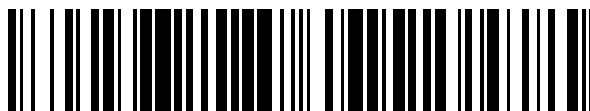


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 640**

51 Int. Cl.:
C08F 230/08 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01)
C08F 222/10 (2006.01)
C09D 143/04 (2006.01)
C09D 5/16 (2006.01)
C09D 133/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08774605 .3**
96 Fecha de presentación: **01.07.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2173780**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.04.2010**

54 Título: **Polímero ramificado y composición de recubrimiento anti incrustacion que comprende el polímero**

30 Prioridad:
06.07.2007 NO 20073499

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.10.2012

73 Titular/es:
Jotun A/S
Hystadveien 167
3248 Sandefjord , NO

72 Inventor/es:
DAHLING, Marit

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

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).

ES 2 388 640 T3

DESCRIPCIÓN

Polímero ramificado y composición de recubrimiento anti incrustación que comprende el polímero

La presente invención se refiere a un copolímero de éster de sililo ramificado y a una composición de recubrimiento anti incrustación que comprende el polímero de éster de sililo ramificado.

5 Las superficies que están sumergidas en agua de mar están sometidas a incrustación por parte de organismos marinos como algas verdes y marrones, lapas, mejillones, gusanos tubulares y otros. En las construcciones marinas como las embarcaciones, plataformas petroleras, boyas, y otras, tal incrustación es indeseable y conlleva consecuencias económicas. La incrustación puede provocar la degradación biológica de la superficie, mayor carga y corrosión acelerada. En las embarcaciones la incrustación aumentará la resistencia a la fricción provocando la
10 reducción de la velocidad, un mayor consumo de combustible y puede asimismo reducir su capacidad de maniobra.

Para prevenir la deposición y crecimiento de los organismos marinos se emplean pinturas anti incrustación. Estas pinturas generalmente comprenden un aglutinante que forma una película, conjuntamente con diferentes componentes como pigmentos, rellenos, solventes y sustancias biológicamente activas.

15 El sistema de recubrimiento anti incrustación más exitoso existente en el mercado hasta el 2003 fue el sistema de copolímeros de auto pulido a base de tributil-estaño (TBT). El sistema aglutinante de esos recubrimientos anti incrustación consistía en copolímeros acrílicos lineales con grupos tributil-estaño pendientes. En agua de mar el polímero se hidrolizaba gradualmente liberando el tributil-estaño, el cual es un biocida eficaz. El copolímero acrílico remanente, que ahora contenía grupos hidroxilo, se volvía suficientemente soluble o dispersable en el agua de mar como para ser eliminado de la superficie de recubrimiento por erosión o como resultado del arrastre del agua. Este
20 efecto de auto pulido proporcionaba una liberación sostenida de los compuestos biológicos del recubrimiento dando como resultado una excelente eficiencia de anti incrustación y mantenimiento de superficies lisas y por tanto una disminución de la resistencia a la fricción.

25 La convención IMO de 2001 "*International Convention on the Control of Harmful Antifouling Systems on Ships*" (Convención internacional para el Control de Sistemas Anti Incrustación en Embarcaciones) establece que a partir del año 2003 se prohíbe la aplicación de nuevos recubrimientos anti incrustación que contengan TBT y que se prohibirían, en los cascos de las embarcaciones a partir del 2008, los recubrimientos anti incrustación que contuvieran TBT.

30 En años recientes se han desarrollado e introducido nuevos sistemas de recubrimiento anti incrustación como consecuencia de la prohibición de los TBT. Los recubrimientos anti incrustación de auto pulido que imitan los recubrimientos de copolímeros TBT de auto pulido constituyen un grupo amplio de recubrimientos anti incrustación biocidas dentro del mercado actual. Esos recubrimientos anti incrustación se basan en copolímeros lineales que tienen grupos hidrolizables pendientes sin propiedades biocidas. El mecanismo de hidrólisis es el mismo que el de los copolímeros que contienen TBT. Esto proporciona la misma disolución sostenida de los polímeros, de ahí la liberación sostenida de los compuestos anti incrustación de la película de recubrimiento, dando como resultado una actuación similar a la de los sistemas de recubrimiento anti incrustación que contienen TBT.

35 Los sistemas actuales anti incrustación de auto pulido más exitosos se basan en copolímeros lineales de ésteres de sililo. Los copolímeros lineales de ésteres de sililo y las composiciones de recubrimiento anti incrustación que contienen estos polímeros están descritos por ejemplo en las patentes EE. UU. 4 593 055, EP 0 646 630, EP 1 127 902, EP 1 323 745, EE. UU. 6 992 120, EP 1 479 737 y WO 03/080747.

40 Para modificar las propiedades de recubrimiento anti incrustación la composición de recubrimiento anti incrustación comprende varios aglutinantes u otros aditivos. Por ejemplo, la patente EP 0 775 733 describe composiciones de recubrimiento anti incrustación que comprenden copolímeros lineales de ésteres de sililo y parafinas cloradas, la patente EP 0 802 243 describe una composición de recubrimiento anti incrustación que comprende un compuesto de resina y copolímero lineal de éster de sililo, la patente EP 1 127 925 describe una composición anti incrustación que comprende un copolímero lineal de éster de sililo y un copolímero hidrófilo que comprende grupos lactamos o amidas, la patente EP 1 277 816 describe composiciones de recubrimiento anti incrustación que comprende un copolímero lineal de éster de sililo y un polímero que contiene grupos carboxilatos de un metal, la solicitud WO 00/77102 describe una composición de recubrimiento anti incrustación que comprende un copolímero lineal de éster de sililo y fibras y la solicitud WO 03/070832 describe una composición de recubrimiento anti incrustación que comprende un copolímero lineal de éster de sililo y un polímero incompatible.

