

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 685**

51 Int. Cl.:

**D06M 15/227** (2006.01)  
**D06M 15/263** (2006.01)  
**D06M 15/564** (2006.01)  
**D06M 16/00** (2006.01)  
**C09D 5/16** (2006.01)  
**A01N 25/00** (2006.01)  
**A01N 25/10** (2006.01)  
**A01N 25/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.10.2009 E 09740336 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2012 EP 2352876**

54 Título: **Material textil tratado para el uso en ambientes acuáticos**

30 Prioridad:

**04.11.2008 EP 08168285**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**21.03.2013**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**KARL, ULRICH**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 398 685 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Material textil tratado para el uso en ambientes acuáticos

La invención se refiere al uso de un material textil tratado con un agente antiincrustante en ambientes acuáticos, p. ej. pesca o acuicultura.

- 5 La bioincrustación es la acumulación no deseada de microorganismos, plantas y animales sobre superficies artificiales sumergidas en agua dulce o agua marina. La bioincrustación puede disminuir las propiedades de intercambio térmico y las propiedades de flujo de instalaciones técnicas y promueve la corrosión a través de la liberación de ácidos orgánicos fuertes.

La bioincrustación en la acuicultura, específicamente en la maricultura, es un problema debido a que

- 10 - disminuye el oxígeno en el agua dentro de las jaulas de red;
- disminuye el flujo de agua reduciendo el suministro de alimento natural, disminuyendo así el ritmo de crecimiento de los peces o mariscos criados;
- los organismos incrustantes compiten con los animales cultivados por el suministro de nutrientes;
- los organismos incrustantes pueden transportar enfermedades o depredadores o liberar sustancias tóxicas;
- 15 - daña físicamente los equipos (abrasión, fragilidad, peso incrementado).

El cambio de redes (retirada del agua, secado al aire y limpieza en máquinas lavadoras de redes) o la limpieza in situ (limpiadores de alta presión) es costoso:

- trabajo manual (especialmente, los buzos son costosos);
- retirar las redes o la limpieza plantea estrés a los peces (2% de mortalidad; varios días sin crecimiento);
- 20 - fugas incrementadas de peces;
- si las redes se lavan en instalaciones de lavado separadas, necesitan desinfectarse a fin de evitar la propagación de infecciones.

Las especies incrustantes más comunes en las zonas de producción de peces y mariscos son: algas, lapas, mejillones, gusanos tubulares, ascidios e hidroides.

- 25 Las fases iniciales de sucesión en la colonización (bioincrustación) se caracterizan por el predominio de especies que crecen rápidamente, tales como hidroides, cirrípedos (p. ej., lapas), poliquetos, briozoos y ascidios. A menudo, los primeros colonizadores son hidroides, seguidos por otros organismos acuáticos sésiles. Pero en muchos casos, las lapas y/o los ascidios pueden ser los primeros en ligarse a la superficie. La velocidad y la extensión de la colonización están determinadas principalmente por la biomasa y la diversidad de especies incrustantes presentes
- 30 en aguas de alta mar o de costa o de estuario, así como por la abundancia de alimento, factores de crecimiento, contaminantes del agua, materia abrasiva (tal como arena en la zona de mareas), la temperatura del agua y las corrientes de agua fuertes o débiles. Estos factores también pueden conducir a una incrustación que está dominada por uno o unos pocos de los organismos citados anteriormente.

- 35 Se han realizado varios intentos de evitar la bioincrustación de materiales textiles, en particular redes que se usan en ambientes acuáticos, impregnando el material textil con un agente antiincrustante.

JP-A 04-142373 divulga el uso de composiciones de caucho de silicona que contienen grupos polioxilquileno que contienen organopolisiloxano lineales para revestir redes de pesca.

- 40 US 4.883.852 divulga un revestimiento antiincrustante que comprende poli[(met)acrilato de dimetilsiloxano], opcionalmente con otros polímeros vinílicos. La desventaja general de todos los revestimientos de polisiloxano es que cualquier colonización de organismos acuáticos solo se puede retirar si la superficie se mueve a una velocidad superior que la habitualmente encontrada en instalaciones de acuicultura.

JP-A 04-225904 divulga un "control de la disolución de agente antiincrustante" tratando fibras o cabos con uno o

más polímeros hidrófobos preparados a partir de monómeros de éster (met)acrílico etoxilados.

JP-A 01-061404 divulga composiciones antiincrustantes subacuáticas que contienen un peróxido inorgánico. La desventaja de esta invención es la corta duración de la liberación de peróxido debido a que el peróxido es consumido por muchas otras sustancias presentes en el agua marina.

5 JP-A 60-094677 (Kuraray KK) divulga un tratamiento antiincrustante de fibras orgánicas pulverizándolas a la llama con metales tales como cobre, estaño, cadmio, cinc, plomo, bismuto, antimonio, cromo, mercurio y berilio. Obviamente, estos metales son tóxicos para todos los organismos acuáticos y, por lo tanto medioambientalmente hostiles.

10 JP-A 2002-069360 divulga una composición de pintura antiincrustante que contiene (A) un copolímero de (met)acrilato que contiene (a) (a-1) unidades del compuesto vinílico aromático (preferido: estireno) y (a-2) unidades del componente de (met)acrilato de alquilo y (b) unidades del componente de (met)acrilato de hidroxialquilo y (B) un agente antiincrustante orgánico.

15 WO 2005/030405 divulga el uso de copolímeros de bloques/aleatorios en composiciones biocidas, p. ej. uniendo covalentemente un biocida tal como triclosano (convirtiendo su función hidroxilo en una conexión éter). Aunque la hidrólisis del enlace covalente puede liberar el biocida a lo largo del tiempo, la modificación química crea un nuevo biocida que requiere un registro completamente nuevo.

JP-A 2006-188453 divulga un agente antiincrustante para revestir redes de pesca basado en un biocida y ciertos (met)acrilatos de bajo peso molecular.

20 A pesar de las muchas propuestas de composiciones antiincrustantes en la bibliografía, todavía sigue habiendo un amplio margen de mejora, en particular con respecto a la eficacia antiincrustante y la resistencia de los materiales textiles tratados.

Se ha encontrado ahora que ciertos aglutinantes poliméricos son particularmente útiles para impregnar materiales textiles que se usan en aplicaciones acuáticas.

25 Según esto, en un aspecto de la invención se proporciona el uso en un ambiente acuático de un material textil, tratado con un agente antiincrustante, comprendiendo dicho agente antiincrustante

a) uno o más biocidas antiincrustantes orgánicos;

b) un aglutinante polimérico, seleccionado del grupo que consiste en

(A) un aglutinante polietilénico con una masa molecular media  $M_n$  de 1.500 a 20.000 g/mol, obtenible a partir de los siguientes monómeros

30 (A1) de 60 a 95% en peso de etileno,

(A2) de 5 a 40% en peso de al menos un ácido carboxílico insaturado, seleccionado del grupo de

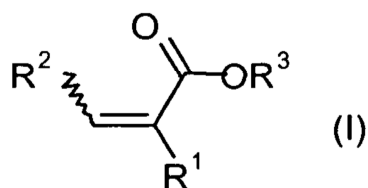
(A2a) ácidos monocarboxílicos  $C_3$ - $C_{10}$  monoetilénicamente insaturados, y

(A2b) ácidos dicarboxílicos  $C_4$ - $C_{10}$  monoetilénicamente insaturados, y

35 (A3) opcionalmente de 0 a 30% en peso de otros monómeros etilénicamente insaturados que son copolimerizables con (A1) y (A2),

basándose las cantidades de monómeros en cada caso en la cantidad total de todos los monómeros empleados;

40 (B) un aglutinante poli(met)acrílico con una masa molecular media  $M_n$  de 40.000 a 250.000, obtenido mediante polimerización en emulsión radicalica de al menos 50% en peso (basado en la cantidad total de todos los monómeros empleados) de uno o más monómeros de fórmula (I),



en la que

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> se seleccionan independientemente de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, que está opcionalmente sustituido con fluoro y que es lineal o ramificado, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, t-butilo, n-pentilo, i-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, i-amilo, n-hexilo, i-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo, preferiblemente alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, terc-butilo; arilo sustituido o no sustituido, preferiblemente arilo C<sub>6</sub> a C<sub>10</sub> sustituido o no sustituido, más preferiblemente arilo C<sub>6</sub> sustituido o no sustituido, por ejemplo fenilo o toliilo; R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son opcionalmente H;

(C) un aglutinante de poliuretano, obtenible mediante la reacción de los siguientes componentes:

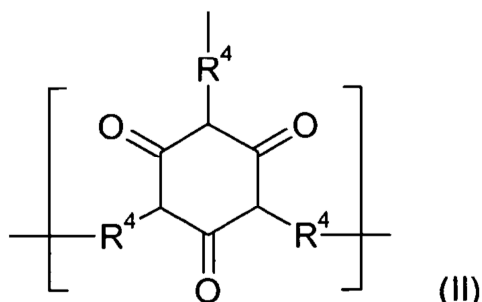
(C1) al menos un diisocianato o poliisocianato, preferiblemente isocianatos, más preferiblemente diisocianatos, alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos que opcionalmente están biuretizados y/o isocianurados, lo más preferiblemente 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilenciclohexano (IPDI) 1,6-diisocianato de hexametileno (HMDI);

(C2) al menos un diol, triol o polioliol, preferiblemente dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos que tienen de 2 a 14, preferiblemente de 4 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente 1,6-hexanodiol o neopentilglicol;

(C3) opcionalmente componentes adicionales, preferiblemente ácido adípico o carbonildiimidazol (CDI); y

(C4) opcionalmente aditivos adicionales;

(D) un aglutinante de poliisocianurato que comprende grupos de la fórmula (II)



en la que R<sup>4</sup> es un residuo de alquileo o arileno dependiendo del isocianato empleado en la preparación del isocianurato.

c) agua o una mezcla de disolventes acuosos que comprende al menos 65% en peso (basado en la mezcla de disolventes total (c)) de agua.

En un aspecto adicional de la invención se proporciona un método para proteger un material textil de la bioincrustación en un ambiente acuático, que comprende la etapa de tratar el material textil con el agente antiincrustante de la invención.

En un aspecto adicional de la invención se proporciona el material textil tratado para la aplicación en un ambiente acuático.

El material textil tratado de la invención tiene una excelente eficacia y estabilidad, específicamente en agua marina.

Material textil

El material tratado para el uso en ambientes acuáticos, preferiblemente subacuáticos, es un material textil. El término "material textil", según se usa en la presente memoria, incluye, pero no se limita a, fibras, hilos, materiales tejidos, materiales no tejidos, materiales de punto de bucle formado, materiales de punto de bucle estirado.

5 En una realización preferida de la invención, el material textil es un material textil y en particular un red. El material textil o la red puede estar hecho de una variedad de fibras naturales y sintéticas, también como combinaciones textiles en forma tejida o no tejida, como géneros de punto o fibras. Fibras naturales son, por ejemplo, algodón, lana, seda, yute o cáñamo. Las fibras sintéticas pueden estar hechas de poliamidas, poliésteres, poliacrilonitrilos, poliolefinas, por ejemplo polipropileno o polietileno, Teflon, y mezclas de fibras, por ejemplo mezclas de fibras sintéticas y naturales. Las poliamidas, las poliolefinas y los poliésteres se prefieren como el material de las fibras.  
10 Las poliamidas y las poliolefinas se prefieren especialmente.

Los tamaños de malla (en el caso de mallas cuadradas) de las redes preferidas dependen del tamaño del organismo que va a ser capturado o cultivado. Generalmente, está en el intervalo de 2 mm a 30 mm, preferiblemente de 10 mm a 30 mm, en particular de 15 mm a 30 mm.

15 Los expertos en la técnica saben que el tamaño de malla de la red se debe adaptar al tamaño de los organismos criados durante su crecimiento. La red también se puede usar para evitar que los depredadores (peces o mamíferos marinos tales como focas, leones marinos, leopardos marinos, etc.) se alimenten de los animales criados. El tamaño de malla usado en tal red protectora estará adaptado al tamaño de los depredadores.

20 Las redes según la invención, que se tratan con un agente antiincrustante de la invención, están hechas generalmente de fibras textiles, teniendo tales fibras un grosor de 0,05 mm a 10 mm. Preferiblemente, las fibras están dispuestas de tal modo que la red comprenda un diseño de mallas con un número par de bordes, donde las mallas se seleccionan del grupo que consiste en:

- mallas tetragonales en la conformación de un romboide con los lados a y b y una altura  $h_a$ , donde la altura  $h_a$  es de 2 mm a 30 mm, y la relación de longitud a altura  $b/h_a$  es de 1:1 a 5:1,
- 25 • mallas hexagonales, que tienen tres pares de lados paralelos, a, b, c, con una distancia de  $h_a$ ,  $h_b$  y  $h_c$  entre los pares de lados respectivos, donde la distancia  $h_a$  es de 0,05 mm a 10 mm, y la relación  $((h_b + h_c)/2) / h_a$  es de 1:1 a 5:1, y
- 30 • mallas octagonales, que tienen cuatro pares de lados paralelos, a, b, c y d, con una distancia de  $h_a$ ,  $h_b$ ,  $h_c$  y  $h_d$  entre los pares de lados respectivos, donde la distancia  $h_a$  es de 2 mm a 30 mm, y la relación  $((h_b + h_c + h_d) / 3) / h_a$  es de 1:1 a 5:1, y donde los términos "longitud" y "altura" se refieren al tamaño del hueco (tamaño de malla) respectivo.

#### Agente antiincrustante

El agente antiincrustante de la invención comprende un biocida antiincrustante orgánico (a), un aglutinante polimérico (b), un componente disolvente (c) y opcionalmente componentes adicionales (d).

#### Biocida antiincrustante orgánico (a)

35 El término "biocida antiincrustante orgánico", según se usa en la presente memoria, comprende cualquier tipo de ingrediente activo adecuado para controlar organismos que provocan la incrustación de materiales textiles en un ambiente acuático que comprende un componente orgánico. El término incluye así biocidas, bactericidas, alguicidas, molusquicidas, artropodocidas, fungicidas, herbicidas, repelentes, retardadores, agentes antiadhesivos (ruptura de la ligazón), inhibidores del crecimiento, inhibidores de la locomoción, supresores de la metamorfosis, agentes anestésicos y narcotizantes generales, agentes que bloquean enzimas específicas que se requieren para la colonización o enzimas que destruyen o impiden tan actividad, como p. ej. proteasas, hidrolasas, oxidasas, peroxidadas, superóxido permutasas, catalasas y similares; y/o agentes que disminuyen el pH.

