



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

C09D 5/16 (2006.01)*C08F 220/06* (2006.01)*C08F 220/34* (2006.01)*C08F 220/60* (2006.01)*C08F 220/38* (2006.01)*C08F 220/28* (2006.01)**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2011109188/04, 10.08.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
10.08.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:

13.08.2008 EP 08162288.8

26.08.2008 US 61/091,813

(43) Дата публикации заявки: 20.09.2012 Бюл. № 26

(45) Опубликовано: 27.12.2013 Бюл. № 36

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: EP 0663409 A1, 19.07.1995. EP 0529693 A2,
03.03.1993. RU 2318696 C2, 10.03.2008. RU
2198890 C2, 20.02.2003.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 14.03.2011(86) Заявка РСТ:
EP 2009/060317 (10.08.2009)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2010/018144 (18.02.2010)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул.Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. А.В.Мицу, рег.№ 364

(72) Автор(ы):

ФИННИ Алистэр Эндрю (GB),

ПРАЙС Клэйтон (GB),

РЭМСДЕН Ричард Марк (GB)

(73) Патентообладатель(и):

АКЦО НОБЕЛЬ КОАТИНГС

ИНТЕРНЭШНЛ Б.В. (NL)

(54) ПОЛИМЕР С СОЛЕВЫМИ ГРУППАМИ И КОМПОЗИЦИЯ ПРОТИВООБРАСТАЮЩЕГО ПОКРЫТИЯ, СОДЕРЖАЩАЯ УКАЗАННЫЙ ПОЛИМЕР

(57) Реферат:

Изобретение относится к пленкообразующему полимеру, к вариантам способа его получения, а также к противообрастающей покрывающей композиции и ее применению. Пленкообразующий полимер имеет подвешенную к главной цепочке соль, которая образована (i) основной группой с первой pK_a сопряженной кислоты, по меньшей мере, 4,0 и (ii) органической кислоты с первой pK_a 2,0 или меньше. При этом основная группа

ковалентно связана с главной цепочкой полимера и представляет собой триалкиламин, диалкиламин или гетероциклическое азотное основание. Органическая кислота представляет собой сульфоновую кислоту, содержащую алифатическую, ароматическую или аралкильную углеводородную группу. Способ получения полимера включает стадию полимеризации мономеров, причем, по меньшей мере, часть мономеров представляет собой мономерные соли, полученные из вышеуказанной кислоты и основания.

Противообрастающая композиция содержит в своем составе пленкообразующий полимер и ингредиент, имеющий биоцидные свойства в морской воде. Такую композицию применяют для защиты конструкций, погруженных в воду, таких как корпуса судов, бакены, буровые

платформы, опоры нефтяных вышек и трубопроводы. Изобретение позволяет повысить химическую стабильность композиции при хранении. 5 н. и 5 з.п. ф-лы, 1 табл., 2 пр.

RU 2 5 0 2 7 6 5 C 2

RU 2 5 0 2 7 6 5 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C09D 5/16 (2006.01)*C08F 220/06* (2006.01)*C08F 220/34* (2006.01)*C08F 220/60* (2006.01)*C08F 220/38* (2006.01)*C08F 220/28* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2011109188/04, 10.08.2009**(24) Effective date for property rights:
10.08.2009

Priority:

(30) Convention priority:

13.08.2008 EP 08162288.8**26.08.2008 US 61/091,813**(43) Application published: **20.09.2012 Bull. 26**(45) Date of publication: **27.12.2013 Bull. 36**(85) Commencement of national phase: **14.03.2011**

(86) PCT application:

EP 2009/060317 (10.08.2009)

(87) PCT publication:

WO 2010/018144 (18.02.2010)

Mail address:

129090, Moskva, ul.B.Spaskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. A.V.Mitsu, reg.№ 364

(72) Inventor(s):

FINNI Alistehr Ehndrju (GB),**PRAJS Klehjtton (GB),****REhMSDEN Richard Mark (GB)**

(73) Proprietor(s):

AKTsO NOBEL' KOATINGS INTERNEhShNL**B.V. (NL)****(54) POLYMER WITH SALT GROUPS AND ANTIFOULING COATING COMPOSITION CONTAINING SAID POLYMER**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: film-forming polymer has a salt suspended from its backbone, said salt being formed from (i) a basic group with a first pK_a of the conjugate acid of at least 4.0 and (ii) an organic acid with a first pK_a of 2.0 or less. Said basic group is covalently bonded to the polymer backbone and is trialkylamine, dialkylamine or a heterocyclic nitrogen base. The organic acid is a sulphonic acid containing an aliphatic, aromatic or aralkyl

hydrocarbon group. The method of producing the polymer includes a step of polymerising monomers, wherein some of the monomers are monomer salts obtained from said acid and base. The antifouling composition contains the film-forming polymer and an ingredient having biocidal properties in seawater. Such a composition is used to protect structures immersed in water, such as ship hulls, buoys, drilling platforms, oil production rigs and pipes.

EFFECT: invention increases chemical stability of the composition during storage.

Настоящее изобретение относится к полимеру и его применению в противообрастающих красках используемых в морской среде.

Созданные человеком конструкции, такие как судовые корпуса, буровые платформы, нефтяные вышки и трубопроводы, которые погружены в воду, 5 подвержены биологическому обрастанию водными организмами, такими как зеленые и бурые водоросли, ракушки, мидии и т.д. Такие конструкции обычно являются металлическими или деревянными, но также могут включать другие конструкционные материалы, такие как бетон. Указанное биологическое обрастание является вредным 10 для корпусов судов, так как оно повышает фрикционное сопротивление во время движения в воде, причем следствием является пониженная скорость и повышенные затраты на топливо. Обрастание является вредным для статических конструкций, таких как опоры буровых платформ и нефтяных вышек, во-первых, потому что сопротивление толстых слоев биологического обрастания волнам и течениям может 15 вызывать непредсказуемые и потенциально опасные деформации в конструкции; и, во-вторых, потому что биологическое обрастание затрудняет инспекцию конструкции на дефекты, такие как растрескивание под действием напряжений и коррозия. Обрастание является вредным в трубах, таких как заборы и сливы охлаждающей воды, так как площадь эффективного поперечного сечения уменьшается из-за обрастания, в 20 результате чего снижаются расходы.