50 Los polímeros que contienen sililo son también útiles en otras aplicaciones, tales como agentes de recubrimiento para el endurecimiento por humedad tales como describe la patente EP 0 263 306

55 El objeto de la presente invención es proporcionar un copolímero ramificado de éster de sililo para uso en composiciones de recubrimiento anti incrustación, y películas de recubrimiento anti incrustación, formadas a partir de la composición de recubrimiento anti incrustación, con propiedades físicas superiores, propiedades controladas de auto pulido y excelente comportamiento anti incrustación.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición de recubrimiento anti incrustación con un nivel reducido de compuestos orgánicos volátiles (VOC, del inglés *Volatile Organic Compounds*), que presente una viscosidad suficientemente baja como para aplicarla mediante los métodos comunes de aplicación.

5 Las regulaciones más estrictas con respecto a las emisiones de los VOC requieren la reducción del nivel de solventes orgánicos en las composiciones de los recubrimientos. Por ejemplo, en la UE las regulaciones limitan la emisión total de VOC en los astilleros y en los EE.UU. las regulaciones federales limitan el contenido en el aire de los contaminantes orgánicos volátiles nocivos a menos de 400 gramos por litro para los recubrimientos anti incrustación. En consecuencia existe la necesidad de composiciones de recubrimiento anti incrustación que comprendan un nivel inferior de VOC.

10 Hay varias formas de aumentar el contenido sólido del copolímero de éster de sililo a fin de reducir el contenido de VOC en la composición de recubrimiento anti incrustación. Mantener una baja viscosidad de la solución del copolímero de éster de sililo cuando se aumenta el contenido de sólidos constituye un factor importante. Un enfoque común para los polímeros lineales consiste en reducir el peso molecular del polímero.

15 La patente EP 1641862 describe soluciones de copolímeros lineales de éster de sililo que tienen un contenido de sólidos al menos de 55 por ciento en peso, pero no más de 80 por ciento en peso. El contenido superior de sólidos de la solución del copolímero se obtiene usando copolímeros lineales de ésteres de sililo con un peso molecular ponderal promedio entre 1 500 y 20 000 y una viscosidad de cizalla inferior a 20 Poise.

20 La patente EP 0 802 243 describe una composición de recubrimiento anti incrustación que comprende un compuesto de resina y un copolímero lineal de éster de sililo. Se menciona que la solución de copolímero lineal de éster de sililo tiene un viscosidad que se puede regular para obtener un contenido de sólidos entre 5 y 90 % en peso. En este documento no se revela cómo se puede obtener una solución de copolímero lineal de éster de sililo. En los ejemplos sólo se describen copolímeros con un contenido de sólidos de 50% en peso.

25 Los polímeros lineales de bajo peso molecular tienen menor fuerza cohesiva y una temperatura de transición vítrea (T_g) inferior que los polímeros análogos de alto peso molecular. Estas propiedades también influirán en las propiedades de las películas de recubrimiento anti incrustación. El peso molecular del copolímero de éster de sililo debe estar dentro de ciertos límites, dependiendo de la composición del copolímero, para evitar el efecto negativo sobre las propiedades de la película de recubrimiento anti incrustación. En consecuencia se limita hasta qué nivel se puede reducir el contenido de VOC en la composición de recubrimiento anti incrustación cuando se disminuye el peso molecular de un copolímero lineal de éster de sililo.

30 Es bien conocido que la arquitectura del polímero influirá en las propiedades del polímero. La ramificación de los polímeros es una variable estructural útil que se puede emplear ventajosamente para modificar las propiedades del polímero tales como la temperatura de transición vítrea, flexibilidad, solubilidad en solventes orgánicos y miscibilidad en mezclas de polímeros. Una solubilidad mejorada por la ramificación del polímero se puede utilizar para aumentar el contenido en sólidos en la solución del polímero y en consecuencia reducir el contenido de VOC en las
35 composiciones de recubrimiento.

Se han descrito anteriormente los copolímeros de éster de sililo con una estructura polimérica no lineal y la composición de recubrimiento anti incrustación que comprende a los polímeros.

40 La solicitud WO 96/03465 describe una composición de recubrimiento anti incrustación que comprende un polímero tipo estrella que tiene al menos tres ramas desde un núcleo central. Este documento también incluye copolímeros de éster de sililo. La estructura en forma de estrella del polímero se obtiene utilizando iniciadores polifuncionales o agentes polifuncionales de transferencia de cadena, preferiblemente agentes polifuncionales mercaptanos de transferencia de cadena. Se reivindica una composición de recubrimiento anti incrustación que contiene al menos 55% por volumen de sólidos.