45 Biocidas antiincrustantes adecuados son, por ejemplo: clorotalonilo (tetracloroisoflotalodinitrilo), diclofluanida (N,N-dimetil-N'-fenil-N'-(fluorodichlorometiltio)sulfamida), tolilfluanida (N,N-dimetil-N'-tolil-N'-diclorofluorometiltiosulfamida), diurón (1,1-dimetil-3-(3,4-diclorofenil)urea), picolinafeno (N-(4-fluorofenil)-6-[3-(trifluorometil)fenoxi]-2-piridincarboxamida, ditianona (2,3-diciano-1,4-ditiaantraquinona), Irgarol 1051 (N'-terc-butil-N-ciclopropil-6-(metiltio)-1,3,5-triacin-2,4-diamina), 2,4,5,6-tetracloroisoflotalonitrilo, 4,5-dicloro-2-octil-3-(2H)-isotiazolin-3-ona (DCOIT), 2-(tiocianometiltio)benzotiazol, (tiocianometiltio)benzotiazol, sal de cobre o potasio de dióxido de N-ciclohexildiaceño (CuHDO, KHDO), 2-mercaptobenzotiazol, piritiona de cinc o cobre, ditiocarbamatos metálicos, p. ej. etilenbis(ditiocarbamato) de Zn, Mn, Fe o Cu, monosulfuro o disulfuro de etilentiam, mercaptoimidazolina, difenilguanidina, di-o-tolilguanidina, tioanhídrido de ácido N,N-dialquilditiocarbámico, N-metilditiocarbamato de Na, sales metálicas de ácido N,N-dialquilditiocarbámico (Zn, Fe, Cd, Cr, Cu, Ni, Mn), N-acil-1,2,4-tiazoles, N-acil-1,3,4-

5 tiazoles, N-acil-1,2,3-tiazoles, N-acil-1,2,5-tiazoles, 2-(4-tiazolil)-bencimidazol,  $\gamma$ -lactonas derivadas, benzotriazoles (p. ej., ácido 2-(2'-hidroxifenil)benzotriazol-5,5'-dicarboxílico), N-arildicloromaleimidias sustituidas como, p. ej., N-(4-fluorofenil)-2,3-dicloromaleimida, 2,4,6-triclorofenilmaleimida, N-(3,4-diclorofenil)carbamato de metilo, sales metálicas de ácido nafténico, sulfuros o disulfuros de tetraalquiluram o sus sales metálicas, 2,2-ditiobis(O-óxido de piridina),  
 10 derivados de nafta-furano según JP09227308, complejos de borano-alquilamina trifenílicos, p. ej. trifenilpiridina-borano, (4-isopropilpiridino)metildifenilboro, (tiocianoalquil)tiobenzoheterozol, derivados de N-fenilmaleimida, derivados de N-fenilsuccinimida, fluorodictiorometiltioftalimidias, dicloronaftoquinona, aminocloronaftoquinona, N-triclorometiltio-ciclohex-4-eno-1,2-dicarboxiimida (=N-triclorometiltiotetrahidroftalimida) u otros derivados de N-alquiltio halogenados, derivados de N-tioalquiltioftalimida tales como N-(fluorodictiorometiltio)ftalimida, ésteres de ácido piridin-8-sulfónico opcionalmente halogenados o sustituidos de otro modo, ácido etilen-bis-ditiocarbámico o sus sales metálicas (sales, p. ej., de cinc o manganeso), ácido dimetilditiocarbámico o sus sales metálicas, 2-(tiazol-4-il)bencimidazol, tetracloroisofalodinitrilo, derivados de cumarina sustituidos, derivados de 2-tio-perhidro-1,3,5-tiadiazona, 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea, éster metílico de ácido 3,4-diclorocarbanílico, N-propinoilindolina, derivados de N-propinoilindolina sustituidos, derivados de N-tiocarbonilindolina sustituidos como p. ej. 1-(benciltiocarbonil)indolina, ditiolo(4,5-b)quinoxalin-2-(ti)ona, (haloalquil)-aril-éter sustituido tal como p. ej. pentaclorofenil-yodopropargil-éter, N-fenilbenzamidias sustituidas con alquilo o trifluorometilo, derivados de 4-fenil-1,3-tiazolin-2-ona sustituidos en N, ácido 1-(4-clorofenil)-1-ciclopentanocarboxílico o sus amidias o ésteres, derivados de 5-(4-piridilmetil)-6-tio-1-tia-3,5-diazaciclohexano sustituidos en N, dibencilditiocarbonato metálico (p. ej., de cinc), 2-metiltio-4,6-bis(isopropilamino)-s-triazina, 2-metil(tio-4-terc-butilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina, 2-amino-3-cloro-1,4-naftoquinona, 4-bromo-2-(4-clorofenil)-5-(trifluorometil)-1H-pirrol-3-carbonitrilo, derivados de nostocarbolina (EP 1783128), derivados de 1,2-dihidroxiquinolina sustituidos, p. ej. 6-etoxi-1,2-dihidroxi-2,2,4-trimetilquinolina; derivados de 1,4,2-oxatiazina tales como 4-óxido de 5,6-dihidro-3-(2-tienil)-1,4,2-oxatiazina, 4-óxido de 5,6-dihidro-3-(benzo[b]tien-2-il)-1,4,2-oxatiazina, 4,4-dióxido de 3-(4-clorofenil)-5,6-dihidro-3-(2-tienil)-1,4,2-oxatiazina, sal sódica de ácido 1,2,3,4-tetrahidro-2-metil-1,4-dioxo-2-naftalenosulfónico, N-butilcarbamato de 3-yodopropargilo (IPBC), 3-(3-yodopropargil)-benzoxazol-2-ona, 3-(3-yodopropargil)-6-cloro-benzoxazol-2-ona, y 3-isotiazolonas adicionales como las divulgadas en EP-A 1 142 477.

Un molusquicida adecuado es la niclosamida. También son adecuados inhibidores del transporte de electrones mitocondrial tales como tebufenpirad, piridabén, fenazaquin.

30 Posibles antiadhesivos incluyen N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, sulfato de ácido p-cumárico (ácido zostérico). Repelentes: 12-epi-desoxoesclararina,  $\alpha$ -acetoxipucalida, furoespongolidas, indol, feniltiourea, ácido tánico, ácido benzoico y ácidos algínicos,

35 Los biocidas antiincrustantes también pueden ser compuestos naturales o compuestos activos semisintéticos tales como ácido gálico, ácido elágico y su hidrolizado, catecol, floroglucinol; taninos, p. ej. de castaños, mimosas o quebrachos; baretina, 8,9-dihidrobaretina; terpenos tales como cloromertensina, aerotionina, homoaerotionina, otros agentes naturales: terpenos tales como palitoxina, cloromertensina, renilafulinas, pucalida, epoxipucalida,  $\beta$ -bisaboleno; aerotionina, homoaerotionina, sifonodictidina, heteronemina, ambiol A, palescensina A, idiadiona,  $\delta$ -cadinenociano, homarina, eudistominas, 2,5,6-tribromo-1-metilgramina, derivados indólicos tales como eudistominas o 2,5,6-tribromo-1-metilgramina y otros compuesto como, p. ej., los descritos en N. Fusetani, Nat. Prod. Rep., 2004, 21, 94-104, o en A.I. Railkin: Marine Biofouling, CRC Press 2004.

40 También se pueden usar compuestos naturales que usan organismos acuáticos (basibiontes) como una biodefensa contra organismos que tratan de incrustarse en ellos (epibiontes) que tienen un efecto repelente o biocida.

45 Los biocidas antiincrustantes orgánicos de la invención se pueden usar como un único compuesto activo, en combinación con otros biocidas o plaguicidas o en combinación con antiincrustantes inorgánicos, especialmente cobre y sus sales tales como sulfato de cobre, isotiocianato de cobre, piritona de cobre, alcanoato de cobre, nitrato de cobre, tiocianato de cobre, cloruro de cobre, borato de cobre, óxido cuproso y/u óxido de cinc, 8-quinolinolato de cobre, piritona de cinc, fluorosilicato de cinc y/o cobre, sal de cobre de 1-óxido de 2-piridintiol.

50 Un experto en la técnica sabrá que la diversidad de organismos incrustantes puede requerir la aplicación de más de un principio activo, especialmente la combinación de principios activos de diferentes modos de acción. Como un ejemplo, la protección antilocomotora solo es eficaz contra las especies cuyas formas de dispersión son móviles. Obviamente, fallará en el caso de esporas inmóviles de macroalgas y muchos microincrustantes. Análogamente, los repelentes y biocidas no pueden repeler o destruir eficazmente todos los incrustantes sésiles.

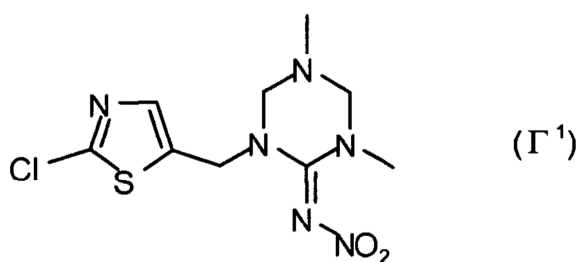
Se prefieren como biocida antiincrustante orgánico CuHDO, picolinafeno y ditianona.

55 Los biocidas antiincrustantes usados en la invención y sus productos de degradación no deben tener toxicidad, o al menos tenerla baja, para el hombre, otros mamíferos, organismos de acuicultura comerciales como peces, moluscos tales como mejillones, veneras o similares, crustáceos y macroalgas.

Los biocidas antiincrustantes adecuados pueden ser seleccionados por el experto dependiendo del uso pretendido de la formulación o más específicamente el uso pretendido del material textil que se va a tratar con la formulación.

Para el uso en la acuicultura también es posible incluir un parasiticida junto con el biocida antiincrustante a fin de controlar parásitos de peces, moluscos y crustáceos, tales como piojos de mar.

- 5 Se prefieren para esta aplicación los piretroides, como aletrina, bifentrina, ciflutrina, cihalotrina, cifenotrina, cipermetrina,  $\alpha$ -cipermetrina,  $\beta$ -cipermetrina,  $\zeta$ -cipermetrina, deltametrina, empentrina, esfenvalerato, etofenprox, fenpropatrina, fenvalerato, imiprotrina,  $\lambda$ -cihalotrina, permetrina, praletrina, piretrina I y II, resmetrina, silafluofeno,  $\tau$ -fluvalinato, teflutrina, tetrametrina, tralometrina, translutrina, proflutrina y dimeflutrina; compuestos agonistas/antagonistas de receptores nicotínicos, como clotianidina, dinotefurano, imidacloprid, tiametoxam, nitenpiram, acetamiprid, tiacloprid; el compuesto de tiazol de fórmula (I<sup>1</sup>)
- 10



organofosfatos, como diclorvos y azametifos;

e insecticidas de lactona macrocíclica, como abamectina, emamectina, ivermectina, milbemectina, lepimectina y espinosad.

- 15 Se prefieren cipermetrina, deltametrina, imidacloprid, ivermectina, diclorvos y azametifos.

La cantidad total de biocida o biocidas antiincrustantes en el agente antiincrustante es preferiblemente de 0 a 1% + 50% en peso, en particular de 1 a 15% en peso.

#### Aglutinante polimérico (b)

El agente antiincrustante comprende además al menos un aglutinante polimérico (b) dispersado o emulsionado.

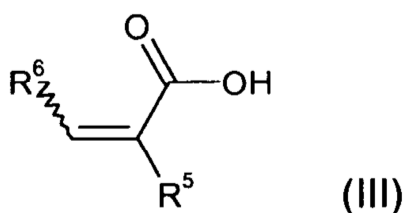
- 20 En una realización preferida el aglutinante polimérico es un aglutinante polietilénico (A), que comprende al menos etileno (A1) y un ácido carboxílico insaturado (A2) como monómeros.

El aglutinante polimérico (A) tiene una masa molecular media  $M_n$  en el intervalo de 1.500 a 20.000 g/mol, preferiblemente de 2.000 a 15.000 g/mol, determinable, por ejemplo, mediante cromatografía de penetración en gel (GPC).

- 25 Como monómero (A1) el aglutinante polimérico comprende de 60 a 95% en peso de etileno. Preferiblemente, la cantidad de etileno es de 70 a 80% en peso. Las cantidades de monómeros se basan en cada caso en la cantidad total de todos los monómeros empleados.

- 30 Por otra parte, el aglutinante polimérico (A) comprende al menos un ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado (A2) seleccionado del grupo de ácidos monocarboxílicos  $C_3$ - $C_{10}$  monoetilénicamente insaturados (A2a) y ácidos dicarboxílicos  $C_4$ - $C_{10}$  monoetilénicamente insaturados (A2b).

Como ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado (A2a) se prefiere seleccionar al menos un ácido carboxílico de la fórmula general (III)



en la que las variables se definen como sigue:

5  $R^5$  y  $R^6$  son idénticos o diferentes, y se seleccionan de hidrógeno y alquilo  $C_1$ - $C_{10}$  no ramificado y ramificado, tal como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, isopentilo, sec-pentilo, neopentilo, 1,2-dimetilpropilo, isoamilo, n-hexilo, isohexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo; más preferiblemente alquilo  $C_1$ - $C_4$  tal como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo y terc-butilo; y especialmente metilo;

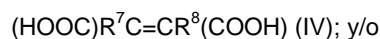
$R^6$  es hidrógeno con una preferencia muy particular.

En una realización de la presente invención  $R^5$  es hidrógeno o metilo. Con una preferencia muy particular  $R^5$  es metilo.

10 En una realización de la presente invención  $R^5$  es hidrógeno o metilo y  $R^6$  es hidrógeno.

Con una preferencia muy particular el ácido carboxílico etilénicamente insaturado usado de la fórmula general (III) es el ácido metacrílico.

El monómero (A2b) es al menos un ácido dicarboxílico monoetilénicamente insaturado de la fórmula general



15  $R^7R^8C=C(-CH_2)_n-COOH(COOH) \text{ (V)}$

20  $R^7$  y  $R^8$  son independientemente entre sí H o un radical alquilo de cadena lineal o ramificado, opcionalmente sustituido, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Preferiblemente, el radical alquilo tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Más preferiblemente  $R^7$  y/o  $R^8$  son/es H y/o un grupo metilo. El radical alquilo también puede contener opcionalmente sustituyentes adicionales, con tal de que no tengan un efecto adverso sobre las propiedades de comportamiento del polímero o del procedimiento.

25 En el caso de la fórmula (IV) una posibilidad adicional para  $R^7$  y  $R^8$  juntos es que sean un radical alquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que además opcionalmente pueden estar sustituidos adicionalmente. Preferiblemente, el anillo formado a partir del doble enlace y el radical alquilo comprende 5 o 6 átomos de carbono. Ejemplos de radicales alquilo comprenden en particular un radical 1,3-propileno o 1,4-butileno, que además puede contener sustituyentes de grupo alquilo adicionales. n es un número entero de 0 a 5, preferiblemente de 0 a 3 y muy preferiblemente de 0 o 1.

30 También es posible usar mezclas de dos o más monómeros (A2b) diferentes. En el caso de (IV) el monómero en cuestión puede ser en cada caso la forma cis y/o la forma trans. Los monómeros también se pueden usar en la forma de los correspondientes anhídrido carboxílicos u otros derivados de ácidos carboxílicos hidrolizables. Cuando los grupos COOH están situados de esta forma, es posible usar anhídridos cíclicos con una ventaja particular.

