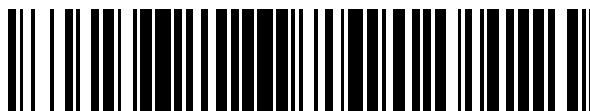


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 051**

51 Int. Cl.:
C08F 246/00 (2006.01) **C09D 133/12** (2006.01)
C08F 230/08 (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01)
C08F 220/28 (2006.01)
C09D 157/04 (2006.01)
C09D 143/04 (2006.01)
C09D 155/00 (2006.01)
C09D 133/14 (2006.01)
C09D 5/16 (2006.01)
C08F 220/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09761482 .0**
96 Fecha de presentación: **10.06.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2294148**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.03.2011**

54 Título: **Ligante para composición de revestimiento antiincrustaciones y composición de revestimiento antiincrustaciones que comprende el ligante**

30 Prioridad:
11.06.2008 NO 20082705

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.03.2012

73 Titular/es:
Jotun A/S
Postboks 2021
3248 Sandefjord, NO

72 Inventor/es:
DAHLING, Marit

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 377 051 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

Ligante para composición de revestimiento antiincrustaciones y composición de revestimiento antiincrustaciones que comprende el ligante

5 La presente invención trata de copolímeros de silil éster útiles como ligantes en composiciones de revestimientos antiincrustaciones y de composiciones de revestimientos antiincrustaciones que comprenden copolímeros de silil éster. La invención trata también de un método de prevenir incrustaciones en una superficie marina que usa dicha composición de revestimiento antiincrustaciones.

10 Las superficies que están sumergidas en agua marina se ven afectadas por incrustaciones de organismos marinos como algas verdes y marrones, lapas, mejillones, anélidos y similares. En construcciones marinas como barcos, plataformas petrolíferas, boyas, etc. tales incrustaciones son indeseadas y tienen consecuencias económicas. Las incrustaciones pueden conducir a degradación biológica de la superficie, aumento de peso y corrosión acelerada. En barcos, las incrustaciones aumentarán la resistencia a la fricción, lo cual causará una disminución de velocidad y/o un aumento de consumo de combustible. Ello también puede producir una maniobrabilidad reducida.

15 Para prevenir el asentamiento y crecimiento de organismos marinos se utilizan pinturas antiincrustaciones. Estas pinturas contienen generalmente un ligante formador de film, junto con distintos componentes como pigmentos, cargas, disolventes y sustancias biológicamente activas.

20 Los sistemas de revestimiento antiincrustaciones más exitosos en el mercado hasta 2003 fueron los sistemas autolimpiantes de copolímeros de tributil estaño (TBT). Los sistemas ligantes de dichos revestimientos antiincrustaciones eran copolímeros acrílicos con grupos tributil estaño colgantes. En agua marina, el polímero se hidrolizaba lentamente liberando tributil estaño, que es un eficaz compuesto biológicamente activo. El copolímero acrílico restante, que contiene ahora grupos ácidos carboxílicos, es suficientemente soluble o dispersable en agua marina para ser limpiado o erosionado de la superficie del revestimiento. Este efecto de autolimpieza proporciona una liberación controlada de los compuestos biológicamente activos en el revestimiento, obteniéndose una excelente eficacia antiincrustaciones y superficies suaves y por consiguiente una reducida resistencia a la fricción.

25 La Convención IMO "International Convention on the Control of Harmful Antifouling Systems on Ships" de 2001 establece la prohibición a partir de 2003 de aplicar nuevos revestimientos antiincrustaciones que contengan compuestos orgánicos de estaño y la prohibición a partir de 2008 de que los revestimientos antiincrustaciones que contengan compuestos orgánicos de estaño se utilicen en cascos de barcos.

30 Como consecuencia de la prohibición de los compuestos orgánicos de estaño, en los recientes años se han desarrollado e introducido nuevos sistemas de revestimiento antiincrustaciones. Un amplio grupo de revestimientos antiincrustaciones biocidas hoy en el mercado son los revestimientos antiincrustaciones autolimpiables que imitan a los revestimientos de copolímero autolimpiable de compuestos triorgánicos de estaño. Estos revestimientos antiincrustaciones están basados en copolímeros que tienen grupos hidrolizables colgantes sin propiedades biocidas. El mecanismo de hidrólisis es el mismo que en los copolímeros que contienen compuestos triorgánicos de estaño. Esto debería producir una disolución controlada de los polímeros y por consiguiente la liberación controlada de los compuestos antiincrustaciones del film de revestimiento, obteniéndose una eficacia similar a la de los sistemas de revestimientos antiincrustaciones que contienen compuestos triorgánicos de estaño. WO 84/02915 publica varios grupos hidrolizables como reemplazantes de los grupos triorganoestaño, entre los cuales están publicados los grupos triorganosililo.

40 La experiencia ha mostrado que los copolímeros de triorganosililo tienen muchas de las propiedades asociadas con la tecnología de los copolímeros de triorganoestaño, pero también ciertas debilidades como propiedades de erosión inadecuadas como resultado de una hidrólisis demasiado lenta o no controlada, formación de capas lixiviadas, es decir, los restos de la lixiviación de los componentes solubles del film, quebramiento, pérdida de adhesión, pelado y desconchado después de algún tiempo de exposición en agua marina.

45 Un enfoque para resolver esto ha sido modificar la composición del revestimiento antiincrustaciones incluyendo otros diferentes ligantes y plastificantes en la composición del revestimiento antiincrustaciones. Por ejemplo, EP 0 775 733 describe composiciones de revestimiento antiincrustaciones que contienen copolímero de silil éster y parafina clorada; EP 0 802 243 describe composiciones de revestimiento antiincrustaciones que contienen un compuesto de colofonia y un copolímero de silil éster; EP 1 127 925 describe composiciones antiincrustaciones que contienen un copolímero de silil éster y un copolímero hidrofílico que contiene grupos amida o lactámico; EP 1 277 816 describe composiciones de revestimiento antiincrustaciones que contienen un copolímero de silil éster y un polímero que contiene un grupo carboxilato metálico; y WO 03/070832 describe una composición de revestimiento antiincrustaciones que contiene un copolímero de silil éster y un ligante incompatible.

55 Otro enfoque ha sido incluir fibras para reforzar el film de pintura y en particular las capas lixiviadas como se describe en WO 00/77102.

5 Un tercer enfoque para resolver este problema ha sido modificar el copolímero de silil éster introduciendo diferentes co-monómeros o modificando la arquitectura del polímero. Por ejemplo EP 0 646 630 describe copolímeros de silil éster que contienen grupos silil éster y grupos alcoxi y ariloxipolietileno; EP 1 016 681 describe copolímeros de silil éster que contienen grupos silil éster y grupos hidroxil(ciclo)alquilo, grupos hidroxipolialquileno o (meta)acrilamidas específicas; EP 1 127 902 describe copolímeros de silil éster que contienen grupos silil éster y grupos lactámico o amida; EP 1 323 745 describe copolímeros de silil éster que contienen grupos silil éster y grupos carboxilato metálico; EP 1 201 700 describe copolímeros en bloque de silil éster y (poli)oxialquileno; WO 03/080747 describe un copolímero de silil éster que contiene un monómero de silil éster que contiene una unidad espaciadora alquileno carboxilato entre el grupo silil éster hidrolizable y el grupo vinilo polimerizable; y NO 2007 3499 describe copolímeros de silil éster ramificados.

10 Varios de los enfoques sugeridos han fallado, bien debido a la estabilidad de la pintura, las propiedades de erosión y/o las propiedades del film de revestimiento. Por consiguiente todavía hay y más mejoras de los copolímeros de silil éster y de las composiciones de revestimientos antiincrustaciones que contienen copolímeros de silil éster.

15 El objeto de la presente invención es proporcionar un copolímero de silil éster mejorado útil como ligante para composiciones de revestimientos antiincrustaciones. La utilización de este nuevo copolímero de silil éster proporciona films de revestimiento antiincrustaciones con propiedades físicas mejoradas como flexibilidad mejorada y resistencia al quebramiento, resistencia al pelado, capa lixiviada reducida, propiedades de autolimpieza controlada y excelente eficacia antiincrustaciones.

20 Otro objeto es proporcionar un método para la regulación de la velocidad de hidrólisis y la flexibilidad del copolímero de silil éster.

25 Hemos descubierto que el uso de uno o más monómeros de hidroxialquil (meta)acrilato modificado con lactona en un copolímero de silil éster mejora sus propiedades. Además, los monómeros del copolímero pueden usarse para controlar la velocidad de hidrólisis del copolímero de silil éster. La combinación de hidroxialquil(meta)acrilatos modificados con lactona y copolímero de silil éster no se ha encontrado descrita en la técnica anterior. Esta combinación ha mostrado resolver muchos de los problemas relacionados con la tecnología de copolímero de silil éster.