45 La Patente EP 1 201 700 describe el uso de compuestos polifuncionales mercaptanos poli(oxialquilenos) para obtener copolímeros de éster de sililo tipo estrella que contiene bloques (poli)oxialquilenos y composiciones de recubrimiento anti incrustación que comprenden estos polímeros. No se reivindica el contenido de sólidos de la solución de polímero o de la composición de recubrimiento.

50 Las estructuras tipo estrella descritas en los dos documentos anteriores difieren de la estructura ramificada de la presente invención en el tipo y grado de ramificación. En una estructura tipo estrella el grado de ramificación es bajo porque tanto el número de puntos de bifurcación como el grado de ramificación se restringen debido a la funcionalidad y al nivel del agente de transferencia de cadena o iniciador.

55 En años recientes se han desarrollado nuevas técnicas y procesos de polimerización para obtener polímeros ramificados, hiper ramificados o polímeros bien definidos con una distribución estrecha del peso molecular (MWD, del inglés *Molecular Weight Distribution*) para reducir la viscosidad de la solución. Los polímeros hiper ramificados y altamente ramificados generalmente se preparan mediante técnicas de polimerización de crecimiento por pasos. Este modo de síntesis generalmente es complejo y de etapas múltiples. En general, requiere el uso de reacciones de grupos protectores y una operación adicional de purificación después de cada etapa, que hace que la síntesis

sea no solo prolongada sino además costosa y no apropiada a escala industrial. Los polímeros ramificados con una distribución menos controlada del peso molecular pueden prepararse mediante procesos más simples y económicamente efectivos.

5 La solicitud WO 99/46301 describe un proceso de un paso para preparar polímeros solubles ramificados al comprender monómeros vinílicos monofuncionales con un monómero vinílico polifuncional como un agente reticulante y un agente de transferencia de cadena. La solicitud WO 99/46310 describe el mismo método que la WO 99/46301 pero la polimerización termina antes de la compleción para obtener un polímero que contiene al menos un doble enlace polimerizable, lo cual hace útil al polímero como un componente en un sistema curable. Los copolímeros de éster de sililo no se describen en ninguno de los documentos. Ambos documentos mencionan que 10 los polímeros ramificados se producen de manera ventajosa mediante un método no disuelto, esto es, un método en el cual el polímero no es soluble en el portador líquido. No se expone en ninguno de los documentos cómo puede obtenerse un polímero de alto contenido de sólidos mediante polimerización en solución, esto es, un método en el cual el polímero es soluble en el portador líquido. En los ejemplos los polímeros preparados mediante la polimerización en solución tienen un contenido teórico de sólidos de 35% en peso antes del aislamiento del polímero mediante precipitación. La composición de recubrimiento hecha a partir de soluciones de polímero que tienen un 15 contenido de sólidos del 35% en peso no cumplirá las regulaciones para VOC.

El inventor de la presente invención encontró que al incrementar el contenido de sólidos en los ejemplos de la solicitud WO 99/46301 que describe la polimerización en solución a un contenido de sólidos apropiado para la 20 producción de recubrimientos, por ejemplo, 50% en peso, se obtuvieron materiales altamente viscosos o geles insolubles. Sin embargo, las soluciones de polímeros que tienen viscosidades útiles para la producción de pintura con contenido de sólidos por encima del 55% en peso y una conversión elevada, podían obtenerse fácilmente cuando se introducía uno o más monómeros con funcionalidad de éster de sililo. Este fue un resultado sorprendente. Las condiciones de polimerización tienen que escogerse cuidadosamente para obtener un copolímero soluble ramificado de éster de sililo y no un copolímero insoluble entrecruzado. Los copolímeros ramificados de éster de 25 sililo de la presente invención representan una solución versátil para obtener composiciones de recubrimiento anti incrustación que contengan copolímeros de éster de sililo que cumplan los requerimientos para VOC.

Los copolímeros ramificados de éster de sililo de la presente invención se utilizan en solución cuando se prepara la composición de pintura anti incrustación. Por tanto los copolímeros ramificados de éster de sililo se polimerizan preferiblemente en un solvente o mezcla de solventes, en donde el copolímero ramificado de éster de sililo sea 30 soluble y que sea apropiado para uso en la composición de recubrimiento anti incrustación. Al evitar el proceso de aislamiento de los polímeros después de la producción, se reduce la cantidad total de solvente utilizado para la producción del copolímero ramificado de éster de sililo y de la composición de recubrimiento anti incrustación que comprende el copolímero ramificado de éster de sililo. Esto tiene un beneficio ambiental y reduce el costo de producción.

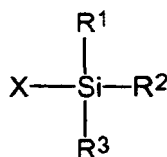
35 El uso de copolímeros ramificados de éster de sililo en la composición de recubrimiento anti incrustación de la presente invención tiene varias ventajas. La viscosidad de la solución de los copolímeros ramificados de éster de sililo es inferior que la viscosidad de la solución de copolímeros lineales análogos, de manera que las composiciones de recubrimiento anti incrustación que tienen un contenido más elevado de sólidos pueden hacerse con una viscosidad apropiada con el propósito de su aplicación convencional, tal como el rociado al vacío. Los copolímeros 40 ramificados de éster de sililo son también más flexibles que sus análogos lineales. La flexibilidad mejorada resultará en una película de recubrimiento anti incrustación que exhibe menos tendencia al agrietamiento.