Ejemplos de monómeros (A2b) adecuados de la fórmula (II) comprenden ácido maleico, ácido fumárico, ácido metilfumárico, ácido metilmaleico, ácido dimetilmaleico y además, si es apropiado, los correspondientes anhídridos cíclicos. Ejemplos de la fórmula (V) comprenden ácido metilenmalónico y ácido itacónico. Se da preferencia a usar monómeros de la fórmula (IV), dándose preferencia particular al ácido maleico y/o al anhídrido maleico.

35 La cantidad de todos los ácidos carboxílicos insaturados (A2) juntos es de 4 a 40% en peso, preferiblemente de 20 a 30% en peso.

Además de los monómeros (A1) y (A2), opcionalmente es posible usar uno o más monómeros etilénicamente insaturados (A3) copolimerizables con (A1) y (A2). Además de estos, no se usan otros monómeros.

40 Los monómeros (A3) sirven para poner a punto las propiedades del copolímero. Por supuesto, también se pueden usar dos o más monómeros (A3) diferentes. Son seleccionados por el operario experto según las propiedades deseadas del copolímero.

45 Ejemplos de monómeros (A3) comprenden olefinas, en particular  $\alpha$ -olefinas como propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno o 1-dodeceno, estireno u otras olefinas como 2-buteno o isobuteno, además uno o más ésteres alquílicos  $C_1$ - $C_{10}$  o ésteres  $\alpha$ -hidroxi-alquilénicos ( $C_2$ - $C_{10}$ ) de un ácido carboxílico  $C_3$ - $C_{10}$  etilénicamente insaturado, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilato de n-butilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo o metacrilato de n-butilo, por ejemplo. Ejemplos adicionales incluyen monómeros monoetilénicamente insaturados que comprenden grupos P, tales como ácido



vinilfosfónico.

La cantidad de monómeros (A3) adicionales es de 0 a 30% en peso, preferiblemente de 0 a 9% en peso y muy preferiblemente de 0 a 4% en peso. Muy preferiblemente, no hay monómeros (A3) presentes.

5 En general, el aglutinante polimérico (A) tiene una velocidad de flujo del fundido (MFR) en el intervalo de 1 a 150 g/10 min., preferiblemente de 5 a 20 g/10 min., más preferiblemente de 7 a 13 g/10 min., medida a 160°C bajo una carga de 325 g según EN ISO 1133.

En general, el aglutinante polimérico (A) puede tener un índice de acidez en el intervalo de 30 a 190 mg de KOH/g de cera, preferiblemente de 155 a 180 mg de KOH/g de cera, determinado según DIN EN 2114.

10 En general, el intervalo de fusión del aglutinante polimérico (A) está en el intervalo de 60 a 110°C, preferiblemente en el intervalo de 65 a 90°C, determinado mediante DSC según DIN 51007.

En general, la densidad del aglutinante polimérico (A) está en el intervalo de 0,89 a 0,99 g/cm<sup>3</sup>, preferiblemente de 0,89 a 0,96 g/cm<sup>3</sup>, determinada según DIN 53479.

15 Los aglutinantes poliméricos (A) de etileno (A1), ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados (A2) y opcionalmente comonómeros adicionales (A3) se pueden preparar ventajosamente mediante copolimerización iniciada por radicales libres bajo condiciones de alta presión, tal como en autoclaves de alta presión agitados o en reactores tubulares de alta presión, por ejemplo, y preferiblemente en combinaciones de autoclaves de alta presión agitados y reactores tubulares de alta presión. Los autoclaves de alta presión agitados se conocen de por sí: una descripción se encuentra en Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, encabezamientos: Waxes, Vol. A 28, pp. 146 y siguientes., Verlag Chemie Weinheim, Basilea, Cambridge, Nueva York, Tokio, 1996. La reacción  
20 longitud/diámetro en tales autoclaves está predominantemente en los intervalos de 5:1 a 30:1, preferiblemente 10:1 a 20:1. Los reactores tubulares de alta presión que también se pueden emplear se encuentran asimismo en Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, encabezamientos: Waxes, Vol. A 28, pp. 146 y siguientes, Verlag Chemie Weinheim, Basilea, Cambridge, Nueva York, Tokio, 1996.

25 Condiciones de presión adecuadas para la copolimerización son de 500 a 4000 bar, preferiblemente de 1500 a 2500 bar. Condiciones de este tipo también se refieren a por debajo de esta presión. Las temperaturas de reacción están en el intervalo de 170 a 300°C, preferiblemente en el intervalo de 195 a 280°C.

La copolimerización se puede llevar a cabo en presencia de un regulador. Reguladores adecuados son conocidos por el experto. Se han divulgado ejemplos en WO 2007/009909, página 8, líneas 18 hasta página 9, línea 4.

30 Iniciadores que se pueden usar para la polimerización por radicales libres son los iniciadores de radicales libres típicos tales como peróxidos orgánicos, oxígeno o compuestos azoicos, por ejemplo. También son adecuadas mezclas de dos o más iniciadores de radicales libres. Se han divulgado ejemplos en WO 2007/009909, página 9, línea 10 hasta página 10, línea 16.

35 Típicamente, los comonómeros (A1), (A2) y opcionalmente (A3) se dosifican conjuntamente o separadamente. Los comonómeros (A1), (A2) y opcionalmente (A3) se pueden comprimir en un compresor hasta la presión de polimerización. En otra realización del método de la invención los comonómeros se llevan en primer lugar por medio de una bomba hasta una presión incrementada de, por ejemplo, 150 a 400 bar, preferiblemente 200 a 300 bar, y en particular 260 bar, y a continuación se llevan con un compresor hasta la presión de polimerización real.

40 La proporción de los comonómeros (A1), (A2) y opcionalmente (A3) en el caso de la adición dosificada típicamente no corresponde exactamente a la proporción de las unidades en el aglutinante polimérico (A) ya que los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados generalmente se incorporan más fácilmente en el aglutinante polimérico (A) que el etileno.

La copolimerización se puede llevar a cabo opcionalmente en ausencia y en presencia de disolventes. Ejemplos de disolventes adecuados incluyen tolueno, isododecano e isómeros de xileno.

45 El aglutinante polimérico (A) se usa en la forma de su dispersión acuosa. Preferiblemente, una dispersión acuosa del aglutinante (A) se prepara en una etapa separada y tal dispersión acuosa se usa para fabricar el agente antiincrustante según la invención. Sin embargo, también es posible aislar el aglutinante (A) como un sólido después del procedimiento de polimerización y usarlo como un sólido para el agente antiincrustante.

El aglutinante polimérico (A) usado según la invención se puede neutralizar al menos parcialmente, por ejemplo con hidróxido y/o carbonato y/o bicarbonato de metal alcalino, por ejemplo, hidróxido sódico, hidróxido potásico,

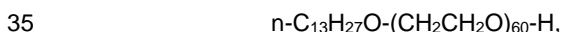
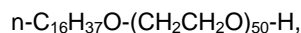
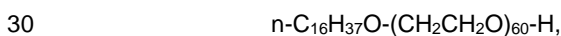
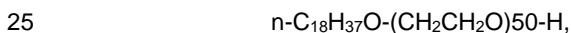
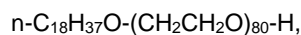
carbonato sódico, carbonato potásico, bicarbonato sódico, bicarbonato potásico, hidróxido de litio, o preferiblemente con una o más aminas, tales como, por ejemplo, amoníaco y aminas orgánicas, tales como, por ejemplo, alquilaminas, N-alquiletanolaminas, alcanolaminas y poliaminas. Las siguientes se pueden mencionar a modo de ejemplo para las alquilaminas: trietilamina, dietilamina, etilamina, trimetilamina, dimetilamina, metilamina, piperidina y morfolina. Aminas preferidas son las monoalcanolaminas, N,N-dialquilalcanolaminas, N-alquilalcanolaminas, dialcanolaminas, N-alquilalcanolaminas y trialcanolaminas que tienen en cada caso de 2 a 18 átomos de carbono en el radical hidroxialquilo y, si es apropiado, en cada caso, de 1 a 6 átomos de carbono en el radical alquilo, preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono en el radical alcanol y, si es apropiado, 1 o 2 átomos de carbono en el radical alquilo. Se prefieren muy particularmente etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, metildietanolamina, n-butildietanolamina, N,N-dimetiletanolamina y 2-amino-2-metilpropan-1-ol. Se prefieren muy particularmente amoníaco y N,N-dimetiletanolamina. Las siguientes se pueden mencionar a modo de ejemplo como poliaminas: etilendiamina, tetrametiletetilendiamina (TMEDA), dietilentriamina y trietilentetramina.

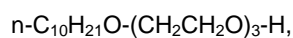
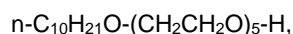
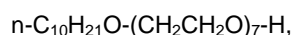
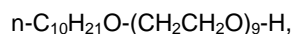
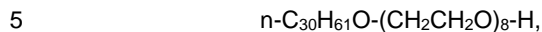
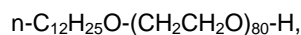
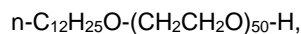
Preferiblemente, el aglutinante polimérico (A) está parcialmente neutralizado, es decir, al menos un tercio, más preferiblemente al menos 60% en moles, de los grupos carboxilo y, por ejemplo, hasta 99% en moles de los grupos carboxilo del aglutinante (A) están neutralizados.

Por otra parte, es posible usar al menos un tensioactivo como un adyuvante para la dispersión o emulsión del aglutinante (A) en agua. En particular, el tensioactivo puede ser aniónico o preferiblemente no iónico.

Ejemplos de tensioactivos aniónicos comprenden sales alcalinas o amónicas de C<sub>8</sub> a C<sub>12</sub>.

En particular, se prefieren tensioactivos no iónicos que incluyen, pero no se limitan a, alcoholes C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> alcoxilados, que comprenden preferiblemente de 3 a 100 moles de óxido de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, y en particular alcoxilatos de oxoácidos o ácidos grasos. Ejemplos de alcoxilatos muy preferidos comprenden

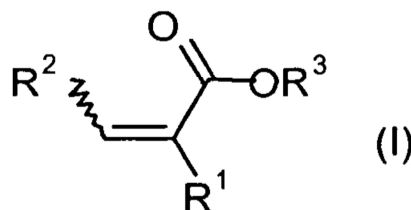




- 10 incluyendo cualesquiera mezclas de los mismos, en donde los índices deben entenderse del modo habitual como un número promedio.

Las dispersiones del aglutinante polimérico (A) se pueden elaborar mezclando el aglutinante (A), agua y opcionalmente tensioactivos y/o bases a temperaturas de al menos 70°C.

- 15 En una realización preferida adicional el aglutinante polimérico (b) es un aglutinante poli(met)acrílico (B) con una masa molecular media  $M_n$  de 40.000 a 250.000 obtenido mediante polimerización en emulsión radicalica de al menos 50% en peso (basado en el peso total de todos los monómeros empleados) de uno o más monómeros de fórmula (I) como componente B1,



en donde

- 20  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  se seleccionan independientemente de alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{10}$ , que está opcionalmente sustituido con fluoro y que puede ser lineal o ramificado, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, t-butilo, n-pentilo, i-pentilo, sec-pentilo, neopentilo, 1,2-dimetilpropilo, i-amilo, n-hexilo, i-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo, preferiblemente alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_4$ , por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, terc-butilo; arilo sustituido o no sustituido, preferiblemente arilo  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{10}$  sustituido o no sustituido, más preferiblemente arilo  $\text{C}_6$  sustituido o no sustituido, por ejemplo fenilo o toliolo;
- 25  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  pueden ser además H.

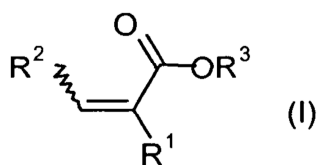
Preferiblemente  $\text{R}^1$  es H o metilo.  $\text{R}^2$  es preferiblemente H.  $\text{R}^3$  es preferiblemente metilo, etilo, n-butil o 2-etilhexilo.

Más preferiblemente  $\text{R}^1$  es H o metilo,  $\text{R}^2$  es H y  $\text{R}^3$  es metilo, etilo, n-butil o 2-etilhexilo.

- 30 Lo más preferiblemente, el monómero de fórmula (I) (componente B1) se selecciona del grupo que consiste en acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-butilo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo y acrilato de etilo. Lo más preferiblemente, se emplea un copolímero obtenible mediante la polimerización de al menos dos monómeros acrílicos diferentes de fórmula (I).

Lo más preferiblemente, un aglutinante a poli(met)acrílico se usa como componente (b) obtenido mediante la polimerización en emulsión de

- 35 B1) al menos 50% en peso (basado en el peso total de todos los monómeros empleados) de uno o más monómeros de fórmula (I) como componente B1,



en donde

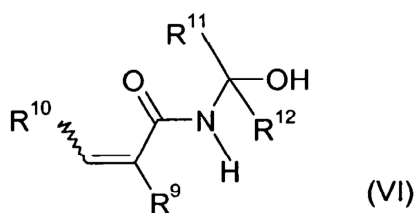
5  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son independientemente alquilo  $C_1$  a  $C_{10}$  que es lineal o ramificado, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, t-butilo, n-pentilo, i-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, i-amilo, n-hexilo, i-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo, preferiblemente alquilo  $C_1$  a  $C_4$ , por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, terc-butilo; arilo sustituido o no sustituido, preferiblemente arilo  $C_6$  a  $C_{10}$  sustituido o no sustituido, más preferiblemente arilo  $C_6$  sustituido o no sustituido, por ejemplo fenilo o toliilo;

$R^1$  y  $R^2$  son opcionalmente H.

10 Preferiblemente  $R^1$  es H o metilo.  $R^2$  es preferiblemente H;  $R^3$  es preferiblemente metilo, etilo, n-butilo o 2-etilhexilo.