Compendio de la invención

30 Así, visto desde un aspecto la invención proporciona un copolímero de silil éster que contiene unidades repetidas de monómeros A, B y opcionalmente C, donde

A es uno o más monómeros seleccionados del grupo formado por triorganosilil ésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados polimerizables,

B es uno o más monómeros seleccionados del grupo formado por hidroxialquil(meta)acrilatos modificados con lactona, y

35 C es uno o más monómeros seleccionados del grupo formado por compuestos etilénicamente insaturados polimerizables.

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un revestimiento antiincrustaciones que contiene un copolímero de silil éster como se ha descrito anteriormente.

40 Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un método para prevenir incrustaciones en una superficie marina que comprende la aplicación a esta superficie de una composición de revestimiento antiincrustaciones como se ha definido anteriormente.

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona el uso de un copolímero de silil éster como se ha definido anteriormente en un revestimiento antiincrustaciones o para prevenir incrustaciones en una superficie marina.

45 Usados aquí, el término (meta)acrilato se refiere igualmente tanto a la acrilato como al metacrilato y el término hidroxialquil(meta)acrilato modificado con lactona se refiere a hidroxialquil(meta)acrilatos reaccionados con una o más unidades de un compuesto de lactona de anillo abierto.

50 El uso de dichos copolímeros de silil éster en la composición del revestimiento antiincrustaciones de la presente invención tiene varias ventajas. Los copolímeros de silil éster de la invención permiten la formación de revestimientos antiincrustaciones con flexibilidad mejorada y que por consiguiente, presentan menos tendencia al quebramiento.

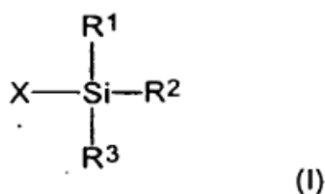
La hidrólisis controlada mejorará las propiedades de autolimpieza y contribuirá a reducir la capa lixiviada. Esto proporcionará una liberación controlada de biocidas y por lo tanto una excelente eficacia antiincrustación. Tanto las propiedades de autolimpieza controlada como la excelente eficacia antiincrustación presentan varios beneficios

medioambientales. Las propiedades de autolimpieza controlada y la excelente eficacia antiincrustación producirán cascos limpios con superficies pintadas suaves. Estos son factores importantes en la reducción de la resistencia a la fricción de los barcos. Una resistencia a la fricción reducida contribuirá a un consumo reducido de combustible de barcos y por lo tanto a una reducción de la emisión al aire de óxido de azufre (SO_x), óxido de nitrógeno (NO_x) y dióxido de carbono (CO₂). Los cascos limpios prevendrán también la expansión de especies invasivas.

El uso de hidroxialquil(meta)acrilatos modificados con lactona hace posible reducir el contenido de monómeros de silil éster y mantener las propiedades del copolímero tales como flexibilidad, viscosidad de la disolución y velocidad de hidrólisis. El monómero de silil éster es el componente más caro en el copolímero de silil éster y una reducción en el contenido del monómero de silil éster reducirá el coste de la composición del revestimiento antiincrustaciones.

- 10 La presente invención se refiere a un copolímero de silil éster, útil como ligante en una composición de revestimiento antiincrustaciones, que contienen una o más unidades que corresponden al monómero (A) seleccionadas del grupo formado por triorganosilil ésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados polimerizables, una o más unidades que corresponden al monómero (B) seleccionadas del grupo formado por hidroxialquil(meta)acrilatos modificados con lactona y opcionalmente una o más otras unidades que corresponden al monómero (C) seleccionadas del grupo formado por compuestos etilénicamente insaturados polimerizables.

En la presente invención, los monómeros (A) se definen preferentemente por la fórmula general (I):



donde

- 20 R¹, R² y R³ son seleccionados cada uno independientemente del grupo formado por grupos alquilo C₁₋₂₀ lineales o ramificados, grupos cicloalquilo C₃₋₂₀ y grupos arilo C₆₋₂₀;

X es un grupo éster etilénicamente insaturado, preferentemente un grupo aciloxi etilénicamente insaturado.

Ejemplos de X son el grupo aciloiloxi, el grupo metaciloiloxi, el grupo (metaciloiloxi)alquilcarboxi, el grupo maleinoiloxi, el grupo fumaroiloxi, el grupo itaconoiloxi y el grupo citraconoiloxi.

- 25 Los grupos arilo representados por R¹, R² y R³ comprenden fenilo, bencilo, fenalquilo y naftilo, sustituidos y no sustituidos. Sería conveniente que el término arilo C₆₋₂₀ cubra un grupo que contenga una unidad de arilo y opcionalmente otros átomos de carbono, para formar así, por ejemplo, bencilo o fenalquilo.

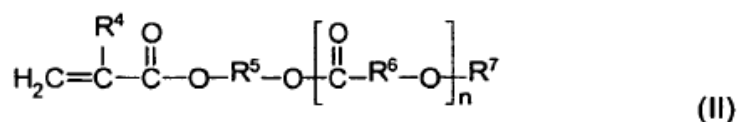
R¹, R² y R³ son preferentemente cada uno alquilo C₁₋₆ o arilo C₆₋₁₀.

R¹, R² y R³ son preferentemente seleccionados cada uno independientemente entre metilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, *tert*-butilo y fenilo.

- 30 Más preferentemente X es seleccionado entre aciloiloxi y metaciloiloxi.

También se prefiere que R¹, R² y R³ sean todos los mismos.

En la presente invención, los monómeros (B) se definen preferentemente por la fórmula general (II):



donde

- 35 R⁴ se selecciona del grupo formado por hidrógeno y metilo;

R⁵ se selecciona del grupo formado por grupos alquilenos C₁₋₁₀ lineales, ramificados o cíclicos;

R⁶ se selecciona del grupo formado por grupos alquileo C₂₋₁₂ lineales o ramificados;

R⁷ se selecciona del grupo formado por hidrógeno, grupos alquilo C₁₋₂₀ lineales o ramificados, grupos cicloalquilo C₃₋₂₀ y grupos arilo C₆₋₂₀, y -C(O)-R⁸;

5 R⁸ se selecciona del grupo formado por grupos alquilo C₁₋₂₀ lineales o ramificados, grupos cicloalquilo C₃₋₂₀ y grupos arilo C₆₋₂₀;

n es un entero de 1 a 12.

R⁶ es preferentemente un alquileo lineal C₃₋₅. R⁷ es preferentemente hidrógeno. R⁵ es preferentemente un alquileo lineal C₂₋₄. El subíndice n es preferentemente un entero de 1 a 5. Los monómeros B tienen preferentemente 2 o más de estas características preferidas.

10 Es conveniente que los Monómeros B contengan una distribución de monómeros con diferente número de unidades de lactona reaccionadas con la unidad de hidroxialquil(meta)acrilato. Por lo tanto el valor n puede representar un valor medio de estos monómeros.

15 El copolímero de silil éster de esta invención contiene uno o más monómeros (A) que tienen la funcionalidad silil éster, preferentemente como se define en la fórmula general (I). Este debería estar presente preferentemente en cantidad de 1 a 99% por mol de la mezcla total de monómeros, más preferentemente de 10 a 60% por mol, lo más preferentemente de 15 a 40% por mol. Como se dijo anteriormente es un deseo de la invención minimizar el contenido de monómero (A) porque es el monómero más caro en el copolímero.

20 El copolímero de silil éster de la presente invención contiene uno o más monómeros (B) que tienen la funcionalidad lactona, preferentemente como se define en la fórmula general (II). Los monómeros B están presentes preferentemente en cantidad de 0,1 a 50% por mol de la mezcla total de monómeros, más preferido de 0,5 a 20% por mol, lo más preferido de 1 a 10% por mol. Se ha encontrado que el aumento del contenido de monómeros (B) favorece una limpieza rápida, es decir que el control de la hidrólisis puede conseguirse mediante el control del contenido de este monómero.

25 Sería conveniente que los monómeros (B) se formularan más fácilmente por reacción de un hidroxialquil(meta)acrilato y una lactona para formar un hidroxialquil(meta)acrilato de anillo abierto (es decir, una lactona modificada). No obstante, la invención cubre monómeros B existentes. Siempre que se deriven de una reacción con una lactona de anillo abierto, tales monómeros están dentro del alcance de esta invención incluso si en su síntesis se ha usado otra química.

El balance de la mezcla total de monómeros puede completarse por uno o más monómeros (C).