La estructura ramificada del polímero no tiene efecto adverso sobre las propiedades de auto pulido si se diseña apropiadamente.

45 La presente invención proporciona un copolímero ramificado de éster de sililo y una composición de recubrimiento anti incrustación que comprende el copolímero ramificado de éster de sililo.

El copolímero ramificado de éster de sililo de la presente invención comprende unidades de repetición de (A) uno o más monómeros que contienen un enlace polimerizable insaturado etilénico, del cual al menos un monómero contiene una funcionalidad del éster de sililo, (B) uno o más monómeros que contienen dos o más enlaces 50 insaturados etilénicos que pueden ser polimerizados, y (C) uno o más agentes de transferencia de cadena, en donde la proporción molar de unidades insaturadas etilénicas de los monómeros (B) que pueden ser polimerizadas en relación a las unidades de transferencia de cadena de los agentes de transferencia de cadena (C) es de 5 a 0,2.

El copolímero ramificado de éster de sililo de la presente invención es preferiblemente un copolímero en donde al menos uno de los monómeros (A) se define mediante la fórmula general (I):



(I)

en donde

5 R^1 , R^2 y R^3 se seleccionan cada uno de manera independiente del grupo que consiste en grupos alquilos C_{1-20} lineales o ramificados, grupos cicloalquilos C_{3-12} y grupos arilos C_{6-20} ; X es un grupo etileno insaturado, tal como un grupo acrililoxi, grupo metacrililoxi, grupo (metacrililoxi)alquilcarboxi, grupo maleinoiloxi, grupo fumariloxi, grupo itaconoiloxi y grupo citraconoiloxi.

Los grupos arilos como definición de R^1 , R^2 y R^3 incluyen fenilo, bencilo, fenalquilo y naftilo sustituidos y no sustituidos.

10 El copolímero ramificado de éster de sililo de la presente invención comprende uno o más monómeros (A) que tienen funcionalidad de éster de sililo tal como lo define la fórmula general (I) en cantidad de 1-99% por mol de la mezcla total de monómeros, más preferido 15-60% por mol, lo más preferido 20-40% por mol.

Los ejemplos de monómeros (A) que contienen la funcionalidad de éster de sililo definidos mediante la fórmula general (I) incluyen:

15 monómeros de éster de sililo de ácido acrílico y ácido metacrílico, tales como (meta)acrilato de trietilsililo, (meta)acrilato de tri-*n*-propilsililo, (meta)acrilato de triisopropilsililo, (meta)acrilato de tri-*n*-butilsililo, (meta)acrilato de tri-*iso*-butilsililo, (meta)acrilato de tri-*terc*-butilsililo, (meta)acrilato de tri-*sec*-butilsililo, (meta)acrilato de tri-*n*-pentilsililo, (meta)acrilato de tri-*iso*-pentilsililo. (meta)acrilato de tri-*n*-hexilsililo, (meta)acrilato de tri-*n*-octilsililo, (meta)acrilato de tri-*n*-dodecilsililo, (meta)acrilato de trifenilsililo, (meta)acrilato de tri-(*p*-metilfenil)sililo, (meta)acrilato de tribencilsililo, (meta)acrilato de etildimetilsililo, (meta)acrilato de *n*-propildimetilsililo, (meta)acrilato de *iso*-propildimetilsililo, (meta)acrilato de *n*-butildimetilsililo, (meta)acrilato de *iso*-butildimetilsililo, (meta)acrilato de *terc*-butildimetilsililo, (meta)acrilato de *n*-pentildimetilsililo, (meta)acrilato de *n*-hexildimetilsililo, (meta)acrilato de *neo*-hexildimetilsililo, (meta)acrilato de *n*-octildimetilsililo, (meta)acrilato de *n*-decildimetilsililo, (meta)acrilato de dodecildimetilsililo, (meta)acrilato de *n*-octadecildimetilsililo, (meta)acrilato de ciclohexildimetilsililo, (meta)acrilato de fenildimetilsililo, (meta)acrilato de bencildimetilsililo, (meta)acrilato de fenetildimetilsililo, (meta)acrilato de (3-fenilpropil)dimetilsililo, (meta)acrilato de *p*-tolildimetilsililo, (meta)acrilato de *iso*-propildietilsililo, (meta)acrilato de *n*-butildiisopropilsililo, (meta)acrilato de *n*-octildiisopropilsililo, (meta)acrilato de metil-di-*n*-butilsililo, (meta)acrilato de metildiciclohexilsililo, (meta)acrilato de metildifenilsililo, (meta)acrilato de *terc*-butildifenilsililo;

20 monómeros de éster de sililo del ácido maleico tales como maleato de etil trietilsililo, maleato de *n*-propil tri-*n*-propilsililo, maleato de metil tri-*iso*-propilsililo, maleato de *n*-butil tri-*n*-butilsililo y maleato de *n*-hexil tri-*n*-hexilsililo;

25 monómeros de éster de sililo del ácido fumárico tales como fumarato de etil trietilsililo, fumarato de *n*-propil tri-*n*-propilsililo, fumarato de metil tri-*iso*-propilsililo, fumarato de *n*-butil tri-*n*-butilsililo y fumarato de *n*-hexil tri-*n*-hexilsililo;