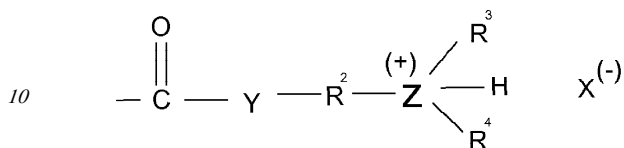
Известно, что использование противообрастающей краски, например, в качестве верхнего покрытия корабельных корпусов, замедляет заселение и развитие морских 25 организмов, таких как ракушки и водоросли, обычно за счет высвобождения биоцида для морских организмов.

Традиционно противообрастающие краски содержат относительно инертное связующее вещество с биоцидным пигментом, который выщелачивается из краски. Среди связующих веществ, которые используют, находятся виниловые смолы и 30 древесная смола. Виниловые смолы нерастворимы в морской воде, и в красках на их основе используют высокую концентрацию пигмента с тем, чтобы иметь контакт между частицами пигмента для обеспечения выщелачивания. Древесная смола является чрезвычайно хрупкой смолой, которая очень мало растворима в морской воде. Противообрастающие краски на основе древесной смолы называют 35 растворимой матрицей или размываемыми красками. Биоцидный пигмент постепенно выщелачивается из матрицы связующего вещества на основе древесной смолы, оставляя скелетную матрицу древесной смолы, которая смывается с поверхности корпуса, обеспечивая возможность выщелачивания биоцидного пигмента из глубины 40 внутри пленки краски.

В последние годы многие удачные противообрастающие краски представляли собой «самополирующиеся сополимерные» краски на основе полимерного связующего вещества, к которому химически присоединены биоцидные остатки 45 триорганолова и из которого биоцидные остатки постепенного гидролизуются по действием морской воды. В таких связующих системах боковые группы линейного полимерного звена отщепляются на первой стадии по реакции с морской водой, причем полимерный каркас, который остается, в результате становится растворимым в воде или диспергируемым в воде. На второй стадии растворимый в воде или 50 диспергируемый в воде каркас на поверхности слоя краски на судне смывается или размывается. Такие системы красок описаны, например, в публикации GB-A-1457590.

Однако использование триорганолова запрещено по всему миру. Следовательно, есть необходимость в альтернативных веществах, препятствующих обрастанию,

которые могут быть использованы в противообрастающих композициях. Один из таких альтернативных вариантов описан в публикации WO 05/075581. Покрывающая композиция, описанная в этом документе, включает связующий полимер, содержащий боковую цепь в главной цепочке одной или нескольких солей аминной или фосфиновой функциональных групп и/или одной или нескольких солей фосфиновых функциональных групп, включающую группу формулы (I):



В этой формуле:

Y представляет собой O или NH,

Z представляет собой N или P,

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

R³ и R⁴ независимо друг от друга представляют собой атом водорода или алкильную группу или необязательно замещенную фенильную группу, и

X представляет собой анионный остаток кислоты, содержащей алифатическую, ароматическую или алкарильную углеводородную группу, содержащую, по меньшей мере, 5 атомов углерода.

Комбинации кислота/основание, описанные в этом документе, представляют собой триалкиламиновые основания с длинноцепочечными карбоновыми кислотами типа древесной смолы и пальмитиновой кислоты. То есть, представляют собой комбинации относительно сильного основания с относительно слабой кислотой.

Установлено, что химическая стабильность таких систем может быть дополнительно улучшена, если солевая боковая цепь к главной цепочке полимера представляет собой комбинацию сильной кислоты и сильного основания.

Относительная сила кислоты и основания непосредственно влияют на стабильность соли, которую получают. Относительную силу кислоты и основания определяют не только кислотная или основная функциональная группа, а все другие заместители в молекуле, в том числе заместители, которые пространственно далеко удалены от функциональной группы кислоты и основания.

Таким образом, настоящее изобретение относится к пленкообразующему полимеру, несущему боковую цепь в его главной цепочке соли (i) основной группы с первой pK_a сопряженной кислоты, по меньшей мере, 4,0; и (ii) органической кислоты с первой pK_a 2,0 или меньше; причем указанная основная группа ковалентно связана с главной цепочкой полимера.

«Первая pK_a органической кислоты» определяет относительную силу кислоты и может быть выражена в виде отрицательного логарифма константы диссоциации или ионизации в водной среде самой большой кислотной группы, которая присутствует. Значение первой pK_a кислоты падает по мере повышения силы кислоты.

«Сопряженная кислота» представляет собой протонированную форму основания. «Первая pK_a сопряженной кислоты» определяет относительную силу основания и может быть выражена в виде отрицательного логарифма константы диссоциации или ионизации в водной среде сопряженной кислоты самой большой основной группы, которая присутствует. Значение первой pK_a сопряженной кислоты повышается по мере повышения силы основания.

Первая pK_a кислоты и первая pK_a сопряженной кислоты основания могут быть рассчитаны из распределения частичного заряда и атомной поляризуемости микросфер с использованием эмпирических линейных или нелинейных уравнений.

Подходящий способ описан в публикациях: Szegezdi, Csizmadia (New method for pK_a estimation, presented at eCheminformatics, November 10-14, 2003); Szegezdi, Csizmadia (Prediction of dissociation constants using microconstants (presented at the American Chemical Society National Meeting, March, 28 April 2004, updated April 15th 2004)); Szegezdi, Csizmadia (A method for calculating pK_a values of small and large molecules; presented at the American Chemical Society Spring Meeting, March, 25-29th 2007).

Основная группа имеет первую pK_a сопряженной кислоты, по меньшей мере, 4,0, предпочтительно, по меньшей мере, 5,0, более предпочтительно, по меньшей мере, 6,0, даже более предпочтительно, по меньшей мере, 7,0 и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 8,0.

Примерами подходящих основных групп являются основные группы, содержащие атом азота или фосфора, такие как основные группы аминов, гетероциклических азотных оснований и фосфинов, имеющие первую pK_a сопряженной кислоты, по меньшей мере, 4,0. Более предпочтительными основными группами являются алкиламиновые группы, такие как триалкиламиновые группы и диалкиламиновые группы, и пиридиновые группы, имеющие первую pK_a сопряженной кислоты, по меньшей мере, 4,0. Алкильные группы таких аминокислот предпочтительно являются небольшими, такими как метильная и/или этильная группы.

Как упоминалось ранее, относительную силу основания определяет не только основная функциональная группа, а все другие заместители в молекуле, в том числе заместители, которые пространственно далеко удалены от функциональной группы основания.

Из вышесказанного следует, что основные группы должны быть способны к протонированию. Четвертичные аммонийные группы, таким образом, не рассматривают в качестве основных групп или их сопряженных кислот.