30 **Ejemplos** de monómeros (A) que contienen la funcionalidad silil éster definidos en la fórmula general (I) comprenden:

monómeros silil éster de ácido acrílico y ácido metacrílico, como trietilsilil (meta)acrilato, tri-*n*-propilsilil (meta)acrilato, triisopropilsilil (meta)acrilato, tri-*n*-butilsilil (meta)acrilato, triisobutilsilil (meta)acrilato, tri-*tert*-butilsilil (meta)acrilato, tri-*sec*-butilsilil (meta)acrilato, tri-*n*-pentilsilil (meta)acrilato, triisopentilsilil (meta)acrilato, tri-*n*-hexilsilil (meta)acrilato, tri-*n*-octilsilil (meta)acrilato, tri-*n*-dodecilsilil (meta)acrilato, trifenilsilil (meta)acrilato, tri-(*p*-metilfenil)silil (meta)acrilato, tribencilsilil (meta)acrilato, etildimetilsilil (meta)acrilato, *n*-propildimetilsilil (meta)acrilato, isopropildimetilsilil (meta)acrilato, *n*-butildimetilsilil (meta)acrilato, isobutildimetilsilil (meta)acrilato, *tert*-butildimetilsilil (meta)acrilato, *n*-pentildimetilsilil (meta)acrilato, *n*-hexildimetilsilil (meta)acrilato, neohexildimetilsilil (meta)acrilato, *n*-octildimetilsilil (meta)acrilato, *n*-decildimetilsilil (meta)acrilato, dodecildimetilsilil (meta)acrilato, *n*-octadecildimetilsilil (meta)acrilato, ciclohexildimetilsilil (meta)acrilato, fenildimetilsilil (meta)acrilato, bencildimetilsilil (meta)acrilato, fenetildimetilsilil (meta)acrilato, (3-fenilpropil)dimetilsilil (meta)acrilato, *p*-tolildimetilsilil (meta)acrilato, isopropildietilsilil (meta)acrilato, *n*-butildiisopropilsilil (meta)acrilato, *n*-octildiisopropilsilil (meta)acrilato, metildi-*n*-butilsilil (meta)acrilato, metildiciclohexilsilil (meta)acrilato, metildifenilsilil (meta)acrilato, *tert*-butildifenilsilil (meta)acrilato;

monómeros silil éster de ácido maleico como trietilsilil etil maleato, tri-*n*-propil silil *n*-propil maleato, triisopropilsilil metil maleato, tri-*n*-butilsilil *n*-butil maleato y tri-*n*-hexilsilil *n*-hexil maleato;

monómeros silil éster de ácido fumárico como trietilsilil etil fumarato, tri-*n*-propilsilil *n*-propil fumarato, triisopropilsilil metil fumarato, tri-*n*-butilsilil *n*-butil fumarato y tri-*n*-hexilsilil *n*-hexil fumarato;

monómeros silil éster de carboxialquil (meta)acrilato tales como trietilsiloxycarbonilmetil (meta)acrilato, tri-*n*-propilsiloxycarbonilmetil (meta)acrilato, triisopropilsiloxycarbonilmetil (meta)acrilato, tri-*n*-butilsiloxycarbonilmetil (meta)acrilato, triisobutilsiloxycarbonilmetil (meta)acrilato, tri-*tert*-butilsiloxycarbonilmetil (meta)acrilato, tri-*sec*-butilsiloxycarbonilmetil (meta)acrilato, tri-*n*-pentilsiloxycarbonilmetil (meta)acrilato, triisopentilsiloxycarbonilmetil (meta)acrilato, tri-*n*-hexilsiloxycarbonilmetil (meta)acrilato, tri-*n*-octilsiloxycarbonilmetil (meta)acrilato, tri-*n*-dodecilsiloxycarbonilmetil (meta)acrilato, trifenilsiloxycarbonilmetil (meta)acrilato, tri-(*p*-metilfenil)siloxycarbonilmetil (meta)acrilato, tribencilsiloxycarbonilmetil (meta)acrilato, etildimetilsiloxycarbonilmetil (meta)acrilato,

5 *n*-propildimetilsiloxicarbonilmetil (meta)acrilato, *i* sopropildimetilsiloxicarbonilmetil (meta)acrilato, *i*
n-butildimetilsiloxicarbonilmetil (meta)acrilato, isobutildimetilsiloxicarbonilmetil (meta)acrilato,
tert-butildimetilsiloxicarbonilmetil (meta)acrilato, *n*-pentildimetilsiloxicarbonilmetil (meta)acrilato,
6 *n*-hexildimetilsiloxicarbonilmetil (meta)acrilato, neo hexildimetilsiloxicarbonilmetil (meta)acrilato,
n-octildimetilsiloxicarbonilmetil (meta)acrilato, *n*-decildimetilsiloxicarbonilmetil (meta)acrilato,
dodecildimetilsiloxicarbonilmetil (meta)acrilato, *n*-octadecildimetilsiloxicarbonilmetil (meta)acrilato,
ciclohexildimetilsiloxicarbonilmetil (meta)acrilato, *f* enildimetilsiloxicarbonilmetil (meta)acrilato,
10 bencildimetilsiloxicarbonilmetil (meta)acrilato, *f*enildimetilsiloxicarbonilmetil (meta)acrilato,
(3-fenilpropil)dimetilsiloxicarbonilmetil (meta)acrilato, *p*-tolildimetilsiloxicarbonilmetil (meta)acrilato,
isopropildiisiloxicarbonilmetil (meta)acrilato, *n*-butildiisopropilsiloxicarbonilmetil (meta)acrilato,
15 *n*-octildiisopropilsiloxicarbonilmetil (meta)acrilato, *m* etildi-*n*-butilsiloxicarbonilmetil (meta)acrilato,
metildiciclohexilsiloxicarbonilmetil (meta)acrilato, metildifenilsiloxicarbonilmetil (meta)acrilato,
tert-butildifenilsiloxicarbonilmetil (meta)acrilato; y otros como se describe en WO 03/080747.

15 Los monómeros (A) preferidos son triisopropilsilil (meta)acrilato, tri-*n*-butilsilil (meta)acrilato y triisobutilsilil (meta)acrilato.

Ejemplos de monómeros (B) que contienen la funcionalidad lactona definidos en la formula general (II) comprenden:

hidroxialquil (meta)acrilatos modificados con lactona, por ejemplo los descritos en US 3,655,631, US 4,683,287, US 4,916,254 y JP 2000-16967;

20 e hidroxietil (meta)acrilatos modificados con caprolactona disponibles comercialmente tales como la serie Placel FM y la serie Placel F A d e D aicel C hemical I ndustries Ltd., S R495B de S artomer C ompany, I nc. y B isomer Pemcure 12A de Cognis GmbH.

Los monómeros (B) preferidos son hidroalquil (meta)acrilato modificado con butirólactona (cf. Formula II; R⁶ es C₃, R⁷ es hidrógeno), hidroxialquil (meta)acrilato modificado con valerólactona (cf. F ormula I I; R⁶ es C₄, R⁷ es hidrógeno), e hidroxialquil (meta) acrilato modificado con caprolactona (cf. formula II; R⁶ es C₅, R⁷ es hidrógeno).

25 Monómeros (B) más preferidos son monómeros donde la unidad de hidroxialquil (meta)acrilato se deriva de dioles de cadena lineal que tienen 2 a 4 átomos de carbono (cf. formula II; R⁵ es C₂₋₄).

Monómeros (B) más preferidos todavía son monómeros que tengan un peso molecular medio de 210 a 1500 (cf. formula II; *n* es un entero de 1 a 12).

30 Los monómeros (B) más preferidos de todos son hidroxietil (meta)acrilatos modificados con caprolactona (R⁵ es C₂, R⁶ es C₇, R⁷ es hidrógeno).

Los monómeros (C) pueden contener cualquier monómero que pueda ser polimerizado por mecanismo de radical libre.

Ejemplos de monómeros (C) comprenden:

35 alquil ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico como metil (meta)acrilato, etil (meta)acrilato, *n*-propil (meta)acrilato, isopropil (meta)acrilato, *n*-butil (meta)acrilato, isopropil (meta)acrilato, *tert*-butil (meta)acrilato, pentil (meta)acrilato, hexil (meta)acrilato, 2-etilhexil (meta)acrilato, *n*-octil (meta)acrilato, isoocil (meta)acrilato, 3,5,5-trimetilhexil (meta)acrilato, decil (meta)acrilato, isodecil (meta)acrilato, dodecil (meta)acrilato, isotridecil (meta)acrilato, octadecil (meta)acrilato;

40 alquil ésteres cíclicos de ácido acrílico y ácido metacrílico como ciclohexil (meta)acrilato, 4-*tert*-butilciclohexil (meta)acrilato, mentil (meta)acrilato, dicitropentenil (meta)acrilato, dicitropentenil oxietil (meta)acrilato, isobornil (meta)acrilato;

aril ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico tales como fenil (meta)acrilato, bencil (meta)acrilato, *n*-aftil (meta)acrilato;