Más preferiblemente  $R^1$  es H o metilo,  $R^2$  es H y  $R^3$  es metilo, etilo, n-butilo o 2-etilhexilo;

B2) opcionalmente y preferiblemente al menos un monómero de fórmula (VI) como componente B2

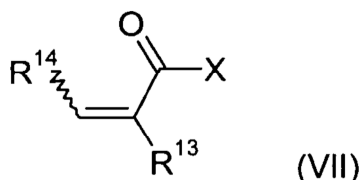


en donde

15  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  y  $R^{12}$  son independientemente H, alquilo  $C_1$  a  $C_{10}$  que es lineal o ramificado, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, i-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, i-amilo, n-hexilo, i-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo y n-decilo; preferiblemente  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  y  $R^{12}$  se seleccionan del grupo que consiste en H, alquilo  $C_1$  a  $C_4$ , que puede ser lineal o ramificado, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo y terc-butilo; arilo sustituido o no sustituido, preferiblemente arilo  $C_6$  a  $C_{10}$  sustituido o no sustituido, más preferiblemente arilo  $C_6$  sustituido o no sustituido, por ejemplo fenilo o toliilo; más preferiblemente  $R^9$  es H o metilo,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  y  $R^{12}$  preferiblemente son independientemente entre sí H; lo más preferiblemente  $R^9$  es H o metilo y  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  y  $R^{12}$  son H;

20

B3) opcionalmente al menos un monómero de fórmula (VII) como componente B3,

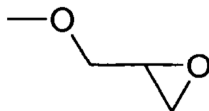


25 en donde

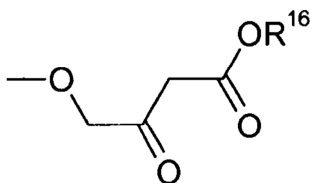
$R^{13}$  y  $R^{14}$  son independientemente H, alquilo  $C_1$  a  $C_{10}$  que es lineal o ramificado, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, i-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, i-amilo, n-hexilo, i-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo y n-decilo; preferiblemente  $R^{13}$  y  $R^{14}$  se seleccionan del grupo que consiste en H, alquilo  $C_1$  a  $C_4$ , que es lineal o ramificado, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butil y terc-butilo; arilo sustituido o no sustituido, preferiblemente arilo  $C_6$  a  $C_{10}$  sustituido o no sustituido, más preferiblemente arilo  $C_6$  sustituido o no sustituido, por ejemplo fenilo o toliilo; lo más preferiblemente  $R^{13}$  y  $R^{14}$  son H;

30

X es H, OH, NH<sub>2</sub>, OR<sup>15</sup>OH, glicidilo, hidroxipropilo,



grupos de la fórmula



5 en la que

R<sup>15</sup> es alquileo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, por ejemplo metileno, etileno, propileno, butileno, pentileno, hexileno, heptileno, octileno, nonileno, decileno; preferiblemente alquileo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, por ejemplo metileno, etileno, propileno, butileno; arileno sustituido o no sustituido, preferiblemente arileno C<sub>6</sub> a C<sub>10</sub> sustituido o no sustituido, más preferiblemente arileno C<sub>6</sub> sustituido o no sustituido, por ejemplo fenileno; lo más preferiblemente X es acetoacetilo;

10 R<sup>16</sup> es alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> que es ramificado o lineal, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, i-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, i-amilo, n-hexilo, i-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo; preferiblemente alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, que puede ser ramificado o lineal, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo; arilo sustituido o no sustituido, preferiblemente arilo C<sub>6</sub> a C<sub>10</sub> sustituido o no sustituido, más preferiblemente arilo C<sub>6</sub> sustituido o no sustituido, por ejemplo fenilo o toliilo;

B4) opcionalmente monómeros adicionales que son copolimerizables con los monómeros mencionados anteriormente seleccionados de

B41) monómeros polares, preferiblemente (met)acrilonitrilo; y/o

B42) monómeros no polares, preferiblemente estireno y/o α-metilestireno.

20 El aglutinante poli(met)acrílico se obtiene mediante polimerización en emulsión de

B1) de 50 a 100% en peso, preferiblemente de 50 a 99% en peso de componente B1;

B2) de 0 a 5% en peso de componente B2;

B3) de 0 a 5% en peso, preferiblemente de 1 a 4% en peso, más preferiblemente de 0,2 a 3% en peso de componente B3;

25 B4) monómeros adicionales que son copolimerizables con los monómeros mencionados anteriormente seleccionados de

B41) de 0 a 30% en peso, preferiblemente de 0 a 25% en peso, más preferiblemente de 5 a 20% en peso de componente B41; y/o

30 B42) de 0 a 40% en peso, preferiblemente de 0 a 30% en peso, más preferiblemente de 5 a 20% en peso de componente B42;

en donde la suma de los componentes B1 y opcionalmente B2, B3 y B4 es 100% en peso.

En una realización adicional el aglutinante poli(met)acrílico se obtiene mediante la polimerización en emulsión de

B1) de 50 a 100% en peso, preferiblemente de 50 a 99% en peso, más preferiblemente de 50 a 95% en peso de al menos un aglutinante acrílico (componente B1) según se define anteriormente, que comprende

B11) de 10 a 90% en peso, preferiblemente de 15 a 85% en peso, más preferiblemente de 30 a 85% en peso basado en el aglutinante acrílico de acrilato de n-butilo;

B12) de 10 a 90% en peso, preferiblemente de 12 a 85% en peso, más preferiblemente de 15 a 65% en peso basado en el aglutinante acrílico de al menos un monómero de fórmula (I), diferente de acrilato de n-butilo;

5 B2) de 0 a 5% en peso basado en el aglutinante acrílico de al menos un monómero de fórmula (VI) (componente B2);

B3) de 0 a 5% en peso, preferiblemente de 0,1 a 4% en peso, más preferiblemente de 0,2 a 3% en peso basado en el aglutinante acrílico de al menos un monómero de fórmula (III) (componente B3);

10 B4) monómeros adicionales que son copolimerizables con los monómeros mencionados (componente B4) anteriormente seleccionados de

B41) de 0 a 30% en peso, preferiblemente de 0 a 25% en peso, más preferiblemente de 5 a 20% en peso basado en el aglutinante acrílico de al menos un monómero polar, preferiblemente (met)acrilonitrilo (componente B1d1); y/o

15 B42) de 0 a 40% en peso, preferiblemente de 0 a 30% en peso, más preferiblemente de 5 a 20% en peso basado en el aglutinante acrílico de al menos un monómero no polar, preferiblemente estireno y/o  $\alpha$ -metilestireno (componente B1d2);

en donde la suma de los componentes B1, B2 y opcionalmente B3 y B4 es 100% en peso.

20 El aglutinante poli(met)acrílico puede comprender aditivos adicionales que son conocidos para un experto en la técnica, por ejemplo agentes pelculígenos y plastificantes, p. ej. adipato, ftalato, butildiglicol, mezclas de diésteres que pueden prepararse mediante la reacción de ácidos dicarboxílicos y alcoholes que pueden ser lineales o ramificados. Ácidos dicarboxílicos y alcoholes adecuados son conocidos por un experto en la técnica.

Los más preferiblemente, el aglutinante (met)acrílico polimérico se obtiene mediante polimerización en emulsión de los siguientes componentes:

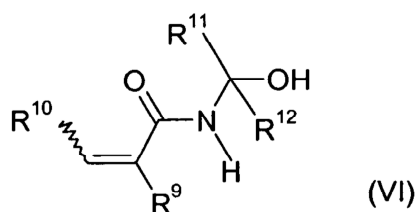
B1) de 50 a 100% en peso de al menos un monómero de fórmula (I) como componente B1,



en donde

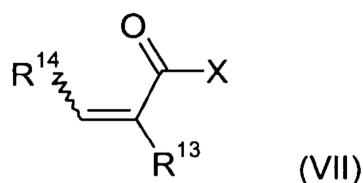
R<sup>1</sup> es H o metilo, R<sup>2</sup> es H y R<sup>3</sup> es metilo, etilo, n-butilo o 2-etilhexilo, como componente B1, lo más preferiblemente, el componente B1 es acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-butilo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo o acrilato de etilo;

30 B2) de 0 a 5% en peso de al menos un monómero de fórmula (VI)

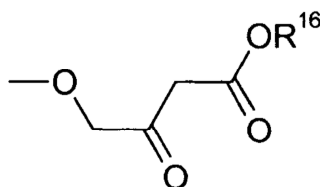


en la que R<sup>9</sup> es H o metilo, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son cada uno H como componente B2;

B3) de 0 a 10% en peso, preferiblemente de 1 a 7% en peso, más preferiblemente de 2 a 5% en peso de al menos un monómero de fórmula (VII)



en la que  $R^{13}$  y  $R^{14}$  son H y X es H, OH,  $NH_2$ ,  $OR^{15}OH$ , glicidilo o un grupo de la fórmula



en la que

5  $R^{15}$  se selecciona del grupo que consiste en alquileo  $C_1$  a  $C_{10}$ , por ejemplo metileno, etileno, propileno, butileno, pentileno, hexileno, heptileno, octileno, nonileno, decileno; preferiblemente alquileo  $C_1$  a  $C_4$ , por ejemplo metileno, etileno, propileno, butileno; arilenos sustituidos o no sustituidos, preferiblemente arileno  $C_6$  a  $C_{10}$  sustituido o no sustituido, más preferiblemente arileno  $C_6$  sustituido o no sustituido, por ejemplo fenileno;

10  $R^{16}$  se selecciona del grupo que consiste en alquilo  $C_1$  a  $C_{10}$  que puede ser ramificado o lineal, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, i-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, i-amilo, n-hexilo, i-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo; preferiblemente alquilo  $C_1$  a  $C_4$ , que puede ser ramificado o lineal, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo; arilo sustituido o no sustituido, preferiblemente arilo  $C_6$  a  $C_{10}$  sustituido o no sustituido, más preferiblemente arilo  $C_6$  sustituido o no sustituido, por ejemplo fenilo o toliilo;

15 como componente B3, lo más preferiblemente X es acetoacetilo;

B4) monómeros adicionales que son copolimerizables con los monómeros mencionados anteriormente seleccionados de

B41) de 0 a 30% en peso, preferiblemente de 0 a 25% en peso, más preferiblemente de 5 a 20% en peso de componente B41, preferiblemente (met)acrilonitrilo; y/o

20 B42) de 0 a 40% en peso, preferiblemente de 0 a 30% en peso, más preferiblemente de 5 a 20% en peso de componente B42, preferiblemente estireno y/o  $\alpha$ -metilestireno;

en donde la suma de componentes B1, B2 y opcionalmente B3 y B4 es 100% en peso.

25 En una de las realizaciones más preferidas adicional la cantidad de acrilato de n-butilo como componente B11 es de 30 a 90% en peso, y los otros componentes B12 y opcionalmente un monómero adicional de fórmula (I), el componente B2, B3 y B4 se eligen según se menciona anteriormente, en donde la suma de componentes B1, B2, B3 y B4 es 100% en peso.

El aglutinante poli(met)acrílico se obtiene mediante polimerización en emulsión de los monómeros mencionados anteriormente. Las condiciones de procesamiento adecuadas son conocidas por el experto en la técnica, y se divulgan, p. ej., en WO-A 2005/064072.

30 En el aglutinante poli(met)acrílico según la invención, es posible añadir en general hasta 10% en peso, preferiblemente de 0,05 a 5% en peso de monómeros mono- o di-olefínicamente insaturados que contienen grupos reactivos o reticuladores. Ejemplos de tales monómeros son en particular las amidas de ácidos carboxílicos  $C_{3-5}$   $\alpha,\beta$ -olefínicamente insaturados, particularmente acrilamidas, metacrilamidas y diamidas maleicas, y sus derivados de N-metilol tales como N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, N-alcoximetilamidas de ácidos carboxílicos  $C_{3-5}$   $\alpha,\beta$ -monoolefínicamente insaturados tales como N-metoximetacrilamida y N-n-butoximetilacrilamida, ácido vinilsulfónico, monoésteres de ácidos acrílicos y metacrílicos con alcanodiolos tales como glicol, butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6 y 3-cloropropanodiol-1,2, y también ésteres alílicos y metalílicos de ácidos mono- y di-carboxílicos  $\alpha,\beta$ -olefínicamente insaturados tales como maleato de dialilo, fumarato de dimetilalilo, acrilato de alilo y metacrilato de alilo, ftalato de dialilo, tereftalato de dialilo, p-divinilbenceno, metilen-bis-acrilamida y éter dialílico de etilenglicol.

35

El peso molecular de los polímeros en emulsión no reticulados obtenidos en es general de 40.000 a 250.000 (determinado mediante GPC). El peso molecular se controla habitualmente mediante el uso de supresores de cadena convencionales en cantidades convencionales. Supresores de cadena convencionales son, por ejemplo, compuestos sulfoorgánicos.

- 5 El aglutinante poli(met)acrílico de la invención se obtiene en forma de su dispersión acuosa y se emplea preferiblemente en el agente biocida de la presente invención en la forma de la dispersión acuosa.

En una realización preferida adicional el aglutinante polimérico es un poliuretano (C) obtenible mediante la reacción de los siguientes componentes:

- 10 C1) al menos un diisocianato o poliisocianato como componente C1, preferiblemente isocianatos, más preferiblemente diisocianatos, alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos que opcionalmente están biuretizados y/o isocianurados, lo más preferiblemente 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilenciclohexano (IPDI) y 1,6-diisocianato de hexametileno (HMDI);

- 15 C2) al menos un diol, triol o poliol como componente C2, preferiblemente dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos que tienen de 2 a 14, preferiblemente de 4 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente 1,6-hexanodiol o neopentilglicol preferiblemente;

C3) opcionalmente componentes adicionales como componente C3, preferiblemente ácido adípico o carbonildiimidazol (C3); y

C4) opcionalmente aditivos adicionales como componente C4.

El poliuretano es obtenible preferiblemente mediante la reacción de los siguientes componentes:

- 20 C1) de 55 a 99% en peso, preferiblemente de 70 a 98% en peso, más preferiblemente de 75 a 90% en peso basado en el poliuretano de al menos un diisocianato o poliisocianato (componente (C1), preferiblemente isocianatos, más preferiblemente diisocianatos, alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, que opcionalmente están biuretizados y/o isocianurados, más preferiblemente diisocianatos de alquileno que tienen de 4 a 12 átomos de carbono en la unidad de alquileno, como 1,12-diisocianato de dodecano, 1,4-diisocianato de 2-etiltetrametileno, 1,5-diisocianato de 4,2-metilpentametileno, 1,4-diisocianato de tetrametileno, diisocianato de éster de lisina (LDI), 1,6-diisocianato de hexametileno (HMDI), 1,3- y/o-1,4-diisocianato ciclohexano, 2,4- y 2,6-diisocianato de hexahidrotoluileno así como las correspondientes mezclas isoméricas, 4,4'-, 2,2'- y 2,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano así como las correspondientes mezclas, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,4- y/o 2,6-diisocianato de toluileno, 4,4'-, 2,4' y/o 2,2'-diisocianato de difenilmetano (MDI monomérico), poliisocianato de polifenilpolimetileno (MDI polimérico) y/o mezclas que comprenden al menos 2 de los isocianatos mencionados anteriormente; además grupos éster, urea, alofanato, carbodiimida, uretdiona y/o uretano que comprenden di- y/o poliisocianatos pueden usarse; lo más preferiblemente 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilenciclohexano (IPDI) y 1,6-diisocianato de hexametileno (HMDI);

- 35 C2) de 10 a 90% en peso, preferiblemente de 12 a 85% en peso, más preferiblemente de 15 a 65% en peso basado en el poliuretano de al menos un diol, triol o poliol (componente (C2), preferiblemente dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos que tienen de 2 a 14, preferiblemente de 4 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente polioles, seleccionados del grupo que consiste en polieteroles, p. ej. politetrahidrofurano, poliesteroles, polioeterpolioles, poliacetales que contienen grupos hidroxilo y policarbonatos alifáticos que contienen grupos hidroxilo o mezclas de al menos 2 de los polioles mencionados anteriormente. Se prefieren poliesteroles y/o polieteroles. El índice de hidroxilo de los compuestos polihidroxilados es en general de 20 a 850 mg de KOH/g y preferiblemente de 25 a 80 mg de KOH/g. Además, se emplean dioles y/o trioles que tienen un peso molecular de, en general, 60 a <400, preferiblemente de 60 a 300 g/mol. Dioles adecuados son dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos que tienen de 2 a 14, preferiblemente de 4 a 10 átomos de carbono, p. ej. etilenglicol, propanodiol-1,3, decanodiol-1,10, o-, m-, p-dihidroxiciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol y preferiblemente butanodiol-1,4, neopentilglicol, hexanodiol-1,6 y bis-(2-hidroxietil)hidroquinona, trioles, como 1,2,4-, 1,3,5-trihidroxiciclohexano, glicerina y trimetilopropano y mezclas de poli(óxidos de alquileno) que contienen grupos hidroxilo de bajo peso molecular basados en óxido de etileno y/u óxido de 1,2-propileno y los dioles y/o trioles mencionados anteriormente;

- 50 C3) de 0 a 10% en peso, preferiblemente de 0,1 a 5% en peso, más preferiblemente de 1 a 5% en peso basado en el poliuretano de componentes adicionales (componente C3, preferiblemente ácido adípico o carbonildiimidazol (CDI)); y

C4) de 0 a 10% en peso, preferiblemente de 0,1 a 5% en peso, más preferiblemente de 0,5 a 5% en peso

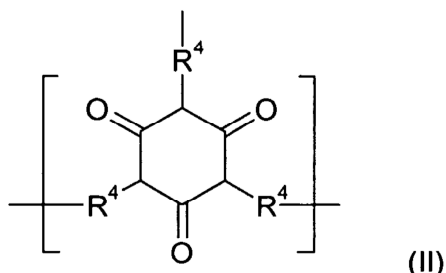


basado en el poliuretano de aditivos adicionales (componente C4);

en donde la suma de los componentes C1, C2, C3 y C4 es 100% en peso.