Органическая кислота имеет первую pK_a 2,0 или меньше, предпочтительно 1,0 или меньше, более предпочтительно 0,0 или меньше, даже более предпочтительно -1,0 или меньше.

Органические сульфоновые кислоты, содержащие алифатическую, ароматическую или аралкильную углеводородную группу и имеющие первую pK_a 2,0 или меньше, являются предпочтительными органическими кислотами для применения в настоящем изобретении. Примерами подходящих органических сульфоновых кислот являются камфорсульфоновая кислота, бензолсульфоновая кислота, п-толуолсульфоновая кислота, циклогексансульфоновая кислота, октансульфоновая кислота, бутансульфоновая кислота, этансульфоновая кислота, метансульфоновая кислота, додецилбензолсульфоновая кислота, додекансульфоновая кислота, мезитиленсульфоновая кислота, 2,4,6-триизопропилбензолсульфоновая кислота и бета-нафтилсульфоновая кислота. С другой стороны, органическая кислота, имеющая pK_a 2,0 или меньше, может быть кислотой, обладающей биоцидными свойствами в морской среде. Примером подходящей органической кислоты, имеющей биоцидные свойства в морской среде, является сложный эфир серной кислоты, такой как зостериновая (zosteric) кислота.

Как упоминалось ранее, относительную силу кислоты определяет не только функциональная группа кислоты, а все другие заместители в молекуле, в том числе заместители, которые пространственно далеко удалены от функциональной группы

кислоты.

Полимер настоящего изобретения может быть получен полимеризацией
мономерной соли, полученной из органической кислоты, имеющей первую pK_a 2,0 или
5 сопряженной кислоты, по меньшей мере, 4,0, или смеси таких мономерных солей,
необязательно в комбинации с одним или несколькими сомономерами.

Способное к полимеризации основание предпочтительно представляет собой
содержащий основную группу олефин-ненасыщенный мономер, такой как
10 (мет)акрилатный или виниловый мономер. Примерами подходящих мономерных
солей являются органические сульфонатные соли диалкиламиноалкил(мет)-акрилатов,
диалкиламиноалкил(мет)акриламидов и винилпиридинов. Примерами подходящих
диалкиламиноалкил(мет)акрилатов являются диметиламиноэтил(мет)акрилат,
15 диэтиламиноэтил(мет)акрилат, диметиламинопропил(мет)акрилат и
диэтиламинопропил(мет)-акрилат; примерами подходящих
диалкиламиноалкил(мет)акрил-амидов являются диметиламиноэтил(мет)акриламид,
диэтиламино-этил(мет)акриламид, диметиламинопропил(мет)акриламид и
диэтиламинопропил(мет)акриламид; примерами винилпиридинов являются 4-
20 винилпиридин и 2-винилпиридин.

Полимер в соответствии с настоящим изобретением, как указано, является
пленкообразующим, что означает, что если он находится в покрывающей композиции,
то он может образовывать часть связующей системы.

Полимер в соответствии с настоящим изобретением предпочтительно получают из
25 смеси мономеров, содержащей, по меньшей мере, 5% мол., более предпочтительно, по
меньшей мере, 10% мол. одной или нескольких мономерных солей. Предпочтительно
менее чем 70% мол., более предпочтительно менее чем 60% мол. мономеров, из
которых получен полимер, составляет мономерная соль.

Мономеры, которые могут быть сополимеризованы с мономерной солью с
30 образованием полимера в соответствии с настоящим изобретением, включают
различные олефинненасыщенные мономеры типа сложных эфиров акрилатов или
метакрилатов, олефин-ненасыщенных карбоновых кислот, стирола и
олефинненасыщенных триорганосилильных эфиров.

Примерами сложных эфиров, (мет)акрилатов, являются метил(мет)акрилат,
этил(мет)акрилат, бутил(мет)акрилат, 2-этилгексил(мет)акрилат, 2-
35 гидроксипропил(мет)акрилат, циклогексил(мет)акрилат, метоксиэтил(мет)акрилат,
(мет)акрилат моноалкилового эфира полиоксиэтиленгликоля, такой как метакрилат
монометилового эфира полиоксиэтилен($n=8$)гликоля, и изоборнил(мет)акрилат.

Примерами олефинненасыщенных карбоновых кислот являются акриловая
кислота, метакриловая кислота и сложные эфиры или амиды акриловой кислоты или
метакриловой кислоты с кислотной функциональностью, такие как моно-2-
40 (метакрилоилокси)-этилсукцинат, моно-2-(метакрилоилокси)этилфталат, 2-акрил-
амидогликолевая кислота и 3-акриламидо-3-метилмасляная кислота.

Олефинненасыщенная карбоновая кислота необязательно может быть дополнительно
введена в реакцию, до или после полимеризации, с образованием реагирующей с
морской водой группы, такой как сложный эфир с металлом типа описанного в
50 публикации WO 00/043460. Примерами олефинненасыщенных триорганосилильных
сложных эфиров являются триорганосилил-акрилат и метакрилат, такие как
триметилсилил(мет)акрилат, триэтилсилил(мет)акрилат, три- n -
пропилсилил(мет)акрилат, триизопропилсилил(мет)акрилат, три- n -

бутилсилил(мет)акрилат, триизобутилсилил(мет)акрилат, три-трет.-бутилсилил(мет)акрилат, три-н-амилсилил(мет)акрилат, три-н-гексилсилил(мет)акрилат, три-н-октилсилил(мет)акрилат, три-н-додецил-силил(мет)акрилат, трифенилсилил(мет)акрилат, три-п-метил-фенилсилил(мет)акрилат, трибензилсилил(мет)акрилат, диметил-фенилсилил(мет)акрилат, диметилциклогексилсилил(мет)акрилат, этилдиметилсилил(мет)акрилат, н-бутилдиметилсилил(мет)акрилат, трет.-бутилдиметилсилил(мет)акрилат, диизопропил-н-бутилсилил(мет)акрилат, н-октил-н-бутилсилил(мет)акрилат, диизопропил-стеарилсилил(мет)акрилат, дициклогексилфенилсилил(мет)акрилат, трет.-бутилдифенилсилил(мет)акрилат и лаурилдифенилсилил(мет)акрилат.

С другой стороны, полимер настоящего изобретения может быть получен путем добавления кислоты, имеющей первую pK_a 2,0 или меньше, к полимеру, полученному из способного к полимеризации мономерного основания, имеющего первую pK_a сопряженной кислоты, по меньшей мере, 4,0, и необязательно одного или нескольких сомономеров. Полимер, получаемый из мономерного основания, предпочтительно получают из мономерной смеси, содержащей, по меньшей мере, 5% мол., более предпочтительно, по меньшей мере, 10% мол. одного или нескольких мономерных оснований. Предпочтительно менее чем 70 % мол., более предпочтительно менее чем 60% мол. мономеров, из которых получают полимер, составляет мономерное основание.