45 hidroxialquil ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico tales como 2-hidroxietil (meta)acrilato, hidroxipropil (meta)acrilato, hidroxibutil (meta)acrilato, poli(etilenglicol) (meta)acrilato, poli(propilenglicol) (meta)acrilato;

alcoxialquil y poli(alcoxialquil) ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico tales como 2-metoxietil (meta)acrilato, 2-etoxietil (meta)acrilato, 2-butoxietil (meta)acrilato, 2-fenoxietil (meta)acrilato, etil diglicol (meta)acrilato, etil triglicol (meta)acrilato, butil diglicol (meta)acrilato, poli(etilenglicol) metil éter (meta)acrilato, poli(propilenglicol) metil éter (meta)acrilato, tetrahidrofurfuril (meta)acrilato, glicidil (meta)acrilato;

50 monoalquil y dialquil aminoalquil ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico tales como 2-(dimetilamino)etil (meta)acrilato, 2-(diisopropilamino)etil (meta)acrilato, 3-(dimetilamino)propil (meta)acrilato, 3-(diisopropilamino)propil (meta)acrilato, 2-(*tert*-butilamino)etil (meta)acrilato;

amidas de ácido acrílico y metacrílico como (meta)acrilamida, *N*-propil (meta)acrilamida, *N*-isopropil (meta)acrilamida, *N*-terc-butil (meta)acrilamida, *N*-fenil (meta)acrilamida, *N*-metilol (meta)acrilamida, *N*-(isobutoximetil) (meta)acrilamida, *N*-[3-(dimetilamino)propil] (meta)acrilamida, diacetona (meta)acrilamida, *N,N*-dimetil (meta)acrilamida;

5 sales metálicas de ácido acrílico y ácido metacrílico y otros monómeros con la función metal, e.g. como los descritos en EP 1 323 745;

otros monómeros funcionales de ácido acrílico y ácido metacrílico tales como (meta)acrilonitrilo, (2-acetoacetoxi)etil (meta)acrilato y monómeros como los descritos en WO 96/41842 y US 4 593 055;

10 ésteres de ácido crotonico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico como metil crotonato, etil crotonato, isobutil crotonato, hexil crotonato, dimetil maleato, dietil maleato, dibutil maleato, anhídrido maleico, dimetil fumarato, dietil fumarato, diisobutil fumarato, dimetil itaconato, dibutil itaconato, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico;

maleimida y maleimidas *N*-sustituidas tales como maleimida, *N*-fenil maleimida y otras como se describe en WO 96/41841;

15 vinil ésteres tales como vinil acetato, vinil propionato, vinil butirato, vinil pivalato, vinil dodecanoato, vinil benzoato, vinil 4-terc-butilbenzoato, VeoVaTM 9, VeoVaTM 10;

N-vinil lactamas, *N*-vinil amidas como *N*-vinil pirrolidina y otros monómeros con funciones lactama y amida como se describe en EP 1 127 902;

otros monómeros de vinilo como estireno, alfa-metil estireno, vinil tolueno y *p*-cloroestireno;

20 monómeros difuncionales como etilenglicol di (meta)acrilato, 1, 3-butanodiol di (meta)acrilato, 1, 4- butanodiol di (meta)acrilato, 1, 5-pentanodiol di (meta)acrilato, neopentilglicol di (meta)acrilato, 1, 6-hexanodiol di (meta)acrilato, 1,9-nonanodiol di (meta)acrilato, 1, 10-decanodiol di (meta)acrilato, 1, 12-dodecanodiol di (meta)acrilato, 1,4-ciclohexanodiol di (meta)acrilato, ciclohexanodimetanol di (meta)acrilato, triciclohexanodimetanol di (meta)acrilato, di(etilenglicol) di (meta)acrilato, tri(etilenglicol) di (meta)acrilato, tetra(etilenglicol) di (meta)acrilato, poli(etilenglicol) di (meta)acrilato, di (propilenglicol) di (meta)acrilato, tri(propilenglicol) di (meta)acrilato, tetra(propilenglicol) di (meta)acrilato, di (meta)acrilato de zinc, di (meta)acrilato de bario, di (meta)acrilato de cobre (II), di (meta)acrilato de magnesio, di (meta)acrilato de zinc, di (meta)acrilato de vinil benceno, 1, 4-butanodiol di (meta)acrilato, 1, 6-hexanodiol di (meta)acrilato, 1,4-ciclohexanodimetanol divinil éter, di(etilenglicol) divinil éter, tri(etilenglicol) divinil éter y poli(etilenglicol) divinil éter;

monómeros trifuncionales como trimetilolpropano tri (meta)acrilato, trimetilolpropano etoxilato tri (meta)acrilato, trimetilolpropano propoxilato tri (meta)acrilato y tris(2-hidroxietil)isocianurato tri (meta)acrilato;

y monómeros polifuncionales tales como di (trimetilolpropano) tetra (meta)acrilato, pentaeritritol tetra (meta)acrilato, pentaeritritol etoxilato tetra (meta)acrilato, dipentaeritritol penta (meta)acrilato, dipentaeritritol hexa (meta)acrilato.

40 En una realización el copolímero de silil éster de la presente invención se ha preparado por polimerización de una mezcla de monómeros (A), monómeros (B) y opcionalmente monómeros (C) en presencia de un iniciador o catalizador de la polimerización por radicales libres utilizando cualquiera de los diversos métodos bien conocidos y ampliamente utilizados en la técnica como polimerización en disolución, polimerización en bloque, polimerización en emulsión y polimerización en suspensión. La mezcla de monómeros puede utilizarse para producir copolímeros aleatorios, alternantes, en bloque o de injerto.

45 En otra realización el copolímero de silil éster de la presente invención se ha preparado por una reacción polimérica análoga, es decir, modificación de un copolímero de silil éster con función hidroxilo con uno o más compuestos de lactona obteniendo un copolímero que contiene una o más unidades correspondientes al monómero (A), una o más unidades correspondientes al monómero (B) y opcionalmente una o más otras unidades correspondientes al monómero (C).

50 El copolímero de silil éster de la presente invención se prepara preferentemente por polimerización radical convencional con adición opcional de un iniciador de impulsión. La adición de un iniciador de impulsión puede aumentar el grado de conversión de la polimerización y por lo tanto reducir la cantidad de monómeros sin

reaccionar. El iniciador de impulsión puede ser el mismo o diferente del iniciador utilizado para la polimerización. Se selecciona del mismo grupo de iniciadores que los iniciadores de la polimerización.

Ejemplos de iniciadores de polimerización por radical libre comprenden compuestos azoicos tales como 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2, 2'-azobis(isobutironitrilo) y 1, 1'-azobis(cianociclohexano); peróxidos tales como *tert*-butil peroxipivalato; *tert*-butil peroxi-2-etilhexanoato, *tert*-butil peroxidietilacetato, *tert*-butil peroxiisobutirato, *tert*-amil peroxipivalato, *tert*-amil peroxi-2-etilhexanoato, 1,1'-di(*tert*-amil peroxi)ciclohexano y dibenzoil peróxido; y sus mezclas.

Los iniciadores preferidos son los iniciadores azoicos y los *tert*-amil peróxidos.

En la preparación de una composición de revestimiento en base disolvente del polímero es ventajoso diluir el polímero con un disolvente orgánico para obtener una disolución del polímero que tenga una viscosidad adecuada para la producción del revestimiento. Para esto, es también deseable utilizar el método de polimerización en disolución o el método de polimerización en bloque.

La polimerización es llevada a cabo preferentemente en un disolvente o una mezcla de disolventes en la cual el copolímero de silil éster sea soluble, y que sea adecuada para su uso en la composición de revestimiento antiincrustaciones. De esta manera se evita la etapa de aislamiento del polímero. Ello requerirá una alta conversión en el proceso de polimerización, preferentemente superior al 99 %, para evitar monómeros sin reaccionar en la disolución del polímero. El nivel de monómeros sin reaccionar debería ser tan bajo como sea posible, preferentemente inferior al 1%, debido a las consideraciones sobre seguridad y salud relacionadas con la exposición al monómero. El grado de conversión puede aumentarse por adición de un iniciador de impulsión, por aumento de la temperatura de la reacción en el periodo de postpolimerización o por una combinación de ambos factores.

Al evitar el proceso de aislamiento de los polímeros después de su producción, se reduce la cantidad total de disolvente utilizada para fabricar el copolímero de silil éster y la composición del revestimiento antiincrustaciones que contiene el copolímero de silil éster. Esto supone un beneficio medioambiental y reduce el coste de fabricación.

El copolímero de silil éster de la presente invención puede utilizarse como un componente en una composición de revestimiento antiincrustaciones.

La composición del revestimiento antiincrustaciones de la presente invención contiene el copolímero de silil éster y uno o más componentes diferentes. La composición del revestimiento antiincrustaciones de la presente invención contiene el copolímero de silil éster y uno o más agentes biológicamente activos. Además, la composición del revestimiento antiincrustaciones contiene opcionalmente uno o más componentes seleccionados entre otros ligantes, pigmentos, expansores y cargas, agentes deshidratantes y agentes secantes, aditivos y disolventes.