Los poliuretanos se preparan mediante métodos conocidos en la técnica. Además, aditivos como los conocidos por un experto en la técnica se pueden usar en el procedimiento para preparar los poliuretanos.

- 5 En una realización preferida adicional el aglutinante polimérico es un poliisocianurato (D) que comprende grupos de la siguiente fórmula (II):



en la que R<sup>4</sup> es un residuo alquileo o arileno dependiendo del isocianato empleado en la preparación del isocianurato.

- 10 Los poliisocianuratos se preparan habitualmente mediante ciclotrimerización de isocianatos. Isocianatos preferidos son los mismos isocianatos que se mencionaron anteriormente para el aglutinante de poliuretano (componente C1). Los procedimientos de preparación y las condiciones para la preparación de poliisocianuratos son conocidos por un experto en la técnica.

- 15 El aglutinante polimérico (b) puede ser una mezcla de dos componentes (A), (B), (C) y (D), en particular de poliuretanos (C) y poliisocianuratos (D).

#### Componente disolvente (c)

- Preferiblemente, solo se usa agua como disolvente para el agente antiincrustante. Sin embargo, se pueden usar además pequeñas cantidades (p. ej. menos de 50% en peso) de disolventes orgánicos miscibles con agua. Tales disolventes adicionales pueden ser útiles para mejorar la humectación de las superficies que se van a tratar o para mejorar la solubilidad/dispersibilidad de un plaguicida hidrófobo u otros componentes de la formulación. Ejemplos de disolventes adicionales comprenden alcoholes miscibles con agua, p. ej. monoalcoholes tales como metanol, etanol o propanol, alcoholes superiores tales como etilenglicol o polieterpolioles y esteralcoholes tales como butilglicol o metoxipropanol. Si se emplea una mezcla acuosa la mezcla comprende preferiblemente al menos 65%, más preferiblemente al menos 80% y muy preferiblemente al menos 95% en peso de agua. Las cifras se basan en cada caso en la cantidad total de todos los disolventes.
- 20
- 25

#### Componentes adicionales (d)

- Dependiendo del aglutinante (b) específico y un uso pretendido del material textil que va a tratarse, el agente antiincrustante puede comprender además uno o más componentes seleccionados de agentes fijadores, conservantes, detergentes, cargas, modificadores frente a los impactos, agentes antiempañamiento, agentes de expansión, clarificadores, agentes de nucleación, agentes de acoplamiento, agentes mejoradores de la conductividad (antiestáticos), estabilizantes tales como antioxidantes, eliminadores de radicales carbono y oxígeno y agentes de descomposición de peróxidos y similares, pirorretardantes, agentes desmoldeantes, agentes que tienen propiedades protectoras de la radiación UV, agentes de extensión, agentes antibloqueantes, agentes antimigratorios, agentes formadores de espuma, agentes antimanchas, espesantes; biocidas, agentes humectantes, plastificantes y agentes pelculígenos adicionales; agentes adhesivos o antiadhesivos, agentes abrillantadores ópticos (blanqueadores fluorescentes), pigmentos y colorantes.
- 30
- 35

Específicamente en el caso de los aglutinante de acrilato (B) y los aglutinantes de poliuretano (C), el aglutinante polimérico se puede aplicar ventajosamente con un agente fijador para la unión mejorada del biocida sobre el material. El agente fijador puede comprender grupos isocianato libres.

- 40 Agentes fijables adecuados son, por ejemplo, isocianatos o isocianuratos que comprenden grupos isocianato libres. Preferiblemente, los isocianuratos se basan en diisocianatos de alquileo que tienen de 4 a 12 átomos de carbono en la unidad de alquileo, como 1,12-diisocianato de dodecano, 1,4-diisocianato de 2-etiltetrametileno, 1,5-

5 diisocianato de 2-metilpentametileno, 1,4-diisocianato de tetrametileno, diisocianato de éster de lisina (LDI), 1,6-diisocianato de hexametileno (HMDI), 1,3- y/o 1,4-diisocianato de ciclohexano, 2,4- y 2,6-diisocianato de hexahidrotoluileno así como las correspondientes mezclas isoméricas, 4,4'-, 2,2'- y 2,4'-diisocianato de dicitclohexilmetano así como las correspondientes mezclas, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,4- y/o 2,6-diisocianato de toluileno, 4,4'-, 2,4' y/o 2,2'-diisocianato de difenilmetano (MDI monomérico), poliisocianato de polifenilpolimetileno (MDI polimérico) y/o mezclas que comprenden al menos 2 de los isocianatos mencionados anteriormente. Más preferiblemente, los isocianuratos se basan en 1,6-diisocianato hexametileno (HMDI).

10 También se prefiere que el isocianurato sea un isocianurato que se hidrofilita con un poli(óxido de alquileo) basado en óxido de etileno y/o óxido de 1,2-propileno, preferiblemente poli(óxido de etileno).

El isocianurato usado como un agente fijador se puede preparar mediante métodos conocidos en la técnica. Preferiblemente, de 5 a 25% en peso, más preferiblemente de 7 a 20% en peso, lo más preferiblemente de 10 a 15% en peso de los grupos isocianato basado en la cantidad de isocianato usadas como material de partida para la preparación del isocianurato son grupos isocianato libres.

15 Preferiblemente, el isocianurato usado como un agente fijador se disuelve en un disolvente aprótico polar, p. ej. THF, DMF o carbonato de propileno o etileno.

20 Un agente fijador preferido adicional es un isocianurato basado en HMDI que se hidrofilita con un poli(óxido de etileno) y que se disuelve en carbonato de propileno (70% en peso de HMDI en 30% en peso de carbonato de propileno). La cantidad de grupos isocianato libres es de 11 a 12% en peso, basado en la cantidad de isocianato usado como material de partida para la preparación del isocianurato.

Si se usa un agente fijador, el agente antiincrustante comprende generalmente, basado en el contenido de sólidos de la composición, de 1 a 8% en peso, preferiblemente de 1 a 5% en peso, más preferiblemente de 2 a 4% en peso de al menos un agente fijador.

25 Como componentes adicionales (d) se pueden usar tensioactivos para estabilizar el biocida antiincrustante (a) y/o el aglutinante polimérico (b) en la formulación. En particular, se prefieren tensioactivos aniónicos y/o no iónicos. Ejemplos típicos se mencionan anteriormente.

30 Agentes antiespumantes adecuados son, por ejemplo, agentes antiespumantes de silicio. Agentes protectores frente a la radiación UV adecuados para proteger plaguicidas sensibles a la radiación UV son, por ejemplo, ácidos paraaminobenzoicos (PABA), octilmetoxisinafet, estilbenos, derivados de estirilo o benzotriazol, derivados de benzoxazol, benzofenonas sustituidas con hidroxilo, salicilatos, triacinas sustituidas, derivados de ácido cinámico (opcionalmente sustituidos con grupos 2-ciano), derivados de pirazolina, 1,1'-bifenil-4,4'-bis-2-(metoxifenil)-etenilo u otros agentes protectores frente a la radiación UV. Abrillantadores ópticos adecuados son derivados de dihidroquinolinona, derivados de 1,3-diarilpirazolina, pirenos, imidas de ácido naftálico, 4,4'-diestirilbifenileno, ácidos 4,4'-diamino-2,2'-estilbenodisulfónicos, derivados de cumarina y sistemas de benzoxazol, bencisoxazol o bencimidazol que están enlazados por puentes  $-\text{CH}=\text{CH}-$  u otros agentes blanqueadores fluorescentes.

35 Pigmentos típicos que se pueden usar en el agente antiincrustante son pigmentos que se usan en procedimientos de tinción o impresión con pigmentos o se aplican para la coloración de plásticos.

40 Los pigmentos pueden ser inorgánicos u orgánicos por su naturaleza química. Los pigmentos inorgánicos se usan principalmente como pigmentos blancos (p. ej., dióxido de titanio en forma de rutilo o anatasa, ZnO, greda) o pigmentos negros (p. ej., negro de carbono). También se pueden usar pigmentos inorgánicos coloreados pero no se prefieren debido a peligros toxicológicos potenciales. Para impartir color, se prefieren los pigmentos o colorante orgánicos. Los pigmentos orgánicos pueden ser pigmentos de tipo mono- o disazoico, naftol, bencimidazolona, (tio)indigoide, dioxazina, quinacridona, ftalocianina, isoindolinona, perileno, perinona, complejo metálico o dicetopirrololpirrol. Los pigmentos se pueden usar en forma de polvo o líquida (es decir, como una dispersión).

45 Pigmentos preferidos son Pigment Yellow 83, Pigment Yellow 138, Pigment Orange 34, Pigment Red 170, Pigment Red 146, Pigment Violet 19, Pigment Violet 23, Pigment Blue 15/1, Pigment Blue 15/3, Pigment Green 7, Pigment Black 7. Otros pigmentos adecuados son conocidos para un experto en la técnica.

50 Colorantes típicos son colorantes a la tina, colorantes catiónicos y colorantes dispersos en forma de polvo o líquida. Se prefiere usar la forma de pigmento a la tina. Los colorantes a la tina pueden ser del tipo indantrona, p. ej. C.I. Vat Blue 4, 6 o 14; o del tipo flavantrona, p. ej. C.I. Vat Yellow 1; o del tipo pirantrona, p. ej. C.I. Vat Orange 2 y 9; o del tipo isobenzantrona (isoviolantrona), p. ej. C.I. Vat Violet 1; o del tipo dibenzantrona (violantrona), p. ej. C.I. Vat Blue 16, 19, 20 y 22, C.I. Vat Green 1, 2 y 9, C.I. Vat Black 9; o del tipo antraquinonacarbazol, p. ej. C.I. Vat Orange 11 y 15, C.I. Vat Brown 1, 3 y 44, C.I. Vat Green 8 y C.I. Vat Black 27; o del tipo benzantronaacridona, p. ej. C.I. Vat Green 3 y 13 y C.I. Vat Black 25; o del tipo antraquinonaoxazol, p. ej. C.I. Vat Red 10; o del tipo diimida de ácido

perilenotetracarbónico, p. ej. C.I. Vat Red 23 y 32; o derivados de imidazol, p. ej. C.I. Vat Yellow 46; o derivados de aminotriazina, p. ej. C.I. Vat Blue 66. Otros colorantes a la tina adecuados son conocidos para un experto en la técnica. Colorantes dispersos y catiónicos típicos son conocidos para el experto en la técnica

#### Preparación del agente antiincrustante

- 5 El agente antiincrustantes se puede formar mezclando todos los ingredientes junto con agua y opcionalmente disolventes adicionales usando agregados de mezcla y/o dispersión adecuados. En general, la formulación se forma a una temperatura de 5 a 70°C, preferiblemente de 10 a 50°C, más preferiblemente de 15 a 40°C.

Es posible usar un biocida antiincrustante (a) sólido, un aglutinante polimérico (b) sólido y opcionalmente aditivos adicionales (d) y dispersarlos en el componente disolvente (c)

- 10 Sin embargo, se prefiere usar dispersiones del aglutinante polimérico (b) en agua así como formulaciones del biocida antiincrustante (a) en agua que se hayan preparado separadamente con anterioridad. Tales formulaciones separadas pueden contener aditivos adicionales para estabilizar (a) y/o (b) en las respectivas formulaciones y están disponibles comercialmente. En una segunda etapa del procedimiento, se añaden tales formulaciones en crudo y opcionalmente cualesquiera componentes disolventes (c) adicionales.

- 15 También son posibles combinaciones, es decir, usar una dispersión preformada de (a) y/o (b) y mezclarla con (a) y/o (b) sólidos.

Una dispersión del aglutinante polimérico (b) puede ser una dispersión prefabricada ya elaborada por un fabricante de productos químicos.

- 20 Es posible fabricar el agente antiincrustante como un producto final de modo que pueda ser usado fácilmente por el usuario final para el procedimiento según la presente invención.

Sin embargo, por supuesto, también es posible fabricar un concentrado, que puede ser diluido por el usuario final con disolvente adicional (c) hasta la concentración deseada para el uso.

Por otra parte, es posible transportar la formulación hasta el usuario final como un estuche que comprende al menos

- un primer componente que comprende al menos un biocida antiincrustante (a); y
- 25 • un segundo componente que comprende al menos un aglutinante polimérico (b).

Los aditivos adicionales (d) pueden ser un tercer componente separado del estuche, o pueden estar ya mezclados con los componentes (a) y/o (b).

El usuario final puede preparar la formulación para el uso simplemente añadiendo agua a los componentes del estuche y mezclando.

- 30 Los componentes del estuche pueden estar en forma de una composición seca tal como un polvo, una cápsula, un comprimido o un comprimido efervescente. Están disponibles plaguicidas adecuados en forma seca como comprimidos efervescentes o polvos humectables que se pueden disolver fácilmente hasta una formulación homogénea mediante agitación remoción o agitación manual.

- 35 Los componentes del estuche pueden ser formulaciones en agua o mezclas de disolventes acuoso. Por supuesto, es posible combinar una formulación acuosa de uno de los componentes con una formulación seca del otro o los otros componentes.

En una realización preferida de la invención el estuche comprende

- una formulación del biocida antiincrustante (a) y opcionalmente disolvente (c); y
- 40 • una segunda formulación separada de al menos un aglutinante polimérico (b), un componente disolvente (c) y opcionalmente componentes (d).

#### Concentraciones de los componentes

La concentración de los componentes (a), (b), (c) y opcionalmente (d) será seleccionada por el experto dependiendo

de la técnica que se vaya a usar para la impregnación.