35 monómeros de ésteres carboxialquilos de (meta)acrilato de sililo tales como (meta)acrilato de trietilsiloxicarbonilmetilo, (meta)acrilato de tri-*n*-propilsiloxicarbonilmetilo, (meta)acrilato de triisopropilosiloxicarbonilmetilo, tri-*n*-butilsiloxicarbonilmetilo, (meta)acrilato de tri-*iso*-butilsiloxicarbonilmetilo, (meta)acrilato de tri-*terc*-butilsiloxicarbonilmetilo, (meta)acrilato de tri-*sec*-butilsiloxicarbonilmetilo, (meta)acrilato de tri-*n*-pentilsiloxicarbonilmetilo, (meta)acrilato de tri-*iso*-pentilsiloxicarbonilmetilo, (meta)acrilato de tri-*n*-hexilsiloxicarbonilmetilo, (meta)acrilato de tri-*n*-octilsiloxicarbonilmetilo, (meta)acrilato de tri-*n*-dodecilsiloxicarbonilmetilo, (meta)acrilato de trifenilsiloxicarbonilmetilo, (meta)acrilato de tri-(*p*-metilfenil)siloxicarbonilmetilo, (meta)acrilato de tribencilsiloxicarbonilmetilo, (meta)acrilato de etildimetilsiloxicarbonilmetilo, (meta)acrilato de *n*-propildimetilsiloxicarbonilmetilo, (meta)acrilato de *iso*-propildimetilsiloxicarbonilmetilo, (meta)acrilato de *iso*-butildimetilsiloxicarbonilmetilo, (meta)acrilato de *terc*-butildimetilsiloxicarbonilmetilo, (meta)acrilato de *n*-pentildimetilsiloxicarbonilmetilo, (meta)acrilato de *n*-hexildimetilsiloxicarbonilmetilo, (meta)acrilato de *neo*-hexildimetilsiloxicarbonilmetilo, (meta)acrilato de *n*-octildimetilsiloxicarbonilmetilo, (meta)acrilato de *n*-decildimetilsiloxicarbonilmetilo, (meta)acrilato de dodecildimetilsiloxicarbonilmetilo, (meta)acrilato de *n*-octadecildimetilsiloxicarbonilmetilo, (meta)acrilato de ciclohexildimetilsiloxicarbonilmetilo, (meta)acrilato de fenildimetilsiloxicarbonilmetilo, (meta)acrilato de bencildimetilsiloxicarbonilmetilo, (meta)acrilato de fenetildimetilsiloxicarbonilmetilo, (meta)acrilato de (3-fenilpropil)dimetilsiloxicarbonilmetilo, (meta)acrilato de *p*-tolildimetilsiloxicarbonilmetilo, (meta)acrilato de *iso*-propildietilsiloxicarbonilmetilo, (meta)acrilato de *n*-butildiisopropilsiloxicarbonilmetilo, (meta)acrilato de

n-octildiisopropilsiloxicarbonilmetilo, (meta)acrilato de metil-di-*n*-butilsiloxicarbonilmetilo, (meta)acrilato de metildiciclohexilsiloxicarbonilmetilo, (meta)acrilato de metildifenilsiloxicarbonilmetilo, (meta)acrilato de *terc*-butildifenilsiloxicarbonilmetil; y otros descritos en W003/080747.

5 Los monómeros (A) sin funcionalidad de éster de sililo pueden comprender cualquier monómero que pueda ser polimerizado mediante mecanismo de radical libre. La mezcla de más de un monómero puede utilizarse para producir copolímeros aleatorios, alternos, de bloque o injertados.

Los ejemplos de monómeros (A) sin funcionalidad de éster de sililo incluyen:

10 ésteres alquilos de ácido acrílico y de ácido metacrílico tales como (meta)acrilato de metilo, (meta)acrilato de etilo, (meta)acrilato de *n*-propilo, (meta)acrilato de iso-propilo, (meta)acrilato de *n*-butilo, (meta)acrilato de iso-butilo, (meta)acrilato de *terc*-butilo, (meta)acrilato de pentilo, (meta)acrilato de hexilo, (meta)acrilato de 2-etilhexilo, (meta)acrilato de *n*-octilo, (meta)acrilato de iso-octilo, (meta)acrilato de 3,5,5-trimetilhexilo, (meta)acrilato de decilo, (meta)acrilato de iso-decilo, (meta)acrilato de dodecilo, (meta)acrilato de iso-tridecilo, (meta)acrilato de octadecilo;

15 ésteres alquilos cíclicos del ácido acrílico y del ácido metacrílico tales como (meta)acrilato de ciclohexilo, (meta)acrilato de 4-*terc*-butilciclohexilo, (meta)acrilato de metilo, (meta)acrilato de dicitropentenilo, (meta)acrilato de dicitropentenilo, (meta)acrilato de oxietilo, (meta)acrilato de iso-bornilo;

ésteres arilos de ácido acrílico y de ácido metacrílico tales como (meta)acrilato de fenilo, (meta)acrilato de bencilo, (meta)acrilato de naftilo;

20 ésteres hidroxialquilos del ácido acrílico y del ácido metacrílico tales como (meta)acrilato de 2-hidroxietilo, (meta)acrilato de hidroxipropilo, (meta)acrilato de hidroxibutilo, (meta)acrilato de poli(etilenglicol), (meta)acrilato de poli(propilenglicol);