Los compuestos biológicamente activos son cualesquiera compuestos químicos que prevengan el asentamiento y crecimiento de organismos marinos.

Ejemplos de compuestos inorgánicos biológicamente activos comprenden el cobre y compuestos de cobre como óxidos de cobre, por ejemplo óxido cuproso y óxido cúprico; aleaciones de cobre, por ejemplo aleaciones cobre-níquel; sales de cobre, por ejemplo tiocianato de cobre, sulfuro de cobre; y metaborato de bario.

Ejemplos de compuestos organometálicos biológicamente activos comprenden zinc piritiona; compuestos organocúpricos como cobre piritiona, acetato de cobre, naftenato de cobre, oxina de cobre, cobre nonilfenilsulfonato, cobre bis(etilendiamina)bis(dodecilsulfonato) y cobre bis(pentaclorofenolato); compuestos de ditiocarbamato tales como zinc bis(dimetilditiocarbamato), zinc etilenbis(ditiocarbamato), manganeso etilenbis(ditiocarbamato) y manganeso etilenbis(ditiocarbamato) complejo con una sal de zinc.

Ejemplos de compuestos orgánicos biológicamente activos comprenden compuestos heterocíclicos como 2-(*tert*-butilamino)-4-(ciclopropilamino)-6-(metiltio)-1,3,5-triazina, 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona, 1,2-bencisotiazolin-3-ona, 2-(tiocianatometiltio)-1,3-benzotiazol y 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)piridina; derivados de la urea tales como 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea; amidas e imidas de ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos y ácidos sulfénicos tales como *N*-(diclorofluorometiltio)ftalimida, *N*-(diclorofluorometiltio)-*N,N'*-dimetil-*N*-fenilsulfamida, *N*-(diclorofluorometiltio)-*N,N'*-dimetil-*N-p*-tolilsulfamida y *N*-(2,4,6-triclorofenil)maleimida; otros compuestos orgánicos como piridina trifenilborano, amina trifenilborano, 3-yodo-2-propinil *N*-butilcarbamato, 2,4,5,6-tetracloroisofталонitrilo y *p*-((diyodometil)sulfonil)tolueno.

Otros ejemplos pueden ser halogenuros de tetraalquilfosfonio y derivados de guanidina, compuestos que contienen imidazol tales como medetomidina y derivados y enzimas como oxidasa y enzimas activas proteolíticamente, hemicelulóticamente, celulóticamente, lipolíticamente y amilolíticamente.

Opcionalmente los compuestos biológicamente activos pueden estar encapsulados, adsorbidos en un soporte inerte o enlazados a otros materiales para una liberación controlada.

Los compuestos biológicamente activos pueden usarse solos o en mezclas.

Además del copolímero de silil éster y los compuestos biológicamente activos, la composición del revestimiento antiincrustaciones según la presente invención contiene opcionalmente uno o más componentes seleccionados entre otros ligantes, pigmentos, expansores y cargas, agentes deshidratantes y agentes secantes, aditivos, disolventes y diluyentes.

- 5 Se puede usar un ligante adicional para ajustar las propiedades de autolimpieza y las propiedades mecánicas del film de revestimiento antiincrustaciones.

Ejemplos de ligantes que pueden utilizarse además del copolímero de silil éster en la composición del revestimiento antiincrustaciones según la presente invención comprenden:

- 10 materiales de colofonia como colofonia de madera, colofonia de aceite de tall y colofonia de goma; derivados de la colofonia como colofonia hidrogenada y parcialmente hidrogenada, colofonia desproporcionada, colofonia dimerizada, colofonia polimerizada, ésteres de ácido maleico, ésteres de ácido fumárico y otros ésteres de colofonia y de colofonia hidrogenada, resinato de cobre, resinato de zinc, resinato de calcio, resinato de magnesio y otros resinatos metálicos de colofonia y de colofonia polimerizada y otros como se describe en WO 97/44401;

ácidos resínicos y sus derivados tales como resina de copal y resina de sandarach;

- 15 otros ácidos carboxílicos que contienen compuestos como ácido abiético, ácido neoabiético, ácido deshidroabiético, ácido dihidroabiético, ácido tetrahidroabiético, ácido secodeshidroabiético, ácido pimárico, ácido paramatrico, ácido isoprimárico, ácido levoprimárico, ácido agat enodicarboxílico, ácido sandaracopimálico, ácido láurico, ácido esteárico, ácido isosteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido sononanoico, ácido versático, ácido nafténico, ácido graso del aceite de tall, ácido graso del aceite de coco, ácido graso del aceite de soja y sus derivados;

- 20 polímeros con funcionalidad ácido cuyo grupo ácido está bloqueado con metales divalentes enlazados a un residuo orgánico monovalente, por ejemplo como se describe en EP 0 204 465 y EP 0 342 276; o metales divalentes enlazados a un residuo hidroxilo, por ejemplo como se describe en GB 2 311 070 y EP 0 982 324; oamina, por ejemplo como se describe en EP 0 529 693;

- 25 copolímeros hidrofílicos por ejemplo copolímeros de (meta)acrilato como se describe en GB 2 152 947 y copolímeros de poli(*N*-vinil pirrolidona) y otros copolímeros como se describe en EP 0 526 441;

polímeros y copolímeros (meta)acrílicos, tales como poli(*n*-butil acrilato), poli(*n*-butil acrilato-co-isobutil vinil éter);

polímeros y copolímeros de vinil éter, tales como poli(metil vinil éter), poli(etil vinil éter), poli(isobutil vinil éter), poli(vinil cloruro-co-isobutil vinil éter);

- 30 poliésteres por ejemplo como se describe en EP 1 033 392 y EP 1 072 625;

resinas alquídicas y resinas alquídicas modificadas;

otros polímeros de condensación como se describe en WO 96/14362.

El otro ligante es preferentemente un material de colofonia.

- 35 El copolímero de silil éster es sensible a la hidrólisis en presencia de agua. Los agentes deshidratantes y los agentes secantes contribuyen a la estabilidad durante el almacenamiento de la composición de revestimiento antiincrustaciones eliminando la humedad introducida por las materias primas, tales como pigmentos o disolventes, o el agua producida por la reacción entre compuestos ácidos carboxílicos y compuestos de metales divalentes y trivalentes en la composición del revestimiento antiincrustaciones. Los agentes deshidratantes y los agentes secantes que pueden utilizarse en la composición del revestimiento antiincrustaciones según la presente invención comprenden compuestos orgánicos e inorgánicos. **Ejemplos** de agentes deshidratantes y agentes secantes comprenden sulfato de calcio anhidro, sulfato de magnesio anhidro, filtros moleculares y zeolitas, ortoésteres tales como ortoformato de trimetilo, ortoformato de trietilo, ortoformato de tripropilo, ortoformato de triisopropilo, ortoformato de tributilo, ortoacetato de trimetilo y ortoacetato de trietilo; cetales; acetales; enoléteres; ortoboratos como borato de trimetilo, borato de trietilo, borato de tripropilo, borato de triisopropilo, borato de tributilo y borato de tri-*tert*-butilo; silicatos como trimetoximetil silano, silicato de tetraetilo y polisilicato de etilo; e isocianatos tales como *p*-toluensulfonil isocianato.

- 45 Los agentes deshidratantes y agentes secantes preferidos son los compuestos inorgánicos y los silicatos.

Ejemplos de pigmentos son pigmentos inorgánicos como dióxido de titanio, óxidos de hierro, óxido de zinc, fosfato de zinc, negro de grafito y carbón; y pigmentos orgánicos como compuestos de ftalocianina y pigmentos azoicos.

- 50 **Ejemplos** de expansores y cargas son minerales como dolomita, platorita, calcita, cuarzo, barita, magnesita, aragonita, sílice, wollastonita, talco, clorita, mica, calín y feldespatos; compuestos inorgánicos sintéticos como

carbonato de calcio, carbonato de magnesio, sulfato de bario, silicato de calcio y sílice; microesferas poliméricas e inorgánicas como perlas de cristal sólidas y huecas recubiertas o no recubiertas, perlas de cerámica sólidas y huecas recubiertas o no recubiertas, perlas compactas y porosas de materiales poliméricos como poli(metil metacrilato), poli(metil metacrilato-co-etilenglicol dimetacrilato), poli(estireno-co-etilenglicol dimetacrilato), poli(estireno-co-divinil benceno), poliestireno, poli(cloruro de vinilo).

Ejemplos de aditivos que pueden añadirse a una composición de revestimiento antiincrustaciones son agentes reforzantes, agentes tixotrópicos, agentes espesantes, agentes antiadherentes, plastificantes y disolventes.

