия, в случае противообрастающего покрытия, не содержащего меди, или даже не содержащего металла или пигмента.

В качестве альтернативы или дополнения кислотный биоцид может быть включен в состав полимера, содержащего соли аминогрупп и/или соли фосфиногрупп, т.е. один или несколько противоионов в полимере могут представлять собой анионные остатки кислотного биоцида. В случаях, когда в состав полимера, содержащего соли аминогрупп и/или соли фосфиногрупп, включено достаточное количество кислотного биоцида, не требуется наличия отдельного ингредиента, обладающего биоцидными свойствами.

В дополнение к ингредиенту, имеющему биоцидные свойства по отношению к морским организмам, который обычно является биоцидом для водяных организмов или пигментом, или их смесью, или биоцидом, включенным в состав полимера, композиция для получения покрытия может содержать (другие) пигменты. Например, пигменты, которые не взаимодействуют с морской водой и могут быть весьма мало растворимы в морской воде (растворимость менее 0,5 частей на миллион по массе), как, например, диоксид титана или оксид железа (III), или органический пигмент, такой как фталоцианин или азоксипигмент. Такие весьма малорастворимые пигменты предпочтительно применяют в количестве менее 60 мас.% от общего содержания пигментов в краске, наиболее предпочтительно менее 40 мас.%.

Композиция для получения покрытия может дополнительно содержать другие добавки, например обычные наполнители, в частности тиксотропные средства, такие как оксид кремния или бентонит, и/или стабилизаторы, например цеолиты или алифатические или ароматические амины, такие как дегидроабетиламин.

Настоящее изобретение будет объяснено ссылкой на следующие примеры. Они предназначены для иллюстрации изобретения, но их не следует истолковывать, как ограничивающие объем изобретения каким бы то ни было образом.

Пример 1 (получение мономера, блокированного пальмитатом)

Для получения пальмитата *N*-[3-(диметиламмоний)пропил]метакриламида *N*-[3-(диметиламино)пропил]метакриламид вводили в реакцию с пальмитиновой кислотой согласно следующей методике.

N-[3-(Диетиламино)пропил]метакриламид (20 г, 0,1175 моль) растворяли в метаноле (400 мл) и помещали раствор в 1-литровую трехгорлую круглодонную колбу. К перемешиваемому раствору в постоянном токе N_2 добавляли твердую пальмитиновую кислоту (30,13 г, 0,1175 моль), используя воронку для порошкообразных веществ. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение ночи.

Бесцветную жидкость фильтровали для удаления всех оставшихся твердых частиц и растворитель удаляли при пониженном давлении. Полученную вязкую жидкость анализировали с помощью спектроскопии 1H ЯМР и использовали без дополнительной очистки.

Описанный выше эксперимент проводили в условиях, обычно используемых для этой реакции. Возможны изменения этих условий реакции. Например, другие растворители, такие как этанол, пропанол, изопропанол, бутанол или смеси перечисленных растворителей с ксилолом, могут применяться для получения раствора мономера, который можно непосредственно (без выделения) использовать на стадии полимеризации. Кроме этого, взаимодействие можно проводить при повышенных температурах в течение меньших периодов времени.

Пример 2 (получение мономера, блокированного абиетиновой кислотой (канифолью))

Для получения соли *N*-[3-(диметиламмоний)пропил]метакриламида и канифоли *N*-[3-(диметиламино)пропил]метакриламид вводили в реакцию с абиетиновой кислотой согласно следующей методике.

N-[3-(Диметиламино)пропил]метакриламид (20 г, 0,1175 моль) растворяли в метаноле (400 мл) и помещали раствор в 1-литровую трехгорлую круглодонную колбу. К перемешиваемому раствору в постоянном токе N_2 добавляли твердую абиетиновую кислоту (35,54 г, 0,1175 моль), используя воронку для порошкообразных веществ. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение ночи.

Жидкость соломенного цвета фильтровали для удаления всех оставшихся твердых частиц и растворитель удаляли при пониженном давлении. Полученную темную вязкую жидкость анализировали с помощью спектроскопии 1H ЯМР и использовали без дополнительной очистки.

Пример 3 (получение полимера)

Пальмитат *N*-[3-(диметиламмоний)пропил]метакриламида, полученный в примере 1, подвергали полимеризации с изоборнилметакрилатом (iBoMA) (20:80) так, чтобы получить 50% раствор твердого полимера.

Получали исходный раствор, содержащий пальмитат *N*-[3-(диметиламмоний)пропил] метакриламида (50,14 г, 0,1175 моль) в смеси (3:1) ксилол:бутанол (50 г), iBoMA (104,5 г, 0,47 моль) и

2,2'-азобис-(2-метилбутиронитрил) AMBN, т.е. инициатор полимеризации (1,13 г, 0,0059 моль, 1 мол.%). Этот исходный раствор в течение 3,5 ч при механическом перемешивании и в атмосфере N_2 по каплям добавляли в реакционный сосуд, содержащий смесь (3:1) ксилол:бутанол (156 г) при 85°C. После окончания добавления мономеров температуру поднимали до 95°C и добавляли дополнительное количество AMBN (0,56 г, 0,0029 моль). Реакционную смесь выдерживали при указанной повышенной температуре в течение 1 ч. Раствор полимера переносили в сосуд для хранения на охлаждение.