En general, la cantidad de biocida (a) puede ser hasta 50% en peso, preferiblemente de 20 a 50% basado en la cantidad de todos los componentes (a), (b) y (d) juntos, es decir, todos los componentes excepto el disolvente acuoso (c).

- 5 La cantidad de aglutinante polimérico (b) puede estar en el intervalo de 30 a 95% basado en la cantidad de todos los componentes (a), (b) y (d) juntos.

10 Si están presente, en general, la cantidad de componente adicionales (d) es de 0,1 a 50%, preferiblemente de 0,5% a 35% basado en la cantidad de (a), (b), y (c) juntos. Si están presentes, cantidades adecuadas de pigmentos y/o colorantes son en general de 0,01 a 20% en peso, preferiblemente de 0,1 a 10% en peso, más preferiblemente de 0,2 a 5% en peso, basado en (a), (b), y (c).

Un agente antiincrustante típico listo para usar en procedimientos de impregnación comprende de 0,01 a 25%, preferiblemente de 0,1 a 20% de componentes (a), (b), y opcionalmente (d), siendo la cantidad restante el disolvente acuoso (c).

- 15 Una concentración típica de un concentrado que va a ser diluido por el usuario final puede comprender de 10 a 70% de componentes (a), (b), y opcionalmente (d), siendo la cantidad restante el disolvente acuoso (c).

#### Método de impregnación

El agente antiincrustante de la invención es particularmente adecuado para la impregnación de redes de poliéster para el uso en pesca y acuicultura.

20 El método de impregnación no se limita a una tecnología de tratamiento específica. La impregnación se puede realizar remojando o sumergiendo el material textil en la formulación o rociando la formulación sobre la superficie del material textil. Después del tratamiento, el material artificial tratado se puede secar simplemente a temperaturas ambiente.

25 Dependiendo del aglutinante polimérico (b) y la aplicación particular, puede no ser necesario realizar secado a temperaturas superiores, reticulación u otras etapas posteriores al tratamiento, aunque por supuesto está dentro del alcance de la invención realizar tales etapas adicionales.

La formulación de la presente invención se pueden aplicar a materiales textiles o redes antes de procesar como el producto deseado, es decir, mientras todavía están en forma de hilo o en forma de lámina, o después de la preparación del producto.

- 30 En el caso de telas y/o redes, en una realización preferida, la invención proporciona un procedimiento para la impregnación de telas y/o materiales para redes que comprende al menos las siguientes etapas:

i) tratar la tela y/o red con el agente antiincrustante mediante cualesquiera de las etapas de procedimiento seleccionadas del grupo

(i1) hacer pasar el material textil o la red a través del agente antiincrustante; o

35 (i2) poner en contacto el material textil o la red con un rodillo que está parcialmente o totalmente remojado en el agente antiincrustante y extender el agente antiincrustante por la cara de la red o el material textil en contacto con el rodillo, o

(i3) sumergir el material en el agente antiincrustante; o

(i4) rociar el agente antiincrustante sobre el material textil o la red; o

(i5) extender con brocha el agente antiincrustante sobre o dentro del material textil o la red; o

40 (i6) aplicar el agente antiincrustante como una espuma; o

(i7) revestir el agente antiincrustante sobre el material textil o la red;

ii) opcionalmente, retirar la formulación sobrante escurriendo el material entre los rodillos o por medio de una

rasqueta; y

iii) secar y/o curar/fijar el material textil o la red.

5 En el caso de materias primas que contienen residuos de procedimientos de producción precedentes, p. ej. aprestos, acabados de hilatura, otros adyuvantes y/o impurezas, puede ser beneficioso realizar una etapa de lavado antes de la impregnación.

Específicamente, los siguientes detalles son importantes para las etapas i), ii), y iii).

Etapa i1)

10 El agente antiincrustante se aplica haciendo pasar la tela o red a través del agente antiincrustante acuoso. Dicha etapa es conocida para un experto en la técnica como fulardeo. En una realización preferida la tela o red se sumerge completamente en el agente antiincrustante acuoso en una cuba que contiene el licor o la tela o red se hace pasar a través del agente antiincrustante que se mantiene entre dos rodillos orientados horizontalmente. Según la invención, el material textil o la red bien se puede hacer pasar a través de la formulación o bien el agente antiincrustante se puede hacer pasar a través de la tela o red. La cantidad de captación del agente antiincrustante estará influenciada por la estabilidad de los baños concentrados, la necesidad de distribución de niveles, la densidad de la tela o la red y el deseo de ahorrar costes de energía para las etapas de secado y curado. Captaciones de licor habituales pueden ser de 40 a 150% del peso del material. Un experto en la técnica está familiarizado con la determinación del valor óptimo. La Etapa a1) se prefiere para impregnar material a lo ancho que posteriormente se confecciona como redes.

15 La impregnación del material textil o la red en la etapa a1), a2) o a3) se lleva a cabo típicamente a temperaturas de 5 a 70°C, preferiblemente de 10 a 50°C, más preferiblemente de 15 a 40°C.

20 Etapa i3)

La red se puede impregnar sumergiéndola en el baño de tratamiento. Esto se puede realizar en una cuba o tina de tamaño apropiado o en una lavadora usada para la limpieza de la incrustación de redes. Un experto en la técnica puede elegir aplicar el volumen del baño de tratamiento que puede ser absorbido físicamente por la red.

Etapa i4)

25 El aerosol se puede aplicar en procedimientos continuos o en procedimientos por lotes en máquinas textiles adecuadas equipadas con un dispositivo de rociado, p. ej. en una lavadora de prendas de tambor abierto/extractores. Tal equipo es especialmente adecuado para impregnar redes ya hechas.

Etapa i6)

30 Una espuma comprende menos agua que la solución o emulsión mencionada anteriormente. Por lo tanto, el procedimiento de secado puede ser muy breve. El tratamiento se puede realizar inyectándole gas o combinaciones de gas (p. ej., aire). Se puede requerir la adición de tensioactivos, preferiblemente con propiedades peliculígenas. Tensioactivos adecuados y el equipo técnico requerido son conocidos para los expertos en la técnica.

Etapa i7)

35 Un procedimiento de revestimiento se puede llevar a cabo preferiblemente en un procedimiento con rasqueta. Las condiciones del procedimiento son conocidas para el experto en la técnica.

Etapa ii)

40 La solución o emulsión excedente se retira habitualmente escurriendo la tela o la red, preferiblemente haciendo pasar el material textil o la red a través de rodillos como se sabe en la técnica, consiguiendo así una captación de licor definida. El licor escurrido se puede reutilizar. Alternativamente, la solución acuosa o emulsión acuosa o dispersión acuosa excedente se puede retirar mediante centrifugado o succión a vacío.

Etapa iii)

45 Normalmente se realiza un procedimiento de secado activo durante el procesamiento a gran escala. El secado se lleva a cabo en general a temperaturas por debajo de 200°C. Temperaturas preferidas son de 50 a 170°C, más preferiblemente de 60 a 150°C. La elección de la temperatura está determinada por la estabilidad térmica del agente antiincrustante y la estabilidad térmica del material textil impregnado. El secado se puede realizar en lavadoras de

tambor usadas para limpieza de redes que a menudo están equipadas con calentamiento. El secado también se puede realizar a temperaturas ambiente.

Después de o simultáneamente con el secado, el material textil impregnado, opcionalmente, finalmente se cura y/o se fija. Un experto en la técnica sabe cómo llevar a cabo un curado y/o una fijación. El procedimiento de curado se lleva a cabo en general a una temperatura que puede ser superior a la temperatura de secado. Temperaturas preferidas para el curado son de 60 a 170°C, preferiblemente de 70 a 170°C, más preferiblemente de 80 a 150°C. El secado y el curado se pueden realizar ventajosamente durante un solo procedimiento, p. ej. en rames con diferentes compartimentos que se pueden calentar hasta diferentes temperaturas. Si se usa un agente de reticulación reactivo, las temperaturas pueden ser inferiores, p. ej. de 30 a 130°C, preferiblemente de 30 a 100°C.

El secado y/o el curado se pueden conseguir, por ejemplo, en cualquier equipo aplicado habitualmente en fábricas de productos artificiales con estos propósitos, tales como rames, secadoras sin tensión, secadoras de convección, secadoras de tambor, máquinas de vapor de agua para fulardeo. etc. En una realización de la presente invención, se aplica un equipo para secado y/o curado continuo. En otra realización de la invención, se usa un equipo para el secado y/o curado discontinuo (por lotes). Tal equipo puede comprender secadoras de tambor o giratorias usadas en lavanderías profesionales, lavandería/secadoras combinadas que se pueden calentar hasta las temperaturas de tratamiento, p. ej. lavado a la piedra de vaqueros. Los productos químicos de tratamiento se pueden añadir como un líquido o rociarse sobre el material para redes y a continuación llevarse hasta una distribución homogénea haciendo girar el material húmedo antes o durante el secado/curado. El licor de tratamiento se puede añadir en exceso si es posible retirar el licor en exceso, p. ej. mediante centrifugado. Un experto en la técnica sabrá que los tiempos de tratamiento podrían ser mayores que en el procedimiento continuo a la misma temperatura.

El procedimiento de curado también puede incluir o consistir en hacer pasar el material textil por una superficie calentada bajo presión tal como una plancha o un rodillo calentado. Durante los procedimientos de secado y el curado el material textil preferiblemente se fija mecánicamente de un modo que evite el cambio de forma, p. ej. contracción o deformación dimensional. Además, se evita que el biocida se elimine por lavado. El curado y/o la fijación se pueden llevar a cabo alternativamente mediante un procedimiento de doble curado que combina calor y luz UV o sólo mediante luz UV. Procedimientos adecuados son conocidos para el experto en la técnica.

Los productos textiles usados en acuicultura - bien en agua dulce o agua marina (maricultura) - pueden estar en la forma de redes o jaulas para peces, redes para la protección de cultivos de mariscos, redes de farol para el cultivo de pectina, cabos de anclaje y amarre y otros equipos textiles. Los productos textiles usados para acuicultura pueden estar hechos de poliolefinas, poliéster, poliamida u otras fibras adecuadas de cualquier color, tamaño de malla y resistencia en denier adecuados para el propósito.

Una cantidad típica de biocida (a) en la red o la tela impregnada es de 0,1 a 25% (peso seco) del peso (seco) del material textil o la red dependiendo de la eficacia del biocida antiincrustante. Una cantidad preferida está entre 0,5 y 20% en peso del material textil o la red dependiendo del insecticida y/o repelente.

Una cantidad típica del aglutinante polimérico (b) es de 0,1 a 25% en peso (peso seco) del peso (seco) de la tela o la red. Como norma general, la relación en peso entre el biocida antiincrustante y el aglutinante (b) debe ser aproximadamente constante, es decir, cuanto mayor sea la cantidad de biocida antiincrustante mayor será la cantidad de aglutinante (b). Cantidades preferidas de aglutinante (b) son de 0,5 a 20% en peso, más preferiblemente de 1 a 20% en peso del peso (seco) de la tela o la red.

El material textil tratado de la invención para aplicación en un ambiente acuático comprende preferiblemente al menos biocida antiincrustante seleccionado de diurón, picolinafeno, Irgarol 1051, 2,4,5,6-tetracloroisofталonitrilo, 4,5-dicloro-2-octil-3-(2H)-isotiazolin-3-ona (DCOIT), 2-(tiocianometiltio)benzotiazol, (tiocianometiltio)benzotiazol, sal de cobre o potasio de dióxido de N-ciclohexildiacenio (CuHDO, KHDO), 2-mercaptobenzotiazol, piritiona de cinc o cobre, ditiocarbamatos metálicos, p. ej. etilenbis(ditiocarbamato) de Zn, Mn, Fe o Cu, monosulfuro o disulfuro de etilentiuram, mercaptoimidazolina, difenilguanidina, di-o-tolilguanidina, tioanhídrido de ácido N,N-dialquilditiocarbámico, N-metilditiocarbamato de Na, sales metálicas de ácido N,N-dialquilditiocarbámico (Zn, Fe, Cd, Cr, Cu, Ni, Mn), N-acil-1,2,4-tiazoles, N-acil-1,3,4-tiazoles, N-acil-1,2,3-tiazoles, N-acil-1,2,5-tiazoles, 2-(4-tiazolil)-bencimidazol,  $\gamma$ -lactonas derivadas, benzotriazoles (p. ej., ácido 2-(2'-hidroxifenil)benzotriazol-5,5'-dicarboxílico), N-arildicloromaleimidias sustituidas como, p. ej., N-(4-fluorofenil)-2,3-dicloromaleimida, 2,4,6-triclorofenilmaleimida, N-(3,4-diclorofenil)carbamato de metilo, sales metálicas de ácido nafténico, sulfuros o disulfuros de tetraalquiltiuram o sus sales metálicas, 2,2-ditiobis(O-óxido de piridina), derivados de nafta-furano según JP09227308, complejos de borano-alquilamina trifenilicos, p. ej. trifenilpiridina-borano, (4-isopropilpiridino)metildifenilboro, (tiocianoalquil)tiobenzoheterozol, derivados de N-fenilmaleimida, derivados de N-fenilsuccinimida, fluorodictiorometiltioftalimidias, dicloronaftoquinona, aminocloronaftoquinona, N-triclorometiltio-ciclohex-4-eno-1,2-dicarboxiimida (=N-triclorometiltiotetrahidroftalimida) u otros derivados de N-alquiltio halogenados, derivados de N-tioalquiltalimida tales como N-(fluorodictiorometiltio)ftalimida, ésteres de ácido piridin-8-sulfónico opcionalmente halogenados o sustituidos de otro modo, ácido etilen-bis-ditiocarbámico o sus sales metálicas (sales, p. ej., de cinc o

manganeso), ácido dimetilditiocarbámico o sus sales metálicas, 2-(tiazol-4-il)benzimidazol, tetracloroisoftalodinitrilo, derivados de cumarina sustituidos, derivados de 2-tioperhidro-1,3,5-tiadiazona, 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea, éster metílico de ácido 3,4-diclorocarbanílico, N-propinoilindolina, derivados de N-propinoilanilina sustituidos, derivados de N-tiocarbonilindolina sustituidos como p. ej. 1-(benciltiocarbonil)indolina, ditiolo(4,5-b)quinoxalin-2-(ti)ona, (haloalquil)aril-éter sustituido tal como p. ej. pentaclorofenil-yodopropargil-éter, N-fenilbenzamidas sustituidas con alquilo o trifluorometilo, derivados de 4-fenil-1,3-tiazolin-2-ona sustituidos en N, ácido 1-(4-clorofenil)-1-ciclopentanocarboxílico o sus amidas o ésteres, derivados de 5-(4-piridilmetil)-6-tio-1-tia-3,5-diazaciclohexano sustituidos en N, dibencilditiocarbonato metálico (p. ej., de cinc), 2-metiltio-4,6-bis(isopropilamino)-s-triazina, 2-metil(tio-4-terc-butilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina, 2-amino-3-cloro-1,4-naftoquinona, 4-bromo-2-(4-clorofenil)-5-(trifluorometil)-1H-pirrol-3-carbonitrilo, derivados de nostocarbolina (EP 1783128), derivados de 1,2-dihidroquinolina sustituidos, p. ej. 6-etoxi-1,2-dihidroxi-2,2,4-trimetilquinolina; derivados de 1,4,2-oxatiazina tales como 4-óxido de 5,6-dihidro-3-(2-tienil)-1,4,2-oxatiazina, 4-óxido de 5,6-dihidro-3-(benzo[b]tien-2-il)-1,4,2-oxatiazina, 4,4-dióxido de 3-(4-clorofenil)-5,6-dihidro-3-(2-tienil)-1,4,2-oxatiazina, sal sódica de ácido 1,2,3,4-tetrahidro-2-metil-1,4-dioxo-2-naftalenosulfónico, N-butilcarbamato de 3-yodopropargilo (IPBC), 3-(3-yodopropargil)-benzoxazol-2-ona, 3-(3-yodopropargil)-6-cloro-benzoxazol-2-ona, y 3-isotiazolonas adicionales como las divulgadas en EP-A 1 142 477.