Ejemplos de agentes reforzantes son copos y fibras. Fibras incluye fibras inorgánicas sintéticas y naturales como fibras que contienen silicio, fibras de carbono, fibras de óxidos, fibras de carburo, fibras de nitruro, fibras de sulfuro, fibras de fosfato, fibras minerales; fibras metálicas; fibras orgánicas sintéticas y naturales como fibras de celulosa, fibras de caucho, fibras acrílicas, fibras de poliamida, poliimida, fibras de poliéster, fibras de polihidrazida, fibras de cloruro de polivinilo, fibras de polietileno y otras como se describe en WO 00/77102. Preferentemente, las fibras tienen una longitud media de 25 a 2.000 μm y un espesor medio de 1 a 50 μm con una proporción entre la longitud media y el espesor medio de 5 como mínimo.

Ejemplos de agentes tixotrópicos, agentes espesantes y agentes antiadherentes son sílices como sílices pirógenas; arcillas órgano modificadas, derivados de amidas, ceras de amidas, ceras de poliamida, ceras de polietileno, ceras de polietileno oxidado, cera de aceite de ricino hidrogenado, etil celulosa, estearatos de aluminio y sus mezclas.

Ejemplos de plastificantes son parafinas cloradas, ftalatos, ésteres de fosfato, sulfonamidas, aditivos y aceites vegetales epoxidados.

Ejemplos de disolventes orgánicos y diluyentes son hidrocarburos aromáticos como xileno, tolueno, metileno; cetonas como metil etil cetona, metil isobutil cetona, metil isoamil cetona, ciclohexanona; ésteres como acetato de butilo, acetato de *tert*-butilo, acetato de amilo, acetato de isoamilo, etilenglicol metil etil éter acetato; ésteres como etilenglicol dimetil éter, di etilenglicol dimetil éter, di butil éter, di oxano, tetrahidrofurano; alcoholes como *n*-butanol, isobutanol, alcohol bencílico; alcoholes éter como butoxietanol, 1-metoxi-2-propanol; hidrocarburos alifáticos como aguarrás; y opcionalmente una mezcla de dos o más disolventes y diluyentes.

Alternativamente el revestimiento puede dispersarse en un no solvente orgánico de los componentes formadores de film de la composición de revestimiento o en una dispersión acuosa.

El contenido de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) en la composición del revestimiento está limitado por la legislación en muchos países. Por ejemplo, la "National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants for Shipbuilding and Ship Repair (Surface Coating) Operations" en los Estados Unidos de América establece niveles máximos permitidos de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) en revestimientos antiincrustaciones. El nivel actual de VOC permitido para revestimientos antiincrustaciones en instalaciones reguladas es 400 g/L.

Hay varias maneras de reducir el contenido de VOC en la composición del revestimiento antiincrustaciones. Un factor importante es mantener una baja viscosidad en la disolución de copolímero de silil éster cuando se aumenta el contenido en sólidos. La viscosidad de la disolución de copolímero puede ajustarse fácilmente ajustando el peso molecular medio del polímero y/o ajustando la polidispersión de los polímeros, cambiando la arquitectura del polímero o haciendo dispersiones no acuosas. Los disolventes o mezclas de disolventes pueden utilizarse también para ajustar la viscosidad de la disolución de copolímero en cierta medida.

Un enfoque común para reducir la viscosidad de la disolución de polímeros lineales es reducir el peso molecular y/o reducir la polidispersión del polímero. La temperatura de polimerización, la eficiencia del iniciador, la cantidad de iniciador y la adición de agentes de transferencia de cadena son parámetros importantes que influyen en el peso molecular del copolímero.

Los agentes de transferencia de cadena se utilizan habitualmente para reducir el peso molecular. **Ejemplo** de agentes de transferencia de cadena son compuestos de tiol monofuncionales y multifuncionales y otros compuestos como se describe en NO 2007 3499. El uso de agentes de transferencia de cadena multifuncionales producirá adicionalmente un bajo grado de ramificación de cadenas largas en el polímero como se describe en WO 96/03465.

Otro enfoque es cambiar la arquitectura del polímero. Es bien conocido que la arquitectura del polímero influirá en las propiedades del polímero. La ramificación en los polímeros es una variable estructural útil que puede utilizarse ventajosamente para modificar propiedades del polímero como la temperatura de transición vítrea (T_g), flexibilidad, viscosidad de la disolución y miscibilidad en mezclas de polímeros. NO 2007 3499 describe copolímeros de silil éster ramificados obtenidos por combinación de monómeros que contienen una unidad polimerizable, monómeros que contienen dos o más unidades polimerizables y agentes de transferencia de cadena. WO 96/03465 describe polímeros con forma de estrella obtenidos utilizando agentes de transferencia de cadena polifuncionales o iniciadores polifuncionales.

Un tercer enfoque para reducir la viscosidad de la disolución es la utilización de dispersiones no acuosas (NAD). WO 03/027194 y WO 2005/042649 describen la preparación y estabilización de dispersiones no acuosas y su uso en composiciones de revestimiento antiincrustaciones.

5 Las composiciones de revestimiento en base acuosa son también un enfoque para reducir el contenido de VOC de la composición del revestimiento antiincrustaciones. El método preferido para preparar disoluciones de copolímero de silil éster en base acuosa es emulsionar con agua una disolución de copolímero de silil éster en base disolvente y retirar los disolventes.

Todos los enfoques antes mencionados para reducir el contenido de VOC de la composición del revestimiento antiincrustaciones pueden aplicarse al copolímero de silil éster de la presente invención.

10 Un enfoque bien conocido para reducir el contenido de VOC de las formulaciones de revestimiento es el uso de expansores esféricos como microesferas de cristal. Este enfoque y otros enfoques bien conocidos y ampliamente utilizados para reducir los VOC en composiciones de revestimiento pueden aplicarse a las composiciones de revestimiento antiincrustaciones de la presente invención.

La invención se describirá ahora en relación con los siguientes ejemplos no limitantes.

15 Disoluciones de Copolímero

Procedimiento general para la preparación de una disolución de copolímero con postcalentamiento

20 Se carga una cantidad de disolvente en un reactor con control de temperatura equipado de un agitador, un condensador, una entrada de nitrógeno y una entrada de alimentación. Se calienta el reactor y se mantiene a una temperatura de reacción de 85° C. Se prepara una premezcla de monómeros, opcionalmente un agente de transferencia de cadena, iniciador y disolvente. Se carga la premezcla en el reactor a lo largo de 2 horas, a velocidad constante bajo atmósfera de nitrógeno. Después de 1 hora adicional se añade una disolución del iniciador de impulsión. El reactor se mantiene a la temperatura de reacción de 85° C durante 2 horas más. Después, la temperatura se aumenta a 120°C, se mantiene 30 minutos más a esta temperatura y luego se enfría a temperatura ambiente.

25 Las disoluciones de copolímero S1 a S8 se han preparado según este procedimiento.

Procedimiento general para la preparación de una disolución de copolímero

30 Se carga una cantidad de disolvente en un reactor con control de temperatura equipado de un agitador, un condensador, una entrada de nitrógeno y una entrada de alimentación. Se calienta el reactor y se mantiene a la temperatura de reacción de 85° C. Se prepara una premezcla de monómeros, opcionalmente un agente de transferencia de cadena, iniciador y disolvente. Se carga la premezcla en el reactor a lo largo de 2 horas, a velocidad constante bajo atmósfera de nitrógeno. Después de 1 hora adicional se añade una disolución del iniciador de impulsión. El reactor se mantiene a la temperatura de reacción de 85°C durante 2 horas más y después se enfría a temperatura ambiente.

La disolución de copolímero Comp. 2 se ha preparado según este procedimiento.

35 Determinación de la viscosidad de una disolución de polímeros

La viscosidad de los polímeros se determina conforme a ASTM D2196 usando un viscosímetro Brookfield DV-I con los husillos LV-2 o LV-4 a 12 rpm. Los polímeros se temperan a 23°C ± 0,5°C antes de las medidas.

Determinación del contenido de sólidos de las disoluciones de polímeros

40 El contenido de sólidos de las disoluciones de polímeros se determina de acuerdo a ISO 3251. Se toma una muestra para análisis de 0,6 g ± 0,1 g y se seca en un horno ventilado a 150°C durante 30 minutos. El peso del material residual se considera que es la materia no volátil (NVM). El contenido de materia no volátil se expresa en tanto por ciento en peso. El valor registrado es la media de tres análisis paralelos.

Determinación de la distribución de pesos moleculares medios de polímeros

45 Los polímeros se caracterizan por medidas de Cromatografía de Permeabilidad en Gel (GPC). La distribución del peso molecular (MWD) se determinó utilizando un equipo Polymer Laboratories PL-GPC-50 con dos columnas PLgel 5 µm Mixed-D de Polymer Laboratories en serie, tetrahidrofurano (THF) como eluyente a temperatura ambiente y a una velocidad de flujo constante de 1 mL/min y con un detector de índice de refracción (RI). Las columnas se calibraron utilizando poliestirenos estándares Easivials PS-H de Polymer Laboratories. Los datos se procesaron utilizando un software Cirrus de Polymer Labs.