Описанный выше эксперимент проводили в условиях, обычно применяемых для такой реакции, хотя возможно изменение этих условий. В качестве альтернатив возможно применение других растворителей или смесей растворителей, составленных из обычных растворителей для красок. Другими сомономерами являются, например, метил(мет)акрилат, бутил(мет)акрилат, изобутил(мет)акрилат, изоборниلاكрилат, стирол и другие виниловые мономеры. Кроме того, можно менять соотношение мономеров. Предпочтительно мономер, содержащий соль амина и кислоты, будет присутствовать в количестве от 5 до 40 мол.%, более предпочтительно от 10 до 30 мол.%. Вязкости растворов полимеров таковы, что процентная доля твердых веществ может находиться в диапазоне 45-65%. Помимо этого могут применяться другие инициаторы полимеризации, такие как α, α' -азоизобутиронитрил (AIBN).

Пример 4 (композиция для получения покрытия, не содержащая меди)

Для получения не содержащих меди противообрастающих красок по настоящему изобретению смешивали следующие вещества в указанных массовых пропорциях, применяя высокоскоростной диспергатор:

Наименование	Характеристика	Объем в сухой пленке	Мас.%
Смола, блокированная канифолью	Раствор смолы	39,02	31,88

Ксилол	Растворитель	-	13,19
Bentone SD1®	Гелеобразователь на основе органической глины	0,91	0,57
Silica-Wacker HDK-N20®	Тиксотропное средство	0,61	0,57
Живичная канифоль	Канифоль	9,76	6,75
Anti-Terra 203®	Диспергирующее средство	0,69	0,51
Eccone 028®	Биоцид	22,05	15,90
Оксид цинка	Пигмент	7,35	17,01
Zinc Omadine®	Биоцид	7,35	5,51
Lutonal A25® (поливинилэтиловый простой эфир)	Пластификатор	9,76	3,89
Диоксид титана (рутил)	Пигмент	2,50	4,21

Пример 5 (композиция для получения покрытия, не содержащая меди)

Для получения не содержащих меди противообрастающих красок по настоящему изобретению смешивали следующие вещества в указанных массовых пропорциях, применяя высокоскоростной диспергатор:

Наименование	Характеристика	Объем в сухой пленке	Мас. %
Смола, блокированная пальмитатом	Раствор смолы	43,24	36,29
Ксилол	Растворитель	-	5,09
Bentone SD1®	Гелеобразователь на основе органической глины	1,01	0,52
Silica-Wacker HDK-N20®	Тиксотропное средство	0,68	0,52
Anti-Terra 203®	Диспергирующее средство	0,76	0,46
Irgarol 1051®	Биоцид	12,94	4,93
Оксид цинка	Пигмент	21,45	40,88
Zinc Omadine®	Биоцид	6,33	3,91
Lutonal A25® (поливинилэтиловый простой эфир)	Пластификатор	10,81	3,56
Диоксид титана (рутил)	Пигмент	2,77	3,84

Пример 6 (композиция для получения покрытия, не содержащая меди)

Для получения не содержащих меди противообрастающих красок по настоящему изобретению смешивали следующие вещества в указанных массовых пропорциях, применяя высокоскоростной диспергатор:

Наименование	Характеристика	Объем в сухой пленке	Мас. %
Смола, блокированная канифолью	Раствор смолы	43,24	36,64
Ксилол	Растворитель	-	19,92
Bentone SD1®	Гелеобразователь на основе органической глины	1,01	0,59
Silica-Wacker HDK-N20®	Тиксотропное средство	0,68	0,59
Anti-Terra 203®	Диспергирующее средство	0,76	0,54
Boracide P®	Биоцид	20,36	9,32
Оксид цинка	Пигмент	12,22	26,97
Zinc Omadine®	Биоцид	8,14	5,82
Lutonal A25® (поливинилэтиловый простой эфир)	Пластификатор	10,81	4,12
Диоксид титана (рутил)	Пигмент	2,77	4,45

Пример 7 (композиция для получения покрытия, не содержащая меди)

Для получения не содержащих меди противообрастающих красок по настоящему изобретению смешивали следующие вещества в указанных массовых пропорциях, применяя высокоскоростной диспергатор:

Наименование	Характеристика	Объем в сухой пленке	Мас. %
Смола, блокированная канифолью	Раствор смолы	39,02	31,88
Ксилол	Растворитель	-	13,19
Bentone SD1®	Гелеобразователь на основе органической глины	0,91	0,57
Silica-Wacker HDK-N20®	Тиксотропное средство	0,61	0,57
Живичная канифоль	Канифоль	9,76	6,75
Anti-Terra 203®	Диспергирующее средство	0,69	0,51
Escoria 028®	Биоцид	22,05	15,90
Оксид цинка	Пигмент	7,35	17,01
Zinc Omadine®	Биоцид	7,35	5,51
Lutonal A25® (поливинилэтиловый простой эфир)	Пластификатор	9,76	3,89
Диоксид титана (рутил)	Пигмент	2,50	4,21