Preferiblemente, el aglutinante polimérico se selecciona de (B), (C) o (D) y el biocida se selecciona de los mencionados anteriormente.

El material textil tratado de la invención, que está típicamente en la forma de una red, se usa preferiblemente en pesca y acuicultura.

El tratamiento según la invención protege al material textil de la bioincrustación. Según se usa en la presente memoria, la forma "bioincrustación" se define como la acumulación no deseada de microorganismos, plantas y animales sobre materiales, tales como textiles, sumergidos en agua marina o agua dulce.

La bioincrustación está provocada por diversos organismos incluyendo

bacterias; algas tales como diatomeas, algas rojas, algas pardas, algas verdes y algas marinas; animales tales como protistas, p. ej. flagelados heterotróficos y ciliados; esponjas; celenterados, p. ej. hidroides, escifozoos, corales y actinios (anémonas de mar); poliquetos; crustáceos, p. ej. lapas (cirrípedos); moluscos, p. ej. quitones, gasterópodos y mejillones (bivalvos); briozoos; entoproctos; equinodermos, p. ej. ofiuros, erizos de mar y estrellas de mar; ascidios; y peces.

**Ejemplos específicos de los diferentes grupos incluyen:**

bacterias, p. ej. achromabacter sp., alteromonas sp., a. espejina, bacillus sp., bacterium sp., caulobacter sp., deleya (pseudomonas) marina, escherichia sp., e. coli, flavobacterium sp., halomonas marina, hyphomicrobium sp., micrococcus sp., pseudomonas sp., p. atlantica, p. marina, p. pyocyanea, roseobacter, sarcina sp., serrratia marcescens, synechococcus sp., vibrio sp., v. campbelli y v. vulnificus;

algas:

diatomeas como achnanthes sp., amphora sp., a. coffeaeformis, bacillaria sp., berkeleya sp., biddulphia sp., cocconeis sp., fragilaria sp., grammotophora sp., licmophora sp., melosira sp., navicula sp., nitschia sp., n. closterium, rhabdonema sp., stauroneis constricta y synedra sp.;

algas rojas como ahnfeltia, a. tobuchiensis, callithamnion sp., c. corymbosum, corallina officinalis, gelidium coulteri, gigartina canaliculata, g. stellata, hildenbrandia, hydrolithon boergesenii, lithophilum, lithothamnium, nitophyllum punctatum, phycodris sp., phyllophora sp., ph. brodiae, plocamium hamatum, polysiphonia deusta, p. harveyi y rhodymenia palmata;

algas pardas como ascophyllum nodosum, chondrus crispus, cystoseira barbata, ecklonia stolonifera, ectocarpus sp., e. siliculosus, f. distichus, focus evanescens, f. inflatus, f. serratus, f. vesiculosus, laminaria sp., l. angustata var. longissima, l. hyperborean, l. japonica, l. saccharina, macrocystis pyrifera, padina sp., phyllospora comosa, sargassum tortile y undaria pinnatifida;

algas verdes como chlamydomonas, cladophora rupestris, dunaliella sp., d. galbana, enteromorfa sp., e. intestinalis, e. linza, halimeda sp., u. reticulata, ulothrix sp., ulva, u. fasciata, u. lactuca, u. lobata y urospora;

algas marinas como zostera marina

animales:

- protistas incluyendo flagelados heterotróficos, como bodo, codonosiga, metromonas, monosiga, pteridomonas y spumella (monas), y
- ciliates incluyendo paramecium caudatum;
- 5 esponjas como aplisina fistularis, axinella sp., cliona sp., dysidea amblia, eurispongia sp., halichondria panicea, haliclona sp., h. cinerea, h. tubifera, halisarca dujardini, leoselia idia, mycale, m. cecila, ophlitaspongia seriata, phyllospongia papyracea y siphonodictyon sp.;
- coelenterados incluyendo hidroides, como clava multicornis, clava squamata, coryne uchidai, dynamena pumila, gonothyraea loveni, hydractinia echinata, laomedea flexuosa, obelia longissima, rhodymenia palmata, sertularia miurensis, tubularia, t. crocea y t. larynx;
- 10 escifozoos como aurelia aurita, cassiopea andromeda y cyanea sp.;
- corales como acropora, agaricia humilis, a. tenuifolia, galaxea aspera, leptogorgia virgulata, l. setacea, montastrea cavernosa, pachycerianthus multiplicatus, palythoa toxia, parerythropodium fulvum fulvum, renilla reniformis, sinularia sp., s. cruciata, y xenia macrospiculata;
- actinios (anémonas de mar) como metridium sp.;
- 15 poliquetos como chaetes circeis spirillum, dexiospira brasiliensis (véase neodexiospira brasiliensis), eupolymnia nebulosa, harmatoë imbricata, hydroides dianthus, h. elegans, h. norvegica, janua brasiliensis (véase neodexiospira brasiliensis), mercierella enigmatica, neodexiospira (janua) brasiliensis, nereis zonata, Ophelia bicornis, pectinaria coreni, phragmatopoma, ph. californica, ph. lapidos, pigospio elegans, platinereis dumerilii, polydora sp., p. antennata, p. ciliata, pomatoceros lamarckii, protodrilus symbioticus, salmacina tribranchiata, scoloplos armiger, spirorbis sp., s. borealis, s. corallinae, s. rupestris, s. spirorbis y s. tridentatus;
- 20 crustáceos como eupagurus;
- lapas (cirrípedos) como balanus sp., b. amphitrite, b. balanus, b. cariosus, b. crenatus, b. eburneus, b. improvisus, b. perforatus, b. reticulatus, b. spongicola, chirona evermanni, ch. stellatus, conchoderma, elminius modestus, lepa, l. hili, l. pectinata, megabalanus rosa, megabalanus tintinnabulum, pollicipes spinosus,
- 25 semibalanus balanoides, solidibalanus fallax y verruca sp.;
- moluscos incluyendo quitones, como ischnochiton hakodadensis;
- gasterópodos como archidoris pseudoargus, bittium reticulatum, haliotis sp., haliotis discus, h. rufescens, littorina littorea, littorina sitkana, megathura crenulata, monodonta neritoides, patella pontica, phestilla sibogae, rissoa splendida, testudinalia tessellata, tritonia plebeia y trochus niloticus;
- 30 mejillones (bivalvos) como aequipecten opercularis, agropecten irradians, bankia, brachyodontes lineatus, corbicula fluminea, crassostrea gigas, c. virginica, dreissena sp., d. bugensis, d. polymorfa, geukensia demissa, haliotis rufescens, heteronomia squamula, hiatella arctica, martesia, mercenaria mercenaria, mizuhopecten yessoensis, modiolus modiolus, mytilus, m. californianus, m. edulis, m. galloprovincialis, m. trossulus, ostrea, o. edulis, o. equestris, patinopecten yessoensis, pecten sp., p. maximus, pinna nobilis, placopecten magellanicus, saccostrea commercialis, teredo, t. navalis, t. pedicellatus y xylofaga;
- 35 briozoos incluyendo alcyonidium sp., a. hirsutum, a. polyoum, bowerbankia sp., b. pustulosa, bugula sp., bugula neritina, b. pacifica, b. simplex, b. stolonifera, b. turrata, callopora craticula, celleporella hyalina, conopeum sp., c. seurati, cribrillina annulata, electra sp., e. pilosa, frustrellidra hispida, membranipora sp., m. membranacea, philodophora pacifica, schizoporella unicornis, tricellaria occidentalis, watersipora cucullata y zoobotryon pellucidum;
- 40 entoproctos incluyendo ofiuros, como ophiopholux aculeata;
- erizos de mar como abracia punctulata, apostichopus japonicus, dendraster excentricus, echinarachnius parma, lytechinus pictus, paracentrotus lividus, strongylocentrotus droëbachiensis, s. intermedius y s. purpuratus;
- estrellas de mar como asteria rubens y pisaster giganteus;
- 45 ascidios como aplidium californicum, a. stellatum, archidistoma psammion, ascidia mentula, ascidia nigra, botryllus gigas, b. niger, b. sclosseri, bowerbankia gracilis, ciona, c. intestinalis, clavelina lepadiformis, cystodotes lobatus, dendrodoa grossularia, didemnum sp., d. candidum, diplosoma listerianum, ecteinascidia turbinata, eudistoma



olivaceum, e. gladulosum, molgula citrina, m. complanata, morchellium argus, polysyncraton lacazei, piura stolonifera, styela partita, s. plicata, s. rustica, styelopsis grossularia y trididemnum sp.;

y peces como blennius pholis.

Cuando se usa en pesca el material textil tratado es preferiblemente una red, específicamente una red de pesca.

- 5 La red de pesca puede ser cualquier tipo de red de pesca, p. ej. una red de dragado, una jábega, una red de trasmallo, una red de estacas, una red de arrastre, una red de enmalle, una red china, un esparavel, una red de mano o una trampa, tal como una trampa para langostas.

- 10 Además, el material textil tratado de la invención se usa preferiblemente en acuicultura (piscicultura), específicamente maricultura, p. ej. cría de peces, cría de camarones, cría de gambas o cría de marisco, p. ej. cría de mejillones u ostras. El material textil se usa preferiblemente en forma de una red, p. ej. una red que forma una jaula.

- 15 Los peces incluyen peces para alimentación, peces cultivados, peces de acuario y peces ornamentales de todas las edades que viven en agua dulce, agua marina y agua embalsada. Los peces para alimentación y los peces cultivados incluyen, por ejemplo, carpa, anguila, trucha, corégono, salmón, besugo, pez globo, gardí, bagre, lenguado, platija, halibut, jurel japonés (Seriola quinqueradiata), anguila de Japón (Anguilla japonica), pargo de Japón (Pagurus major), lubina (Dicentrarchus labrax), mujol (Mugilus cephalus), dorado, dorada (Sparus auratus), Tilapia spp., especies de cíclidos, tales como, por ejemplo, curvinata y pez gato americano.

En una realización específica de la invención el material textil de la invención comprende uno o más plaguicidas para controlar parásitos en peces además del biocida antiincrustante.

- 20 Plaguicidas preferidos se han mencionado anteriormente. La concentración del plaguicida en el material textil es generalmente de 0,1 a 25%, preferiblemente de 0,5 a 20%.

- 25 Parásitos de peces que pueden controlarse mediante el producto textil tratado de la invención incluyen Ergasilus, Bromolochus, Chondracaushus, Caligus (Caligus curtus), Lepeofteirus (L. salmonis), Elythrophore, Dichelestinum, Lamproglanz, Hatscheikia, Leosphilus, Symphodus, Ceudrolasus, Pseudocycmus, Lernaesa, Lernaecocera, Pennella, Achthares, Basanistes, Salmincola, Brachiella, Epibrachiella, y Pseudotracheliaestes, y las familias Ergasilidae, Bromolochidae, Chondracantidae, Calijidae, Dichelestiidae, Philichthyidae, Pseudocycnidae, Lernaecidae, Lernaepodidae, Sphyriidae y Cectropidae, así como los Branchiuriae (piojo de la carpa) con las familias Argulidae y los géneros Argulus spec.; así como los Cirripediae (cirrípodos; lapas) y Ceratothoa gaudichaudii.

La invención se ilustra mediante los siguiente ejemplos sin limitarse por los mismos.

### Ejemplos

- 30 Materiales usados

#### Redes

- 35 Se usaron dos tipos de redes de poliamida disponibles de Egersund Rabben, Bekkjarvik, Noruega. Todas las redes de prueba tenían un tamaño de 30 x 30 cm. La red (N1) tenía un tamaño de malla de aproximadamente 15 x 15 mm y la hebra tenía un diámetro de 2 mm. El peso de la red (N1) era aproximadamente 310 g/m<sup>2</sup>. La red (N2) tenía un tamaño de malla de aproximadamente 25 x 25 mm y la hebra tenía un diámetro de aproximadamente 3 mm. El peso de la red (N2) era aproximadamente 390 g/m<sup>2</sup>.

#### Biocida antiincrustante orgánico (a)

Se usaron los tipos de biocidas orgánicos para la incrustación, que contenía los siguientes ingredientes activos:

Biocida (A1):	70% en peso de ditanona (WG-formulation),
Biocida (A2):	75% en peso de picolinafeno (WG-formulation Sniper® comercial),
Biocida (A3):	20% en peso de dióxido de N-ciclohexildiaceño Cu, 6,5% en peso de CuCO <sub>3</sub> ,

7,5% en peso de etilendiamina,  
(siendo 66% en peso compuestos inertes).

Aglutinante polimérico (b)

Se prepararon tres tipos de aglutinantes poliméricos:

Aglutinante (B1): El aglutinante (B1) era un aglutinante polietilénico (A) con una masa molecular media  $M_n$  en el intervalo de 1500 a 20000 g/mol basado en más de 60% en peso de etileno.

5 Aglutinante (B2): El aglutinante (B2) se basaba en (met)acrilatos (B):

59,9 en peso de acrilato de n-butilo,  
21,1 en peso de acrilato de etilo,  
18,6 en peso de metacrilato de metilo,  
2,4 en peso de ácido acrílico,  
0,3 en peso de metacrilamida.

Aglutinante (B3): El aglutinante (B3) consiste en un aglutinante de poli(met)acrilato (B) basado en (% en peso):

81% de acrilato de butilo,  
16% de acrilonitrilo,  
2% de ácido metacrílico-metilolamida,  
1% de ácido acrílico,

y un reticulador de isocianato polimérico basado en diisocianato de hexametileno (HMDI) (11-12% en peso de grupos isocianato libres) como agente fijador.

Procedimiento General

- 10 La captación máxima de licor se determinó en ensayos previos (aproximadamente 60%). El licor (que incluía biocida) se puso en un vaso de precipitados de 1 l. La muestra de red se movió y amasó manualmente hasta que se hubieran conseguido una captación completa del licor y una buena distribución sobre el material (aproximadamente 5 minutos). A continuación, las muestras se secaron en una cámara de secado con ventilación forzada a 50°C durante 15 minutos.
- 15 La Tabla 1 lista las redes según la invención preparadas según este procedimiento.