Примерами подходящих мономерных оснований являются диалкиламиноалкил(мет)акрилаты, диалкиламиноалкил(мет)акрил-амиды и винилпиридины. Примерами подходящих диалкиламино-алкил(мет)акрилатов являются диметиламиноэтил(мет)акрилат и диэтиламиноэтил(мет)акрилат; примерами подходящих диалкил-аминоалкил(мет)акрилатов являются диметиламиноэтил(мет)акрил-амиды и диэтиламиноэтил(мет)акриламида; примерами винил-пиридинов являются 4-винилпиридин и 2-винилпиридин.

Примерами сомономеров являются различные олефин-ненасыщенные мономеры типа сложных эфиров акрилатов или метакрилатов, олефинненасыщенных карбоновых кислот, стирола и олефинненасыщенных триорганосилильных сложных эфиров, которые упоминались выше относительно сополимеризации с мономерными солями.

Настоящее изобретение также относится к применению полимера настоящего изобретения в противообрастающих покрывающих композициях. Такие покрывающие композиции могут содержать ингредиент, имеющий биоцидные свойства в морской среде. Такой ингредиент может быть пигментным или непигментным. Может быть использована смесь ингредиентов, имеющих биоцидные свойства. Примерами подходящих биоцидов являются неорганические металлсодержащие биоциды, например, оксиды меди, тиоцианат меди, медная бронза, карбонат меди, хлорид меди, медно-никелевые сплавы; органометаллические биоциды, например, пиритион цинка (цинковая соль 2-пиридин-тиол-1-оксида), пиритион меди, бис-(N-циклогексильдiazений-диокси)медь, этилен-бис(дитиокарбамат) цинка (то есть, цинеб), диметилдитиокарбамат цинка (цирам) и этилен-бис(дитио-карбамат) марганца, образующий комплекс с солью цинка (то есть, манкозеп); и органические биоциды, например, формальдегид, моногидрохлорид додецилгуанидина, тиабендазол, N-тригалометилтиофталимиды, тригалометилтиосульфамиды, N-арил-малеимиды, такие как N-(2,4,6-трихлорфенил)малеимид, 3-(3,4-дихлорфенил)-1,1-диметилмочевина (диурон), 2,3,5,6-тетрахлор-4-(метилсульфонил)пиридин, 2-

метилтио-4-бутиламино-6-цикло-пропиламино-сим-триазин, 3-бензо[b]тиенил-5,6-дигидро-1,4,2-оксатиазин-4-оксид, 4,5-дихлор-2-(н-октил)-3(2H)-изотиазолон, 2,4,5,6-тетрахлоризофталонитрил, толилфлуанид, дихлофлуанид, 3-йод-2-пропинилбутилкарбамат, медетомидин, бораны, такие как трифенилборан пиридина, производное 2-тригалогенметил-3-галоген-4-цианопиррола, замещенное в 5-ом положении и необязательно в 1-ом положении, такое как 2-(п-хлорфенил)-3-циано-4-бром-5-трифторметилпиррол, и фуранон, такой как 3-бутил-5-(дибромметилен)-2(5H)-фуранон, и их смеси.

В одном из предпочтительных вариантов настоящего изобретения покрывающая композиция содержит умеренно растворимый неорганический металлсодержащий биоцид на основе меди в комбинации с одним или несколькими органометаллическими или органическими биоцидами. В другом предпочтительном варианте настоящего изобретения покрывающая композиция по существу не содержит неорганический металлсодержащий биоцид на основе меди.

Противообрастающая покрывающая композиция предпочтительно содержит полимер в соответствии с настоящим изобретением в количестве, по меньшей мере, 3% масс., предпочтительно, по меньшей мере, 6% масс., более предпочтительно, по меньшей мере, 10% масс. Обычно он присутствует в количестве, самое большее, 60 %масс., предпочтительно, самое большее, 50% масс., более предпочтительно, самое большее, 45% масс. Общее количество ингредиентов, имеющих биоцидные свойства для водных организмов, предпочтительно составляет от 0,1 до 70% масс., более предпочтительно от 1 до 60% масс., даже более предпочтительно от 2 до 55% масс. из расчета на общую массу покрывающей композиции.

Помимо ингредиента, имеющего биоцидные свойства в морской среде, покрывающая композиция может содержать (другие) пигменты. Например, композиция может содержать пигменты, которые реагируют с морской водой или растворимы в морской воде, такие как оксид цинка или гипс; или пигменты, которые не реагируют с морской водой и могут быть плохо нерастворимы в морской воде (растворимость ниже 0,5 массовых частей на миллион), такие как диоксид титана или оксид железа; или органические пигменты, такие как фталоцианин или азокпигменты. Такие плохо нерастворимые пигменты предпочтительно используют в количестве менее чем 60 % масс. из расчета на общее пигментное содержание краски, наиболее предпочтительно менее чем 40%.

Противообрастающая покрывающая композиция может дополнительно содержать материал древесной смолы в качестве дополнительного связующего материала.

Отношение связующего материала древесной смолы к полимеру в соответствии с настоящим изобретением влияет на прочность пленки краски и/или на контролируемую эрозию матрицы краски на основе древесной смолы.

В соответствии с предпочтительным вариантом изобретения противообрастающая покрывающая композиция содержит материал древесной смолы и полимер в соответствии с настоящим изобретением в массовом отношении, по меньшей мере, 1:99, более предпочтительно, по меньшей мере, 5:95, даже более предпочтительно, по меньшей мере, 25:75, и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 35:65. Массовое отношение древесной смолы к полимеру настоящего изобретения предпочтительно составляет не выше чем 99:1, более предпочтительно не выше чем 80:20.

Материал древесной смолы предпочтительно представляет собой древесную смолу, более предпочтительно канифоль или, с другой стороны, талловую канифоль или живичную канифоль. Основным химическим компонентом древесной смолы является

абиетиновая кислота. Древесная смола может быть любой из сортов, имеющих в продаже, предпочтительно сортом, продаваемым как канифоль WW (water white).
 Материал древесной смолы, с другой стороны, может представлять собой
 производное древесной смолы, например, канифоль, модифицированную малеиновым
 производным или модифицированную фумаровым производным, гидрированную
 канифоль, формилированную канифоль или полимеризованную древесную смолу, или
 металлическую соль древесной смолы, такую как розинат кальция, магния, меди или
 цинка.