ésteres alcoxialquilos y poli(alcoxi)alquilos del ácido acrílico y del ácido metacrílico tales como (meta)acrilato de 2-metoxietilo, (meta)acrilato de 2-etoxietilo, (meta)acrilato de 2-butoxietilo, (meta)acrilato de 2-fenoxietilo, (meta)acrilato de etil diglicol, (meta)acrilato de etil triglicol, (meta)acrilato de butil diglicol, éter metílico de poli(etilenglicol), éter metílico de poli(propilenglicol), (meta)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (meta)acrilato de glicidilo;

25 ésteres monoalquilos y dialquilos aminoalquilos de ácido acrílico y de ácido metacrílico tales como (meta)acrilato de 2-(dimetilamino)etilo, (meta)acrilato de 2-(dietilamino)etilo, (meta)acrilato de 3-(dimetilamino)propilo, (meta)acrilato de 3-(dietilamino)propilo, (meta)acrilato de 2-(*terc*-butilamino)etilo;

30 amidas de ácido acrílico y de ácido metacrílico tales como (meta)acrilamida, *N*-propil (meta)acrilamida, *N*-isopropil (meta)acrilamida, *N*-*terc*-butil (meta)acrilamida, *N*-fenil (meta)acrilamida, *N*-metil (meta)acrilamida, *N*-(iso-butoximetil) (meta)acrilamida, *N*-[3-(dimetilamino)propil] (meta)acrilamida, diacetona (meta)acrilamida, *N*, *N*-dimetil (meta)acrilamida;

sales metálicas del ácido acrílico y del ácido metacrílico y otros monómeros funcionales metálicos, por ejemplo como se describen en la patente EP 1 323 745;

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

ésteres del ácido crotónico, del ácido maleico, del ácido fumárico, del ácido itacónico y del ácido citracónico tales como crotonato de metilo, crotonato de etilo, crotonato de iso-butilo, crotonato de hexilo, maleato de dimetilo, maleato de dietilo, maleato de dibutilo, anhídrido maleico, fumarato de dimetilo, fumarato de dietilo, fumarato de diisobutilo, itaconato de dimetilo, itaconato de dibutilo, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico;

40 maleimida y maleimidas *N*-sustituídas tales como maleimida, *N*-fenil maleimida y otras como se describen en la solicitud WO 96/41841;

ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, pivalato de vinilo, dodecanoato de vinilo, benzoato de vinilo, 4-*terc*-butilbenzoato de vinilo, VeoVaTM 9, VeoVaTM 10;

45 *N*-vinil lactamas, *N*-vinil amidas tales como *N*-vinil pirrolidona, y otros monómeros de lactamas y amidas funcionales como se describen en la patente EP 1 127 902;

otros monómeros de vinilo tales como estireno, α -metil estireno, vinil tolueno y *p*-cloroestireno.

Ejemplos de los monómeros (B) que contienen dos o más enlaces insaturados etilénicos que pueden ser polimerizados incluyen:

50 monómeros difuncionales tales como di(meta)acrilato de etilenglicol, di(meta)acrilato de 1,3-butandiol, di(meta)acrilato de 1,4-butandiol, di(meta)acrilato de 1,5-pentandiol, di(meta)acrilato de neopentilglicol, di(meta)acrilato de 1,6-hexandiol, di(meta)acrilato de 1,9-nonandiol, di(meta)acrilato de 1,10-decandiol,