Tabla 1

Ejemplo nº	Formulación de Biocida g	Aglutinante g	Peso g	Líquido ml	Red
<b>1% de Biocida + 5% de Aglutinante</b>					
1	0,99	B1 16,49	69,24	41,5	N1
2	0,99	B2 7,17	69,55	41,7	N1
3	0,97	B3 8,83 BN 0,24 FA	67,57	40,5	N1
<b>0,5% de Biocida + 5% de Aglutinante</b>					
4	0,50	B1 16,57	69,60	41,8	N1
5	0,50	B2 7,18	69,65	41,8	N1
6	0,48	B3 8,85 BN 0,24 FA	67,75	40,7	N1
<b>0,5% de Biocida + 10% de Aglutinante</b>					
7	0,51	B1 33,95	71,30	42,8	N1
8	0,50	B2 14,35	69,58	41,8	N1
9	0,48	B3 17,68 BN 0,47 FA	67,70	40,6	N1
<b>1% de Biocida + 5% de Aglutinante</b>					
10	0,93	B1 16,55	69,49	41,7	N1

ES 2 398 685 T3

(continuación)

11	0,91	B2 7,00	67,92	40,8	N1
12	0,92	B3 9,05 BN 0,24 FA	69,30	41,6	N1
<b>0,5% de Biocida + 5% de Aglutinante</b>					
13	0,45	B1 16,13	67,75	40,65	N1
14	0,67	B2 10,40	100,85	60,5	N2
15	0,62	B3 12,14 BN 0,33 FA	93,51	56,1	N2
<b>0,5% de Biocida + 10% de Aglutinante</b>					
16	0,62	B1 44,51	93,47	56,1	N2
17	0,75	B2 23,1	111,88	67,1	N2
18	0,63	B3 24,59 BN 0,66 FA	94,17	56,5	N2
<b>1% de Biocida + 5% de Aglutinante</b>					
19	4,72	B2 9,74	94,43	56,7	N2
20	4,85	B3 12,65 BN 0,34 FA	96,93	58,2	N2
<b>0,5% de Biocida + 5% de Aglutinante</b>					
21	2,45	B2 10,09	97,83	58,7	N2

ES 2 398 685 T3

(continuación)

22	2,45	B3 12,81 BN 0,34 FA	98,12	58,9	N2
<b>0,5% de Biocida + 10% de Aglutinante</b>					
23	2,53	B2 20,86	101,19	60,7	N2
24	2,53	B3 26,44 BN 0,71 FA	101,26	60,8	N2
BN = Aglutinante, FA = Agente fijador					

## REIVINDICACIONES

1. El uso en un ambiente acuático de un material textil tratado con un agente antiincrustante, comprendiendo dicho agente antiincrustante

a) uno o más biocidas antiincrustantes orgánicos;

5 b) un aglutinante polimérico, seleccionado del grupo que consiste en

(A) un aglutinante polietilénico con una masa molecular media  $M_n$  de 1.500 a 20.000 g/mol, obtenible a partir de los siguientes monómeros

(A1) de 60 a 95% en peso de etileno,

(A2) de 5 a 40% en peso de al menos un ácido carboxílico insaturado, seleccionado del grupo de

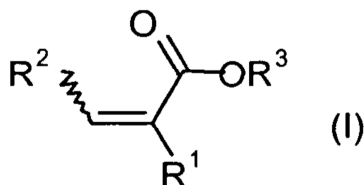
10 (A2a) ácidos monocarboxílicos  $C_3$ - $C_{10}$  monoetilénicamente insaturados, y

(A2b) ácidos dicarboxílicos  $C_4$ - $C_{10}$  monoetilénicamente insaturados, y

(A3) opcionalmente de 0 a 30% en peso de otros monómeros etilénicamente insaturados que son copolimerizables con (A1) y (A2),

15 basándose las cantidades de monómeros en cada caso en la cantidad total de todos los monómeros empleados;

(B) un aglutinante poli(met)acrílico con una masa molecular media  $M_n$  de 40.000 a 250.000, obtenido mediante polimerización en emulsión radicalica de al menos 50% en peso (basado en la cantidad total de todos los monómeros empleados) de uno o más monómeros de fórmula (I),



20 en la que

$R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  se seleccionan independientemente de alquilo  $C_1$  a  $C_{10}$ , que está opcionalmente sustituido con fluoro y que es lineal o ramificado, o arilo sustituido o no sustituido, y

(C) un aglutinante de poliuretano, obtenible mediante la reacción de los siguientes componentes:

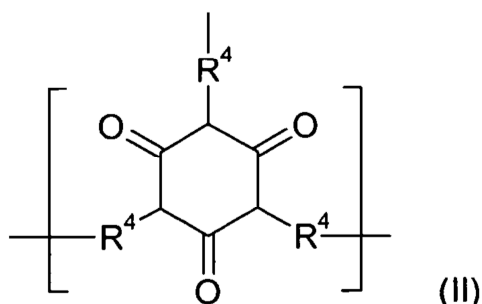
(C1) al menos un diisocianato o poliisocianato;

25 (C2) al menos un diol, triol o polioliol;

(C3) opcionalmente componentes adicionales; y

(C4) opcionalmente aditivos adicionales;

(D) un aglutinante de poliisocianurato que comprende grupos de la fórmula (II)



en la que R<sup>4</sup> es un residuo de alquileo o arileno;

c) agua o una mezcla de disolventes acuosos que comprende al menos 65% en peso (basado en la mezcla de disolventes total (c)) de agua.

- 5 2. El uso según la reivindicación 1, en el que el biocida antiincrustante orgánico (a) se selecciona de clorotalonilo (tetracloroisofalodinitrilo), diclofluanida (N,N-dimetil-N'-fenil-N'-(fluorodichlorometiltio)sulfamida), toliifluanida (N,N-dimetil-N'-tolil-N'-diclorofluorometiltiosulfamida), diurón (1,1-dimetil-3-(3,4-diclorofenil)urea), picolinafeno (N-(4-fluorofenil)-6-[3-(trifluorometil)fenoxi]-2-piridincarboxamida, ditianona (2,3-diciano-1,4-ditiaantraquinona), Irgarol 1051 (N-terc-butil-N-ciclopropil-6-(metiltio)-1,3,5-triacin-2,4-diamina), 2,4,5,6-tetracloroisofalodinitrilo, 4,5-dicloro-2-octil-3-
- 10 (2H)-isotiazolin-3-ona (DCOIT), 2-(tiocianometiltio)benzotiazol, (tiocianometiltio)benzotiazol, sal de cobre o potasio de dióxido de N-ciclohexildiacenio (CuHDO, KHDO), 2-mercaptobenzotiazol, pirtionona de cinc o cobre, ditiocarbamatos metálicos, p. ej. etilenbis(ditiocarbamato) de Zn, Mn, Fe o Cu, monosulfuro o disulfuro de etilentiuram, mercaptoimidazolina, difenilguanidina, di-o-tolilguanidina, tioanhídrido de ácido N,N-dialquilditiocarbámico, N-metilditiocarbamato de Na, sales metálicas de ácido N,N-dialquilditiocarbámico (Zn, Fe, Cd, Cr, Cu, Ni, Mn), N-acil-1,2,4-tiazoles, N-acil-1,3,4-tiazoles, N-acil-1,2,3-tiazoles, N-acil-1,2,5-tiazoles, 2-(4-tiazolil)-bencimidazol,  $\gamma$ -lactonas derivadas, benzotriazoles (p. ej., ácido 2-(2'-hidroxifenil)benzotriazol-5,5'-dicarboxílico), N-arildicloromaleimidias sustituidas como, p. ej., N-(4-fluorofenil)-2,3-dicloromaleimida, 2,4,6-triclorofenilmaleimida, N-(3,4-diclorofenil)carbamato de metilo, sales metálicas de ácido nafténico, sulfuros o disulfuros de tetraalquiltiuram o sus sales metálicas, 2,2-ditiobis(O-óxido de piridina), complejos de borano-alquilamina trifenílicos, p. ej. trifenilpiridina-borano, (4-isopropilpiridino)metildifenilboro, (tiocianoalquil)tiobenzoheterozol, derivados de N-fenilmaleimida, derivados de N-fenilsuccinimida, fluorodichlorometiltioftalimidias, dicloronaftoquinona, aminocloronaftoquinona, N-triclorometiltio-ciclohex-4-eno-1,2-dicarboxiimida (=N-triclorometiltiotetrahidroftalimida) u otros derivados de N-alquiltio halogenados, derivados de N-tioalquiltalimida tales como N-(fluorodichlorometiltio)ftalimida, ésteres de ácido piridin-8-sulfónico opcionalmente halogenados o sustituidos de otro modo, ácido etilen-bis-ditiocarbámico o sus sales metálicas (sales, p. ej., de cinc o manganeso), ácido dimetilditiocarbámico o sus sales metálicas, 2-(tiazol-4-il)bencimidazol, tetracloroisofalodinitrilo, derivados de cumarina sustituidos, derivados de 2-tioperhidro-1,3,5-tiadiazona, 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea, éster metílico de ácido 3,4-diclorocarbanílico, N-propinoilindolina, derivados de N-propinoilanilina sustituidos, derivados de N-tiocarbonilindolina sustituidos como p. ej. 1-(benciltiocarbonil)indolina, ditiolo(4,5-b)quinoxalin-2-(ti)ona, (haloalquiniil)-aril-éter sustituido tal como p. ej. pentaclorofenil-yodopropargil-éter, N-fenilbenzamidas sustituidas con alquilo o trifluorometilo, derivados de 4-fenil-1,3-tiazolin-2-ona sustituidos en N, ácido 1-(4-clorofenil)-1-ciclopentanocarboxílico o sus amidas o ésteres, derivados de 5-(4-piridilmetil)-6-tio-1-tia-3,5-diazaciclohexano sustituidos en N, dibencilditiocarbonato metálico (p. ej., de cinc), 2-metiltio-4,6-bis(isopropilamino)-s-triazina, 2-metil(tio-4-terc-butilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina, 2-amino-3-cloro-1,4-naftoquinona, 4-bromo-2-(4-clorofenil)-5-(trifluorometil)-1H-pirrol-3-carbonitrilo, derivados de nostocarbolina, derivados de 1,2-dihidroiquinolina sustituidos, p. ej. 6-etoxi-1,2-dihidroxi-2,2,4-trimetilquinolina; derivados de 1,4,2-oxatiazina tales como 4-óxido de 5,6-dihidro-3-(2-tienil)-1,4,2-oxatiazina, 4-óxido de 5,6-dihidro-3-(benzo[b]tien-2-il)-1,4,2-oxatiazina, 4,4-dióxido de 3-(4-clorofenil)-5,6-dihidro-3-(2-tienil)-1,4,2-oxatiazina, sal sódica de ácido 1,2,3,4-tetrahidro-2-metil-1,4-dioxo-2-naftalenosulfónico, N-butilcarbamato de 3-yodopropargilo (IPBC), 3-(3-yodopropargil)-benzoxazol-2-ona, 3-(3-yodopropargil)-6-clorobenzoxazol-2-ona y 3-isotiazolonas adicionales.
- 30
- 35
- 40

3. El uso según la reivindicación 2, en el que el biocida antiincrustante orgánico (a) se selecciona de CuHDO, picolinafeno y ditianona.

4. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el aglutinante polimérico (b) es un aglutinante polietilénico (A).

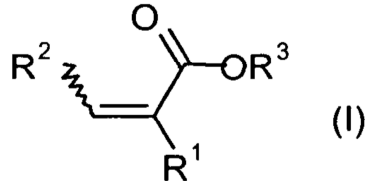
45 5. El uso según la reivindicación 4, en el que el aglutinante polimérico (A) comprende al menos un ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado (A2) seleccionado del grupo de ácidos monocarboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> monoetilénicamente insaturados (A2a) y ácidos dicarboxílicos C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> monoetilénicamente insaturados (A2b).

6. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el aglutinante polimérico (b) es un aglutinante

poli(met)acrílico (B).

7. El uso según la reivindicación 6, en el que el aglutinante poli(met)acrílico (B) se obtiene mediante polimerización en emulsión de

- 5 B1) al menos 50% en peso (basado en el peso total de todos los monómeros empleados) de uno o más monómeros de fórmula (I) como componente B1,

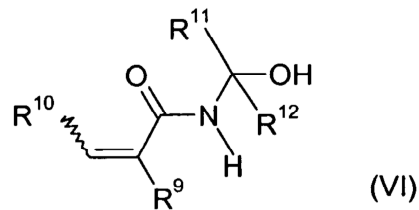


en donde

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son independientemente alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> que es lineal o ramificado, o arilo sustituido o no sustituido;

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son opcionalmente H;

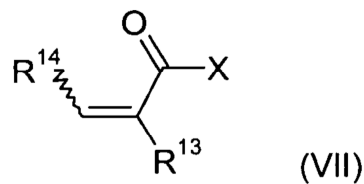
- 10 B2) opcionalmente al menos un monómero de fórmula (VI) como componente B2



en donde

R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son independientemente H, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> que es lineal o ramificado, o arilo sustituido o no sustituido;

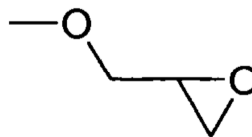
- 15 B3) opcionalmente al menos un monómero de fórmula (VII) como componente B3,



en donde

R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> son independientemente H, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> que es lineal o ramificado, o arilo sustituido o no sustituido;

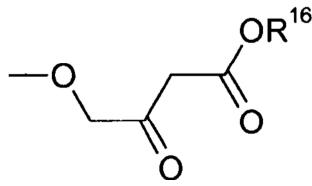
X es H, OH, NH<sub>2</sub>, OR<sup>15</sup>OH, glicidilo, hidroxipropilo,



20

grupos de la fórmula





en donde

R<sup>15</sup> es alquileno C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, o arileno sustituido o no sustituido,

R<sup>16</sup> es alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> que es ramificado o lineal, o arilo sustituido o no sustituido, y

- 5 B4) opcionalmente monómeros adicionales que son copolimerizables con los monómeros mencionados anteriormente seleccionados de
- B41) monómeros polares, preferiblemente (met)acrilonitrilo y/o (met)acrilato de metilo; y/o
- B42) monómeros no polares, preferiblemente estireno y/o  $\alpha$ -metilestireno.
- 10 8. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, 6 o 7, en el que el agente antiincrustante comprende un agente fijador (d).
9. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el material textil tratado está en la forma de una red.
10. El uso según la reivindicación 9, en el que la red tiene un tamaño de malla de 2 mm a 30 mm.
11. El uso según la reivindicación 9 o 10, en el que las mallas tienen una forma tetragonal, hexagonal u octagonal.
- 15 12. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el material textil tratado comprende, además del biocida (a), un parasiticida seleccionado de piretroides, compuestos agonistas/antagonistas de receptores nicotínicos, organofosfatos e insecticidas de lactona macrocíclicos.
13. El uso según la reivindicación 12 en acuicultura para proteger a los animales cultivados de parásitos.