Кроме того, противообрастающая покрывающая композиция может содержать
 негидролизующийся, нерастворимый в воде пленкообразующий полимер (В). Такой
 негидролизующийся, нерастворимый в воде пленкообразующий полимер (В) может
 представлять собой, например, винилэфирный полимер, например,
 поли(винилалкиловый эфир), такой как поливинилизобутиловый эфир, или сополимер
 винилалкилового эфира с винилацетатом или винилхлоридом, акрилатный полимер,
 такой как гомополимер или сополимер одного или нескольких алкилакрилатов или
 метакрилатов, которые предпочтительно содержат от 1 до 6 атомов углерода в
 алкильной группе и могут содержать сомономер, такой как акрилонитрил или стирол,
 и винилацетатный полимер, такой как поливинилацетат или винилацетат/винил-
 хлоридный сополимер. Другими примерами приемлемых полимеров (В) являются
 модифицированные алкидные смолы, эпоксиполимеры, сложные эпоксиэфиры,
 эпоксиуретаны, полиуретаны, льняное масло, касторовое масло, соевое масло и
 производные таких масел, и хлорсодержащие сополимеры. Полимер (В), с другой
 стороны, может представлять собой полиамид, в особенности полиамид, имеющий
 пластифицирующий эффект, такой как полиамид димера жирной кислоты или
 полиамид, продаваемый под торговым названием «Santiciser».

Полимер (В) предпочтительно присутствует в противообрастающей покрывающей
 композиции в количестве менее чем 99% масс. от суммарного содержания связующего
 вещества покрывающей композиции, более предпочтительно менее чем 75%, и более
 предпочтительно менее чем 65%.

В другом варианте противообрастающая покрывающая композиция может
 содержать один или несколько пленкообразующих полимеров (С), которые реагируют
 с водой, незначительно растворимы в воде или чувствительны к воде, но которые не
 имеют групп, привешенных к их главной цепочке, которые представляют собой
 соль (i) основной группы с первой pK_a сопряженной кислоты, по меньшей мере, 5,
 и (ii) органической кислоты с первой pK_a 2,0 или меньше.

Полимер (С) предпочтительно присутствует в противообрастающей покрывающей
 композиции в количестве менее чем 99% масс. из расчета на общее содержание
 связующего вещества покрывающей композиции, более предпочтительно менее
 чем 75%, и наиболее предпочтительно менее чем 65 %.

Примером подходящего полимера (С) является полимер, описанный в
 публикации WO 00/043460, имеющий акриловую главную цепочку, несущую, по
 меньшей мере, одну концевую группу формулы:



где X представляет собой $-C(=S)-$, $-P(=O)-$ или $-P(=O)<$, или предпочтительно $-C(=O)-$,

M представляет собой металл, выбранный из цинка, теллура или предпочтительно
 меди,

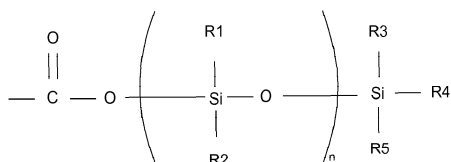
n представляет собой целое число от 1 до 2; и R представляет собой органический
 остаток, выбранный из:

$-S-C(=S)-R^1$, $-O-C(=S)-R^1$, $-O-R^1$, $-S-R^1$, $-O-S(=O)_2-R^1$, или предпочтительно $-O-C(=O)-R^1$; где R^1 представляет собой одновалентный органический остаток.

Другим примером подходящего полимера (С) является пленкообразующий полимер с кислотной функциональностью, кислотные группы которого блокированы четвертичными аммониевыми группами или четвертичными фосфониевыми группами, как описано в публикации WO 02/02698, или органическими аминами, предпочтительно содержащими алифатические углеводородные группы, имеющие от 8 до 25 атомов углерода, как описано в публикации EP 0529693.

Другим примером подходящего полимера (С) является полимер, содержащий четвертичные аммониевые группы и/или четвертичные фосфониевые группы, связанные (привешенные) к главной цепочке полимера, причем указанные четвертичные аммониевые группы и/или четвертичные фосфониевые группы нейтрализованы или, другими словами, блокированы или закрыты противоионами, содержащими анионный остаток кислоты, имеющей алифатическую, ароматическую или алкарильную углеводородную группу, содержащую, по меньшей мере, 6 атомов углерода. Такие системы описаны в публикации WO 04/018533.

Другим примером подходящего полимера (С) является силилэфирный сополимер, содержащий, по меньшей мере, одну боковую цепочку, несущую, по меньшей мере, одну концевую группу, который описан в публикации WO 05/005516. Такой полимер содержит, по меньшей мере, одну боковую цепочку, несущую, по меньшей мере, одну концевую группу в соответствии с формулой:



где n принимает значения 0 или целые числа от 1 до 50, и R^1 , R^2 , R^3 , R^4 и R^5 каждый независимо друг от друга выбраны из группы, включающей необязательно замещенный C_1 - C_{20} -алкил, необязательно замещенную C_1 - C_{20} -алкокси-группу, необязательно замещенный арил и необязательно замещенную арилокси-группу.

Предпочтительно, по меньшей мере, одна из групп R^1 - R^5 в силилэфирном сополимере представляет собой метил, изопропил, n -бутил, изобутил или фенил. Более предпочтительно n принимает значение 0 и R^3 , R^4 и R^5 являются одинаковыми или разными и представляют собой изопропил, n -бутил или изобутил.

Такой полимер может быть получен сополимеризацией одного или нескольких способных к полимеризации виниловых мономеров с одним или несколькими мономерами, содержащими одну или несколько олефиновых двойных связей и одну или несколько описанных выше концевых групп.

Другими примерами подходящих полимеров (С) являются поливинилметилэфир, поливинилэтиловый эфир, алкидные смолы, модифицированные алкидные смолы, полиуретаны, насыщенные полиэфирные смолы и поли- N -винилпироллидоны.

Противообрастающая покрывающая композиция также может содержать растворитель, например, ароматический углеводород, такой как ксилол, толуол или триметилбензол; спирт, такой как n -бутанол; эфир спирта, такой как бутоксиэтанол или метоксипропанол; сложный эфир, такой как бутилацетат или изоамилацетат; эфирэфир, такой как этоксиэтилацетат или метоксипропилацетат; кетон, такой как метилизобутилкетон или метилизоамилкетон; алифатический углеводород, такой как уайт-спирит; или смесь двух или более таких растворителей. С другой стороны,

противообрастающая покрывающая композиция может быть на водной основе.