Las muestras se prepararon disolviendo en 5 ml de TFH una cantidad de disolución de polímero correspondiente a 25 mg de polímero seco. Las muestras se mantuvieron un mínimo de 3 horas a temperatura ambiente antes de tomar las muestras para las medidas GPC.

5 El peso molecular medio en peso (M_w), el peso molecular medio en número (M_n) y el índice de polidispersión (PDI), calculado como M_w/M_n se indican en las tablas.

Determinación de la temperatura de transición vítrea

10 La temperatura de transición vítrea (T_g) se obtiene por medidas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Las medidas DSC se realizaron en un equipo TA Instruments DSC Q200. Las muestras se prepararon por transferencia de una pequeña cantidad de disolución de polímero a una cazoleta de aluminio y posterior secado de las muestras durante un mínimo de 10 h a 50°C y 3 h a 150°C. Las muestras de aproximadamente 10 mg de material polímero seco se midieron en cazoletas de aluminio abiertas y los barridos se registraron a una velocidad de calentamiento de 10°C/min y a una velocidad de enfriamiento de 5°C/min con una cazoleta vacía como referencia. Los datos se procesaron utilizando un software Universal Analysis de TA Instruments.

15 El punto de inflexión del intervalo de transición vítrea del segundo calentamiento, como se define en ASTM E1356-08, se toma como el T_g de los polímeros.

De la Tabla 1 a la Tabla 3 se usan las siguientes abreviaturas:

TIPSA	triisopropilsilil acrilato
CLA-2	hidroxietil acrilato modificado con caprolactona., M_w medio 344
CLMA	hidroxietil metacrilato modificado con caprolactona, M_w medio 244
20 CLMA-2	hidroxietil metacrilato modificado con caprolactona, M_w medio 358
CLMA-3	hidroxietil metacrilato modificado con caprolactona, M_w medio 472
MMA	metacrilato de metilo
n-BA	acrilato de <i>n</i> -butilo
AMBN	2,2'-azodi(2-metilbutironitrilo)
25 B3MP	3-mercaptopropionato de butilo

Tabla 1: Ingredientes en partes por peso y propiedades de las disoluciones de copolímero de silil éster S1 a S4. Las composiciones de monómero en partes por mol se expresan entre corchetes.

			S-1	S-2	S-3	S-4	
5	Carga del reactor	Disolvente	Xileno	31,50	31,53	31,53	31,56
10	Carga de premezcla	Monómeros	TiPSA	24,43 [30,0]	23,43 [30,0]	27,34 [35,0]	26,27 [35,0]
			CLA-2 ⁽¹⁾	6,14 [5,0]	8,83 [7,5]	5,89 [5,0]	8,49 [7,5]
			MMA	23,20 [65,0]	21,40 [62,5]	20,55 [60,0]	18,92 [57,5]
		Agente de transferencia de cadena	B3MP	0,23	0,33	0,22	0,32
		Iniciador	AMBN	0,56	0,54	0,54	0,52
		Disolvente	Xileno	9,20	9,20	9,20	9,20
		15	Carga del impulsor	Iniciador	AMBN	0,14	0,13
Disolvente	Xileno			4,60	4,60	4,60	4,60
20	Propiedades de las disoluciones de copolímero	NVM real (% peso)		54,7	54,7	54,5	54,3
		Viscosidad (cP)		910	695	635	510
		Mw (D)		43.067	43.815	40.283	39.806
		PDI		5,29	5,68	5,15	5,37
		T _g (°C)		31,0	21,2	28,2	18,5

25 (1) Disponible como SR495 de Sartomer

Los resultados en la Tabla 1 muestran que aumentando las cantidades de CLA-2 en la composición de copolímero de silil éster, los valores de T_g disminuyen, es decir, los films de polímero aumentan su flexibilidad.

Tabla 2: Ingredientes en partes por peso y propiedades de las disoluciones de copolímero de silil éster S5 a S8. Las composiciones de monómero en partes por mol se expresan entre corchetes.

			S-5	S-6	S-7	S-8	
5	Carga del reactor	Disolvente	Xileno	31,54	34,38	34,39	34,41
	Carga de premezcla	Monómeros	TiPSA	28,71 [37,5]	27,44 [37,5]	26,47 [37,5]	25,57 [37,5]
10			CLA-2 ⁽¹⁾	5,77 [5,0]			
			CLMA ⁽²⁾		3,91 [5,0]		
			CLMA-2 ⁽³⁾			5,53 [5,0]	
15			CLMA-3 ⁽⁴⁾				7,05 [5,0]
			MMA	19,30 [57,5]	18,44 [57,5]	17,79 [57,5]	17,19 [57,5]
20		Agente de transferencia de cadena	B3MP	0,22	0,21	0,20	0,19
		Iniciador	AMBN	0,53	0,50	0,49	0,47
	Disolvente	Xileno	9,20	10,00	10,00	10,00	
25	Carga del impulsor	Iniciador	AMBN	0,13	0,12	0,12	0,12
	Disolvente	Xileno	4,60	5,00	5,00	5,00	
30	Propiedades de las disoluciones de copolímero	NVM real (% peso)		54,2	50,6	49,7	50,9
		Viscosidad (cP)		515	365	248	280
		Mw (D)		38.496	34.327	24.587	27.585
		PDI		5,03	4,79	3,60	3,74
		T _g (°C)		26,9	39,4	28,7	25,8

(1) Disponible como Sartomer SR495 de Sartomer

(2) Disponible como Caprolactona 2-(metacrililoiloxi) etil éster de Sigma Aldrich

(3) Disponible como Placel FM2D de Daicel Chemical Industries, Ltd

35

(4) Disponible como Placel FM3 de Daicel Chemical Industries, Ltd

Los resultados en la Tabla 2 muestran que los valores de Tg del polímero disminuyen, es decir, la flexibilidad de los films de polímero aumenta cuando aumenta el número de unidades de caprolactona en el monómero.

Tabla 3: Ingredientes en partes por peso y propiedades de las disoluciones de copolímero de los ejemplos comparativos.

5

10

15

			Comp.1	Comp. 2
Carga del reactor	Disolvente	Xileno	Copolímero de silil éster comercial Composición no disponible	34,20
Carga de la premezcla	Monómeros	n-BA		5,23
		CLA-2 ⁽¹⁾		10,55
		MMA		33,72
	Agente de transferencia de cadena	B3MP		0,50
	Iniciador	AMBN		0,64
	Disolvente	Xileno		10,00
Carga del impulsor	Iniciador	AMBN		0,16
	Disolvente	Xileno		5,00
Propiedades de las disoluciones de copolímero	NVM real (% peso)			50 *
	Viscosidad (cP)		300 *	1.390
	Mw (D)		50.000 *	38.714
	PDI		n.a.	4,84
	T _g (°C)		49 *	35,2

(1) Disponible como Sartomer SR495 de Sartomer

Composiciones del revestimiento

20 Procedimiento general para la preparación de la composición del revestimiento antiincrustaciones

Los ingredientes se mezclan y muelen hasta una finura de < 30 µm utilizando un dispersador de alta velocidad. Los ingredientes sensibles a las elevadas fuerzas de cizallamiento y a la temperatura del proceso de molienda se añaden al final. Las formulas generales de las composiciones del revestimiento se presentan en la Tabla 4.

Determinación de la viscosidad de la composición del revestimiento antiincrustaciones

25 La viscosidad a alto cizallamiento de la composición del revestimiento antiincrustaciones se determina conforme a ASTM D4287 usando un viscosímetro de placa cónica.

Calculo del contenido de compuestos orgánicos volátiles (VOC) en la composición del revestimiento antiincrustaciones

30 El contenido de compuestos orgánicos volátiles (VOC) en la composición del revestimiento antiincrustaciones se calcula conforme a ASTM D5201.

Determinación de las velocidades de limpieza de los films del revestimiento antiincrustaciones en agua marina

35 La velocidad de limpieza se determina midiendo la reducción del espesor del film en un film de revestimiento a lo largo del tiempo. Para esta prueba se usan discos de PVC. Las composiciones del revestimiento se aplican en el disco como franjas radiales usando un aplicador de film. Los espesores de los films de revestimiento secos se miden mediante un adecuado detector electrónico de espesor de film. Los discos de PVC se montan en un eje y se hacen girar en un recipiente a través del que fluye agua marina. Se usa agua marina natural que ha sido filtrada y cuya temperatura se ha ajustado a 25°C ± 2°C. Los discos de PVC se sacan a intervalos regulares para medir el espesor

del film. Los discos se enjuagan y se dejan secar toda la noche a temperatura ambiente antes de medir el espesor del film.