- di(meta)acrilato de 1,12-dodecandiol, di(meta)acrilato de 1,4-ciclohexandiol, di(meta)acrilato de ciclohexandimetanol, di(meta)acrilato de triclodecandimetanol, di(meta)acrilato de di(etilenglicol), di(meta)acrilato de tri(etilenglicol), di(meta)acrilato de tetra(etilenglicol), di(meta)acrilato de poli(etilenglicol), di(meta)acrilato de di(propilenglicol), di(meta)acrilato de tri(propilenglicol), di(meta)acrilato de tri(propilenglicol) etoxilato, di(meta)acrilato de propoxilato de neo-pentilglicol, di(meta)acrilato de etoxilato de 1,6-hexandiol, di(meta)acrilato de propoxilato de 1,6-hexandiol, di(meta)acrilato de glicerol, di(meta)acrilato de monoestearato de entaeritritol, di(meta)acrilato de bisfenol A, di(meta)acrilato de etoxilato de bisfenol A, di(meta)acrilato de propoxilato de bisfenol A, di(meta)acrilato de 1,4-fenileno, metacrilato de 3-(acrililoixi)-2-hidroxi-propilo, (meta)acrilato de alilo, (meta)acrilato de alil di(propilenglicol) éter, anhídrido metacrílico, anhídrido crotonico, *N,N'*-metilen bis(meta)acrilamida, *N,N'*-etilen bis(meta)acrilamida, *N,N'*-hexametilen bis(meta)acrilamida, di(meta)acrilato de diuretano, fosfato de bis(2-metacrililoixietil), di(meta)acrilato de bario, di(meta)acrilato de cobre (II), di(meta)acrilato de magnesio, di(meta)acrilato de zinc, divinil-benceno, divinil 1,4-butandiol éter, divinil 1,6-hexandiol éter, divinil 1,4-ciclohexandimetanol éter, divinil di(etilenglicol) éter, divinil tri(etilenglicol) éter y divinil poli(etilenglicol) éter;
- 15 monómeros trifuncionales tales como tri(meta)acrilato de trimetilolpropano, tri(meta)acrilato de trimetilolpropano etoxilato, tri(meta)acrilato de trimetilolpropano propoxilato y tri(meta)acrilato de tris(2-hidroxi-etil)isocianurato;
- y monómeros polifuncionales tales como tetra(meta)acrilato de di(trimetilolpropano), tetra(meta)acrilato de pentaeritritol, tetra(meta)acrilato de pentaeritritol etoxilato, penta(meta)acrilato de dipentaeritritol y hexa(meta)acrilato de dipentaeritritol.
- 20 Los monómeros (B) pueden estar presentes entre 0,1-25% por mol de la concentración total del monómero (A). Preferiblemente, la cantidad de monómero (B) presente es de 0,1-10 por mol.
- La funcionalidad preferida del monómero (B) es de 2 a 4 enlaces insaturados etilénicos por molécula que pueden ser polimerizados, más preferiblemente 2 enlaces insaturados etilénicos que pueden ser polimerizados.
- El agente de transferencia de cadena (C) puede elegirse de una variedad de compuestos de tiol incluyendo tioles monofuncionales y multifuncionales.
- 25 Los ejemplos de tioles monofuncionales incluyen:
- alquil-tioles tales como 1-propantio, 2-propantio, 2-metil-1-propantio, 2-metil-2-propantio, 1-butantio, 2-butantio, 3-metil-1-butantio, 1-pentantio, 1-hexantio, 1-heptantio, 1-octantio, *sec*-octantio, *terc*-octantio, 1-nonantio, *terc*-nonantio, 1-decantio, 1-dodecantio, *terc*-dodecantio, 1-tetradecantio, 1-hexadecantio, y 1-octadecantio;
- 30 de ácido tioglicólico y tioglicolatos de alquilo tales como tioglicolato de metilo, tioglicolato de etilo, tioglicolato de 2-etilhexilo, tioglicolato de octilo y tioglicolato de isoctilo;
- ácido mercaptopropiónico y mercaptopropionatos de alquilo tales como 2-mercaptopropionato de etilo, 3-mercaptopropionato de metilo, 3-mercaptopropionato de etilo, 3-mercaptopropionato de butilo, 3-mercaptopropionato de isoctilo, 3-mercaptopropionato de octadecilo y 3-mercaptopropionato de poli(propilenglicol);
- 35 otros compuestos de tioles tales como ácido 11-mercapto ndecánico y 2-hidroxietantio.
- Los ejemplos de tioles multifuncionales incluyen:
- 40 compuestos de tioles difuncionales tales como 1,2-etanditio, 1,3-propanditio, 1,4-butanditio, 2,3-butanditio, 1,5-pentanditio, 1,6-hexanditio, 1,8-octanditio, 1,9-nonanditio, 2,2'-(etilendioxi)dietantio, *bis*(tioglicolato) de etilenglicol, *bis*(2-mercaptopropionato) de etilenglicol y *bis*(3-mercaptopropionato) de etilenglicol;
- compuestos de tioles trifuncionales tales como tris(2-mercaptoacetato) de trimetilolpropano, tris(2-mercaptopropionato) de trimetilolpropano, tris(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano y tris(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano etoxilato;
- 45 compuestos de tioles tetrafuncionales tales como tetrakis(2-mercaptoacetato) pentaeritritol, tetrakis(2-mercaptopropionato) pentaeritritol, tetrakis(3-mercaptopropionato) pentaeritritol, hexakis(2-mercaptoacetato) dipentaeritritol y octakis(2-mercaptoacetato) tripentaeritritol.
- Cualesquiera compuestos que reduzcan el peso molecular en la polimerización de monómeros insaturados etilénicos pueden ser agentes alternativos de transferencia de cadena. Los ejemplos incluyen sulfuros tales como di-*n*-butil sulfuro y di-*n*-butil bisulfuro, compuestos que contengan halógenos, tales como el tetracloruro de carbono y tetrabromuro de carbono y compuestos aromáticos tales como dímero de α -metilestireno. También, agentes catalíticos de transferencia de cadena tales como metalporfirinas, por ejemplo, compuestos de porfirina de cobalto, son agentes de transferencia de cadena útiles para la invención. Los agentes catalíticos de transferencia de cadena
- 50

pueden utilizarse en concentraciones relativamente bajas en comparación con agentes tioles de transferencia de cadena.

5 El uso de agentes multifuncionales de transferencia de cadena es una forma útil de incremento del grado de ramificación en el polímero. Opcionalmente, el agente de transferencia de cadena puede comprender una mezcla de más de un tipo de compuesto.

Los agentes preferidos de transferencia de cadena son compuestos de tiol, más preferidos compuestos monofuncionales de tiol.

10 La cantidad de agente de transferencia de cadena (C) puede estar presente en la cantidad de 0,1-25% por mol de la concentración total del monómero (A). De mayor preferencia la cantidad de agente de cadena transferencia presente es de 0,1-10% por mol.

El copolímero ramificado de éster de sililo de la presente invención se prepara utilizando cantidades apropiadas de monómeros (B) que contienen dos o más enlaces insaturados etilénicos que pueden ser polimerizados para proporcionar un polímero no lineal y se contrarresta con cantidades apropiadas de agentes de transferencia de cadena (C) para evitar la formación de polímero insoluble entrecruzado.