Противообрастающая покрывающая композиция также может включать неполимерный пластификатор. Такой пластификатор может присутствовать, например, в количестве до 50% масс. из расчета на суммарную массу полимера, наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 10% и до 35% масс. из расчета на суммарную массу полимера. Примерами таких пластификаторов являются сложные эфиры, фталаты, такие как дибутилфталат, бутилбензил-фталат или диоктилфталат, триэфиры фосфатов, такие как трикрезил- или трис(изопропил)фенилфосфат, или хлорированные парафины.

Противообрастающая покрывающая композиция также может содержать другие добавки, например, обычные загустители, особенно тиксотропные агенты, такие как диоксид кремния, бентонит или полиамидный воск, и/или стабилизаторы, например, цеолиты или алифатические или ароматические амины, такие как дегидроабиетиламин.

ПРИМЕРЫ

Общие методики

Получение полимера

В реактор реакции полимеризации, содержащий приблизительно 350 г смеси ксилол: бутанол (1:1) при 85°C, добавляют в течение 3,5 часа при механическом перемешивании раствор мономеров, содержащий 0,47 моля мономерной соли в 200 г смеси ксилол:бутанол (1:1), 0,94 моля изоборнилметакрилата, 0,94 моля н-бутилметакрилата и 0,0235 моля инициатора 2,2'-азоди(2-метилбутиронитрил) (AMBN). По окончании добавления температуру повышают до 95°C и добавляют повышенное количество AMBN (0,0117 моля). Реакционную смесь поддерживают при этой температуре еще 2 часа. После охлаждения раствор полимерного продукта помещают в емкость для хранения.

Составление краски

Полимеры формируют в противообрастающие краски, содержащие приблизительно 33% масс. полимерного раствора, приблизительно 43% масс. содержащего медь биоцида, приблизительно 12% масс. оксида цинка, приблизительно 5% масс. растворителя (ксилола) и 7% масс. других пигментов, дисперсантов и тиксотропных агентов. Краски получают с использованием методов высокоскоростной дисперсии.

Сравнительный пример А

В данном примере полимер, содержащий соль сильного основания и слабой кислоты, получают в соответствии с общей методикой, описанной выше. Мономерная соль, используемая для получения полимера, представляет собой соль сильного основания диметиламинопропилметакриламида (первая pK_a 9,30), а компонентом слабой кислоты является пальмитиновая кислота (pK_a 4,95).

Такую мономерную соль получают путем растворения 80 г (0,47 моля) диметиламинопропилметакриламида в 300 г метанола при перемешивании в двухгорлой круглодонной колбе объемом 2 л. В колбу добавляют порошкообразную пальмитиновую кислоту (120,49 г, 0,47 моль). Полученную суспензию перемешивают при комнатной температуре в течение ночи, при этом имеет место растворение пальмитиновой кислоты, пока происходит образование соли. Полученную бесцветную жидкость отфильтровывают самотеком для удаления любого оставшегося материала в форме частиц, а растворитель удаляют при пониженном давлении. Данные 1H ЯМР подтверждают количественное образование целевого мономера. Полученную вязкую жидкость используют без дополнительной очистки.

Мономерную соль анализируют с использованием инфракрасной (ИК) спектроскопии (анализ твердого образца с использованием инфракрасного спектрометра Avatar 360 с приставкой Golden Gate Diamond ATR). Характерное поглощение свободной пальмитиновой кислоты (карбонильная полоса, $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$) присутствует в спектре данного материала, что указывает на неполное образование соли.

Полимерный раствор, который получен с использованием такой мономерной соли, имеет содержание нелетучих компонентов 49% масс., определенное по потере веса для трех образцов, которые подвергались сушке при 105°C в течение 30 минут.

Вязкость полимерного раствора измерена как 4,85 Пуаз (0,485 Па.сек) при 23°C с использованием вискозиметра Брукфильда с системой «конус-плита».

Определение молекулярной массы полимера проводят с использованием вытеснительной хроматографии (SEC), объединенной с тройным детектированием, и абсолютные молекулярные массы рассчитывают посредством детектирования по светорассеиванию (LS). Полимер имеет среднечисленную молекулярную массу (M_n) 31000, средневесовую молекулярную массу (M_w) 89000 и полидисперсность ($D=M_w/M_n$) 2,9.

Краску готовят с этим полимером в соответствии с общей методикой, описанной выше. Химическую стабильность краски оценивают путем измерения вязкости краски (вискозиметр Брукфильда с системой «конус-плита» при 23°C) и тонины помола (тонина помола по Хегману) через промежутки (до шести месяцев) для двух образцов, хранившихся как при 23°C , так и при 45°C . Полученные результаты представлены ниже в таблице 1.

Как можно увидеть из этой таблицы, вязкость остается по существу постоянной в продолжение испытания, но быстрое увеличение тонины помола наблюдается в образцах, хранившихся как при 23°C , так и при 45°C . Уже через один месяц тонина помола двух образцов выросла от измеренного значения $<40 \text{ мкм}$ после производства до $>100 \text{ мкм}$. Через два месяца тонина помола обоих образцов, как оказалось, увеличивается выше максимального регистрируемого уровня 150 мкм .

Изображения в оптическом микроскопе пленки краски через два месяца хранения при 45°C влажной краски однозначно показывают, что при хранении образуется кристаллический твердый материал, приводя к наблюдаемому увеличению тонины помола. Дополнительная оценка кристаллического твердого вещества с помощью просвечивающей ИК спектроскопии указывает на присутствие пальмитата цинка.

Предполагают, что из-за слабо кислой природы пальмитиновой кислоты, используемой при синтезе мономерной соли, возникает равновесие, включающее солевой продукт, компонент сильного основания и исходные материалы слабой кислоты. Как результат, свободная пальмитиновая кислота является легко доступной, чтобы подвергаться реакции с любым доступным ионом металла или солью, присутствующими в композиции краски. В случае, представленном в примере, обнаруживаемый пальмитат цинка образуется в результате реакции между пигментом оксидом цинка и свободной пальмитиновой кислотой; растворимость цинкового комплекса такова, что при хранении он кристаллизуется из среды краски.

Погружение окрашенной испытуемой панели в воды Newton Ferrers (Юго-восточная Англия) приводит к микробиологическому обрастанию панели со степенью покрытия 81 %.