La prueba se realiza durante 12 a 26 semanas, dependiendo de la formulación de la pintura. En los casos donde se observa una reducción lineal del espesor del film, se calcula la velocidad de limpieza y el resultado se expresa en $\mu\text{m}/\text{mes}$ o $\mu\text{m}/\text{año}$. Se registra el resultado obtenido en la posición del disco que corresponde a una velocidad rotacional de 16 nudos.

5

Tabla 4: Ingredientes de la composición de revestimiento Coat#1

		Coat #1a	Coat #1b
Ligante	Disolución de copolímero silil éster (50% en xileno)	24,0	-
	Disolución de copolímero silil éster (54% en xileno)	-	22,2
	Disolución de colofonia (60% en xileno)	3,6	3,6
Biocidas	Oxido cuproso	38,4	38,4
	Cobre piritiona	1,5	1,5
Pigmentos	Oxido de hierro rojo	1,8	1,8
	Dioxido de titanio	1,0	1,0
Expansores	Sellador oxido de zinc rojo	4,6	4,6
	Sulfato de bario	6,8	6,8
	Carbonato de magnesio	3,7	3,7
Agentes deshidratantes	Sulfato de calcio	1,1	1,1
Agentes tixotrópicos	Disparlon A603-20X ⁽¹⁾	4,2	4,2
	Disparlon 4401-25X ⁽²⁾	0,5	0,5
Disolvente	Xileno	8,8	10,6
NVM calculado (% vol)		48,0	48,0
VOC calculado (g/L)		472	472

(1) Disparlon A603-20X, cera de amida, 20% en xileno; disponible en Kusumoto Chemicals, Ltd

(2) Disparlon 4401 -25X, cera de polietileno oxidado, 25% en xileno; disponible en Kusumoto Chemicals, Ltd

10

En las siguientes tablas se presenta un resumen de las disoluciones de copolímero utilizadas y las propiedades del revestimiento.

Tabla 5: Propiedades de las composiciones de revestimiento C1 a C5

Número del revestimiento	Composición del revestimiento		Propiedades del revestimiento	
	Formulación del revestimiento	Disolución del copolímero	Viscosidad (cP)	Velocidad de limpieza ($\mu\text{m/año}$)
C1	Coat #1b	S-1	220	12
C2	Coat #1b	S-2	240	20
C3	Coat #1b	S-3	200	16
C4	Coat #1b	S-4	210	27
C5	Coat #1a	Comp. 2	n.a.	0

5 Los resultados de la Tabla 5 muestran que las velocidades de limpieza de los films de revestimiento aumentan significativamente cuando aumenta el contenido de C LA-2 en la disolución de copolímero de silil éster. El ejemplo comparativo sin monómero de silil éster no muestra signo de limpieza. Ello demuestra que los hidroxialquil (meta)acrilatos modificados con lactona no producen limpieza del film de revestimiento por sí mismos cuando están presentes en un copolímero acrílico, pero mejoran las propiedades de limpieza del film de revestimiento cuando están presentes en un copolímero de silil éster.

Tabla 6: Propiedades de las composiciones de revestimiento C6 a C10

10

Número del revestimiento	Composición del revestimiento		Propiedades del revestimiento	
	Formulación del revestimiento	Disolución del copolímero	Viscosidad (cP)	Velocidad de limpieza ($\mu\text{m/año}$)
C6	Coat #1b	S-5	190	20
C7	Coat #1a	S-6	180	22
C8	Coat #1a	S-7	180	17
C9	Coat #1a	S-8	180	16
C10	Coat #1a	Comp.1	n.a.	16

Los resultados de la Tabla 6 muestran que pueden obtenerse las velocidades de limpieza apropiadas con diferentes hidroxietil (meta)acrilatos modificados con caprolactona en los copolímeros de silil éster. También pueden obtenerse velocidades de limpieza similares a la referencia comercial.

REIVINDICACIONES

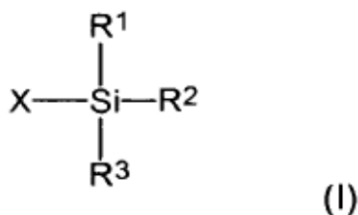
1. Un copolímero de silil éster que comprende unidades repetidas de monómeros A, B y opcionalmente C, donde

A es uno o más monómeros seleccionados del grupo formado por triorganosilil ésteres de ácidos carboxílicos insaturados etilénicamente polimerizables,

5 B es uno o más monómeros seleccionados del grupo formado por hidroxialquil (meta)acrilatos modificados con lactona y

C es uno o más monómeros seleccionados del grupo formado por compuestos insaturados etilénicamente polimerizables.

10 2. Un copolímero de silil éster conforme a la reivindicación 1, donde el monómero (A) se define por la fórmula general (I):



donde

R¹, R² y R³ son seleccionados cada uno independientemente del grupo formado por grupos alquilo C₁₋₂₀ lineales o ramificados, grupos cicloalquilo C₃₋₂₀ y grupos arilo C₆₋₂₀;

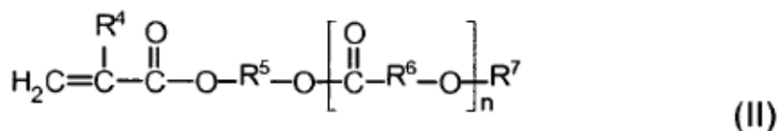
15 X es un grupo éster insaturado etilénicamente, preferentemente un grupo aciloxi insaturado etilénicamente.

3. Un copolímero de silil éster conforme a la reivindicación 2, donde el grupo X insaturado etilénicamente se selecciona del grupo acrililoxi, grupo metacrililoxi, grupo (metacrililoxi)alquilcarboxi, grupo maleinoiloxi, grupo fumariloxi, grupo itaconoiloxi y grupo citraconoiloxi.

20 4. Un copolímero de silil éster conforme a cualquiera de las reivindicaciones 2 o 3, donde R¹, R² y R³ son seleccionados cada uno independientemente entre metilo, isopropilo, *n*-butilo, isobutilo y fenilo.

5. Un copolímero de silil éster conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el monómero A es triisopropilsilil (meta)acrilato, tri-*n*-butilsilil (meta)acrilato o triisobutilsilil (meta)acrilato.

6. Un copolímero de silil éster conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el monómero B se define por la fórmula general (II):



25 donde

R⁴ se selecciona del grupo formado por hidrógeno y metilo;

R⁵ se selecciona del grupo formado por grupos alquilenos C₁₋₁₀ lineales, ramificados o cíclicos;

R⁶ se selecciona del grupo formado por grupos alquilenos C₂₋₁₂ lineales o ramificados;

30 R⁷ se selecciona del grupo formado por hidrógeno, grupos alquilo C₁₋₂₀ lineales o ramificados, grupos cicloalquilo C₃₋₂₀ y grupos arilo C₆₋₂₀, y -C(O)-R⁸;

R⁸ se selecciona del grupo formado por grupos alquilo C₁₋₂₀ lineales o ramificados, grupos cicloalquilo C₃₋₂₀ y grupos arilo C₆₋₂₀;

n es un entero de 1 a 12, preferentemente de 1 a 5.

7. Un copolímero de silil éster conforme a la reivindicación 6, donde R^6 es un alquileo C_{3-5} lineal y R^7 es hidrógeno; y/o R^5 es un alquileo C_{2-4} ;
- 5 8. Un copolímero de silil éster conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el monómero (B) es hidroxialquil (meta)acrilato modificado con butirolactona, hidroxialquil (meta)acrilato modificado con caprolactona o hidroxialquil (meta)acrilato modificado con valerolactona.
9. Un copolímero de silil éster conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el monómero (B) es hidroxietil (meta)acrilato modificado con caprolactona.
10. Un copolímero de silil éster conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el monómero (B) tiene un peso molecular medio de 210 a 1500.
- 10 11. Un copolímero de silil éster conforme a cualquiera de las reclamaciones 1 a 9, donde una o más unidades de monómeros (A) están presentes en una cantidad de 1-99% por mol del total de la mezcla de monómeros, más preferida 10-60% por mol, aún más preferida 15-40% por mol.
- 15 12. Un copolímero de silil éster conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde unidades de uno o más monómeros (B) están presentes en una cantidad de 0,1-50% por mol del total de la mezcla de monómeros, más preferida 0,5-20% por mol, aún más preferida 1-10% por mol.
13. Una composición de revestimiento antiincrustaciones que contiene un copolímero de silil éster conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, y uno o más componentes, preferentemente uno o más agentes biológicamente activos.
- 20 14. Una composición de revestimiento antiincrustaciones conforme a la reivindicación 13, conteniendo adicionalmente uno o más componentes seleccionados entre otros ligantes (preferentemente seleccionados entre colofonia y derivados de la colofonia), pigmentos, expansores y cargas, agentes deshidratantes y agentes secantes, aditivos y disolventes.
15. Una composición de revestimiento antiincrustaciones conforme a cualquiera de las reivindicaciones 13 y 14, que tiene un contenido de compuestos orgánicos volátiles por debajo de 400 g/L.