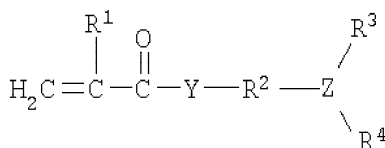
Пример 8 (композиция для получения покрытия, не содержащая цинка и меди)

Для получения не содержащих цинка и меди противообрастающих красок по настоящему изобретению смешивали следующие вещества в указанных массовых пропорциях, применяя высокоскоростной диспергатор:

Наименование	Характеристика	Объем в сухой пленке	Мас. %
Смола, блокированная пальмитатом	Раствор смолы	34,61	28,87
Ксилол	Растворитель	-	4,63
Tixogel MP®	Гелеобразователь на основе органической глины	1,43	1,01
Silica-Wacker HDK-N20®	Тиксотропное средство	0,35	0,30
Sea-Nine 211®	Биоцид	6,89	9,94
Preventol A5®	Бицид	8,69	5,12
Оксид железа (Bayferrox Red 130 BM®)	Пигмент	3,32	6,53
Lutonal A25® (поливинилэтиловый простой эфир)	Пластификатор	8,65	3,23
Доломит Microdol H extra®	Наполнитель	36,06	40,36

Формула изобретения

1. Композиция для необрастающих покрытий, включающая: канифоль в качестве связующего материала и полимер, содержащий солевую группу, полученный способом, включающим стадии: взаимодействия кислоты, имеющей алифатическую, ароматическую или алкиларильную углеводородную группу, содержащую, по меньшей мере, 5 атомов углерода, с мономером, в состав которого входят амино- или фосфиногруппы



в которой Y представляет собой O или NH,
Z означает N или P,
R¹ представляет собой атом водорода или C₁-C₄ алкильную группу,
R² представляет собой двухвалентную углеводородную группу C₂-C₁₂,
R³ и R⁴ независимо представляют собой атом водорода или C₁-C₆ алкильную группу или необязательно замещенную фенильную группу,
с получением мономера, содержащего соль аминогруппы и/или соль

фосфиногруппы, где указанная соль содержит в качестве противоиона анионный остаток кислоты, имеющей алифатическую, ароматическую или алкиларильную углеводородную группу, содержащую, как минимум, 5 атомов углерода, и полимеризацию по меньшей мере одного типа указанного мономера, содержащего соль.

2. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что анионный остаток содержит от 5 до 50 атомов углерода.

3. Композиция для необрастающих покрытий по п.1 или 2, отличающаяся тем, что полимер или смесь полимера с другими полимерами, присутствующими в композиции, которые содержат одну или несколько солей аминогрупп и/или одну или несколько солей фосфиногрупп, и/или одну или несколько четвертичных аммониевых, и/или одну или несколько четвертичных фосфониевых функциональных групп, связанных с основной цепью полимера, включает элементарные мономерные звенья с солевыми группами и элементарные мономерные звенья с четвертичными группами в общем количестве от 5 до 40 мол.% в пересчете на общее количество мономеров, из которых построен полимер или смесь полимеров.

4. Композиция для необрастающих покрытий по п.1, отличающаяся тем, что композиция для необрастающего покрытия включает связующее вещество, содержащее смесь канифольного вещества и вспомогательной пленкообразующей смолы в массовом соотношении от 20:80 до 95:5, причем вспомогательная пленкообразующая смола содержит 20-100 мас.% пленкообразующего полимера (А), который является полимером, содержащим солевые группы, а также до 80% не гидролизующегося, нерастворимого в воде пленкообразующего полимера (В).

5. Композиция для необрастающего покрытия по п.4, отличающаяся тем, что связующее вещество содержит смесь канифольного вещества и вспомогательной пленкообразующей смолы в массовом соотношении от 55:45 до 80:20.

6. Композиция для необрастающего покрытия по п.4 или 5, отличающаяся тем, что вспомогательная пленкообразующая смола содержит 30-90 мас.% пленкообразующего полимера (А), способного гидролизоваться или диссоциировать до полимера, растворимого в морской воде, и 70-10 мас.% негидролизующегося, нерастворимого в воде пленкообразующего полимера (В).

7. Композиция для необрастающего покрытия по п.4, отличающаяся тем, что негидролизующийся, нерастворимый в воде пленкообразующий полимер (В) представляет собой полимер акрилового сложного эфира или винилового простого эфира.

8. Применение композиции для необрастающих покрытий по любому из пп.1-7 для защиты погруженных в воду искусственных конструкций, таких как корпуса судов, буи, буровые платформы, нефтедобывающие вышки и трубы.