Пример 1

В этом примере полимер, содержащий соль сильного основания и сильной кислоты,

получают в соответствии с общей методикой, описанной выше. Мономерная соль, используемая для получения полимера, представляет собой соль сильного основания диметиламинопропилметакриламида (первая pK_a 9,30) и сильной кислоты додецилбензолсульфоновой кислоты (pK_a -1,84).

Такую мономерную соль получают путем растворения 80 г (0,47 моль) диметиламинопропилметакриламида в 300 г метанола при перемешивании в двухгорлой круглодонной колбе объемом 2 л. В колбу в течение 1 часа добавляют раствор додецилбензол-сульфоновой кислоты (153,42 г, 0,4699 моль) в смеси ксилол: бутанол (1:1) (100 г). Полученный раствор перемешивают еще 1 час. Данные 1H ЯМР подтверждают количественное образование целевой мономерной соли. Полученную вязкую жидкость используют без дополнительной очистки.

Мономерную соль анализируют с использованием инфракрасной (ИК) спектроскопии (анализ твердого образца с использованием инфракрасного спектрометра Avatar 360 с приставкой Golden Gate Diamond ATR).

Характеристичные поглощения додецилбензолсульфоновой кислоты (ДБСК, DBSA) - при 900, 1100 и 1600 cm^{-1} - отсутствуют в спектре мономерной соли, которая взамен дает четыре четкие полосы поглощения между 1000-1200 cm^{-1} , которые являются характерными для сульфонатных солей. Добавление избытка ДБСК к этому образцу приводит к появлению полос поглощения, характеризующих свободную ДБСК (900, 1100 и 1600 cm^{-1}). Этот факт подтверждает теорию, что при взаимодействии сильного основания и сильной кислоты имеет место полное образование соли.

Полимерный раствор, который получен с использованием такой мономерной соли, имеет содержание нелетучих компонентов 51 % масс., определенное по потере веса для трех образцов, которые подвергались сушке при 105°C в течение 75 минут.

Вязкость полимерного раствора измерена как 8,54 Пуаз (0,854 Па.сек) при 23°C при использовании вискозиметра Брукфильда с системой «конус-плита».

Определение молекулярной массы полимера проводят с использованием вытеснительной хроматографии (SEC), объединенной с тройным детектированием, и абсолютные молекулярные массы рассчитывают посредством детектирования по светорассеиванию (LS). Полимер имеет среднечисленную молекулярную массу (M_n) 26000, средневесовую молекулярную массу (M_w) 58000 и полидисперсность ($D=M_w/M_n$) 2,2.

Краску готовят с этим полимером в соответствии с общей методикой, описанной выше. Химическую стабильность краски оценивают путем измерения вязкости краски (вискозиметр Брукфильда с системой «конус-плита» при 23°C) и тонины помола (тонина помола по Хегману) через промежутки (до шести месяцев) для двух образцов, хранившихся как при 23°C, так и при 45°C. Полученные результаты представлены ниже в таблице 1.

Как можно увидеть из этой таблицы, краска в соответствии с этим примером показывает только умеренное увеличение тонины помола (степень перетира) от <40 мкм после производства до <80 мкм в течение первого месяца хранения как при 23°C, так и при 45°C; и в последствие тонина помола была постоянной в течение остальных 6 месяцев периода испытаний. Вязкость краски также по существу остается постоянной в течение данного периода испытаний при 23°C и 45°C.

Кроме того, находящаяся на хранении краска приводит к образованию гладких пленок без наблюдаемых кристаллических выступов, что позволяет сделать

закключение, что комбинация сильного основания и сильной кислоты приводит к полной реакции при образовании мономерной соли. Полученная краска химически стабильна при хранении в отличие от краски сравнительного примера А.

Погружение окрашенной испытуемой панели в воды Newton Ferrers (Юго-восточная Англия) на такое же время, как и в случае краски сравнительного примера А, приводит к микробиологическому обрастанию панели со степенью покрытия 55%, что позволяет сделать вывод, что полимер в соответствии с настоящим изобретением улучшает противообрастающие характеристики красок в сравнении с полимером сравнительного примера А.

Таблица 1

Время (месяц)	Краска ср. примера А Хранение при 23°C		Краска примера 1 Хранение при 23°C	
	Вязкость (Пуаз/Па·с)	Тонина (мкм)	Вязкость (Пуаз/Па·с)	Тонина (мкм)
0	4,72/0,472	<40	6,40/0,640	<40
1	4,69/0,469	>100	6,75/0,675	<80
2	4,94/0,494	>150	6,62/0,662	<80
3	5,16/0,516	>150	6,49/0,649	<80
6	4,38/0,438	>150	6,10/0,610	<80

	Краска ср. примера А Хранение при 45°C		Краска примера 1 Хранение при 45°C	
	Вязкость (Пуаз/Па·с)	Тонина (мкм)	Вязкость (Пуаз/Па·с)	Тонина (мкм)
0	4,72/0,472	<40	6,40/0,640	<40
1	4,81/0,481	>100	7,17/0,717	<80
2	4,98/0,498	>150	6,58/0,658	<80
3	5,08/0,508	>150	6,43/0,643	<80
6	4,59/0,459	>150	6,41/0,641	<80

Пример 2 и Сравнительные примеры В-Е

Для дополнительной иллюстрации соотношения между pK_a кислота/основание и стабильностью полученного полимера готовят ряд мономерных солей и анализируют с помощью спектроскопических методов.

Каждую мономерную соль получают путем смешения исходных материалов компонентов кислота/основание в метаноле при концентрации 1,968 М. После добавления исходных материалов кислота/основание смесь перемешивают при комнатной температуре 24 часа. Мономерную соль затем выделяют путем упаривания растворителя.

Пример 2 - Мономер, состоящий из сильного основания и сильной кислоты

Мономерным амином, который в данном примере представляет сильное основание, является диметиламиноэтилметакриламид (ДМАЭМА; первая pK_a 8,42), а компонентом сильной кислоты является додецилбензолсульфоновая кислота (ДБСК; pK_a -1,84). По время перемешивания выделяется тепло, указывая на экзотермическую реакцию.

Характеристичные поглощения додецилбензолсульфоновой кислоты (ДБСК) - при 900, 1100 и 1600 cm^{-1} - отсутствуют в спектре мономерной соли, которая взамен дает четыре четкие полосы поглощения между 1000-1200 cm^{-1} , которые являются характерными для сульфонатных солей.

Спектроскопию 1H ЯМР проводят на растворе мономерной соли в $CDCl_3$ (0,0827

М). Пики, связанные с резонансной частотой для обеих групп CH_2 , присутствующих в остатке ДМАЭМА, как показано, в спектре данного образца сдвигаются в слабое поле в сравнении со справочным спектром ДМАЭМА исходного материала ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NMe}_2$, δ 4,25 сдвинут к δ 4,6 и $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NMe}_2$ δ 2,6 сдвинут к δ 3,5). Кроме того, в спектре исходного материала ДМАЭМА обе такие резонансные частоты проявляются в виде триплета, тогда как в спектре мономерной соли для каждой резонансной частоты наблюдается более сложная модель расщепления. Это приписывают изменению в химическом окружении резонансных частот CH_2 в результате полного протонирования соседних остатков NMe_2 . Это указывает на полноту образования соли.

Сравнительный пример В - Мономер, состоящий из сильного основания и слабой кислоты

Мономерным амином, который в данном примере представляет сильное основание, является диметиламиноэтилметакриламид (ДМАЭМА; первая pK_a 8,42), а компонентом слабой кислоты является пальмитиновая кислота (pK_a 4,95).

Характерное поглощение свободной пальмитиновой кислоты (карбонильная полоса, $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$) присутствует в ИК спектре такого материала, что указывает на неполное образование соли.

Спектроскопию ^1H ЯМР проводят на растворе мономерной соли в CDCl_3 (0,0827 М). Пики, связанные с резонансной частотой для обеих групп CH_2 , присутствующих в остатке ДМАЭМА, как показано, в спектре данного образца сдвигаются в слабое поле в сравнении со справочным спектром исходного материала ДМАЭМА ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NMe}_2$, δ 4,25 сдвинут к δ 4,35 и $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NMe}_2$ δ 2,6 сдвинут к δ 2,8). Кроме того, величина изменения в химическом сдвиге, связанном с обеими резонансными частотами, в этом случае значительно меньше, чем наблюдается в спектре примера 2. Кроме того, обе такие резонансные частоты проявляются в виде простых триплетов (как это имеет место в случае спектра исходного материала ДМАЭМА) и не проявляют тонкие структуры, отмеченные в спектре примера 2. Приведенные выше наблюдения подтверждают неполное образование соли в этом случае и указывают на присутствие как исходных материалов, так и солевого продукта кислота-основание в динамическом равновесии.

Сравнительный пример С - Мономер, состоящий из сильного основания и слабой кислоты

Мономерным амином, который в данном примере представляет сильное основание, является диметиламинопропилметакриламид (ДМАПМА; первая pK_a 9,30), а компонентом слабой кислоты является гексановая кислота (pK_a 5,09). По время перемешивания выделяется тепло, что указывает на экзотермическую реакцию.

ИК спектроскопия показывает четкое поглощение при 1700 см^{-1} , характерное для свободной гексановой кислоты. Это указывает на неполное образование соли.

Сравнительный пример D - Мономер, состоящий из слабого основания и сильной кислоты

Мономерным амином, который в данном примере представляет слабое основание, является N-винил-2-пирролидон (NВП; первая pK_a 0,07), а компонентом сильной кислоты является додецил-бензолсульфоновая кислота (pK_a -1,84). По время перемешивания выделяется тепло, что указывает на экзотермическую реакцию.

ИК поглощение, характерное для непрореагировавшей додецилбензолсульфоновой кислоты ($900, 1100$ и 1600 см^{-1}) однозначно присутствует в спектре этого образца. И,

снова, это указывает на неполное образование соли.

Сравнительный пример Е - Мономер, состоящий из слабого основания и слабой кислоты

Мономерным амином, который в данном примере представляет слабое основание, является N-винил-2-пирролидон (НВП; первая pK_a 0,07), а компонентом слабой кислоты является пальмитиновая кислота (pK_a 4,95).

Отмечено, что при добавлении пальмитиновой кислоты к метанольному раствору НВП растворения не происходит и не наблюдается заметного изменения температуры.

Из этих наблюдений можно сделать вывод, что соль не образуется.

Формула изобретения

1. Пленкообразующий полимер, полученный полимеризацией олефин-ненасыщенных мономеров, где полимер имеет подвешенную к главной цепочке соль, которая образована (i) основной группой с первой pK_a сопряженной кислоты, по меньшей мере, 4,0 и (ii) органической кислоты с первой pK_a 2,0 или меньше; причем указанная основная группа ковалентно связана с главной цепочкой полимера, и где основная группа представляет собой триалкиламин, диалкиламин или гетероциклическое азотное основание и кислота представляет собой сульфоновую кислоту, содержащую алифатическую, ароматическую или аралкильную углеводородную группу.

2. Полимер по п.1, где первая pK_a сопряженной кислоты основной группы составляет, по меньшей мере, 8,0.

3. Полимер по п.1 или 2, где первая pK_a органической кислоты составляет менее чем 0,0.

4. Способ получения пленкообразующего полимера по любому из пп.1-3, включающий стадию полимеризации мономеров, причем, по меньшей мере, часть указанных мономеров представляет собой мономерные соли, полученные из органической кислоты, имеющей первую pK_a 2,0 или меньше, и способного к полимеризации основания, имеющего первую pK_a сопряженной кислоты, по меньшей мере, 4,0.

5. Способ по п.4, где от 5 до 70 мол.% указанных мономеров составляют мономерные соли, полученные из органической кислоты, имеющей первую pK_a 2,0 или меньше, и способного к полимеризации основания, имеющего первую pK_a сопряженной кислоты, по меньшей мере, 4,0.

6. Способ получения пленкообразующего полимера по любому из пп.1-3, включающий стадию добавления органической кислоты, имеющей первую pK_a 2,0 или меньше, к полимеру, полученному из мономеров, причем, по меньшей мере, часть указанных мономеров представляет собой мономерные основания, имеющие первую pK_a сопряженной кислоты, по меньшей мере, 4,0.

7. Способ по п.6, где от 5 до 70 мол.% указанных мономеров составляют мономерные основания, имеющие первую pK_a сопряженной кислоты, по меньшей мере, 4,0.

8. Противообрастающая покрывающая композиция, содержащая полимер по любому из пп.1-3 и ингредиент, имеющий биоцидные свойства в морской среде.

9. Противообрастающая покрывающая композиция по п.8, дополнительно включающая материал древесной смолы.

10. Применение противообрастающей покрывающей композиции по п.8 или 9 для защиты созданных человеком конструкций, погруженных в воду, таких как корпуса

судов, бакены, буровые платформы, опоры нефтяных вышек и трубопроводы.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50