15 La proporción molar de unidades insaturadas etilénicas de los monómeros (B) que pueden ser polimerizadas con respecto a las unidades de transferencia de cadena de los agentes de transferencia de cadena (C) es de 5 a 0,2, de mayor preferencia de 2 y 0,5.

20 El copolímero ramificado de éster de sililo puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla de monómeros (A), monómeros (B) y agentes de transferencia de cadena (C) en presencia de un iniciador de polimerización por radicales libre o catalizador, utilizando cualquiera de los diversos métodos bien conocidos y ampliamente utilizados en la técnica tales como polimerización de solución, polimerización en masa, polimerización en emulsión y polimerización en suspensión. En la preparación de una composición de recubrimiento a partir de solvente del polímero, resulta ventajoso diluir el polímero con un solvente orgánico para obtener una solución de polímero que tenga una viscosidad conveniente para la producción de recubrimiento. Para esto también es deseable el empleo del método de polimerización en solución o el método de polimerización en masa.

25 Preferiblemente, la polimerización se lleva a cabo en un solvente, o mezcla de solventes, en el cual el copolímero ramificado de éster de sililo sea soluble, y el cual es apropiado para uso en la composición de recubrimiento anti incrustación. Entonces se evita el paso de aislamiento del polímero. Esto requerirá una conversión alta en el proceso de polimerización, preferiblemente por encima del 99%, para evitar monómeros no reaccionados en la solución de polímero. El nivel de monómeros no reaccionados debe ser tan bajo como sea posible, preferiblemente por debajo del 1%, debido a criterios sanitarios y seguridad asociados a la exposición a monómeros.

30 Preferiblemente el polímero ramificado de la presente invención se prepara mediante polimerización radical convencional con la adición opcional de un impulsor del iniciador. La adición de un impulsor del iniciador puede incrementar el grado de conversión de la polimerización y por tanto reducir la cantidad de monómeros no reaccionados. El impulsor del iniciador puede ser el mismo o diferente al iniciador utilizado para la polimerización. Se selecciona entre el mismo grupo de iniciadores con respecto a los iniciadores de polimerización.

35 Ejemplos de iniciadores de polimerización radical incluyen azo compuestos tales como 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(isobutironitrilo) y 1,1'-azobis(cianociclohexano); peróxidos tales como peroxipivalato de *terc*-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de *terc*-butilo, peroxidietilacetato de *terc*-butilo, peroxi-*iso*-butirato de *terc*-butilo, peroxipivalato de *terc*-amillo, peroxi-2-etilhexanoato de *terc*-amillo, 1,1-di(*terc*-amilperoxi)ciclohexano y peróxido de dibenzoilo; y sus mezclas.

Los iniciadores preferidos son los iniciadores azo y los peróxidos *terc*-amilos.

El copolímero ramificado de éster de sililo de la presente invención puede utilizarse como un componente en una composición de recubrimiento anti incrustación.

45 El copolímero ramificado de éster de sililo proporciona el recubrimiento anti incrustación con las propiedades de auto pulido necesarias. El índice de pulido del copolímero ramificado de éster de sililo puede ajustarse por el tipo y cantidad del(os) monómero(s) funcional(es) de éster de sililo y sus propiedades, tales como hidrofilia, hidrofobia, y flexibilidad de los comonómeros, agentes reticulantes y agentes de transferencia de cadena.

50 Las propiedades de la composición de recubrimiento anti incrustación y de la película de recubrimiento anti incrustación pueden ajustarse aún más mediante adición de otros componentes.

La composición de recubrimiento anti incrustación de la presente invención comprende el copolímero ramificado de éster de sililo y uno o más componentes. Preferiblemente, la composición de recubrimiento anti incrustación de la presente invención comprende un copolímero ramificado de éster de sililo tal como se definió anteriormente, y uno o más agentes biológicamente activos. Es más, la composición anti incrustación de pintura comprende uno o más

componentes, seleccionados entre otros, de resinas, pigmentos, cargas y rellenos, agentes deshidratantes y agentes desecantes, aditivos y solventes.

Los compuestos biológicamente activos son cualesquiera compuestos que eviten el depósito y crecimiento de organismos marinos.

- 5 Un ejemplo de compuestos inorgánicos biológicamente activos incluye cobre y compuestos de cobre tales 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.

- 10 Los ejemplos de compuestos organometálicos biológicamente activos incluyen zinc piritió, compuestos orgánicos de cobre tales como cobre piritió, acetato de cobre, naftenato de cobre, oxina de cobre, nonilfenolsulfonato de cobre, bis(etilendiamina)bis(dodecilbencensulfonato) de cobre y bis(pentaclorofenolato) de cobre; compuestos de ditiocarbamatos tales como bis(dimetilditiocarbamato) de zinc, etilenbis(ditiocarbamato) de zinc, etilenbis(ditiocarbamato) de manganeso y etilenbis(ditiocarbamato) de manganeso en complejos con sal de zinc.

- 15 Los ejemplos de compuestos organometálicos biológicamente activos incluyen compuestos heterocíclicos tales como 2-(*terc*-butilamina)-4-(ciclopropilamina)-6-(metiltio)-1,3,5-triacina, 4,5-dicloro-2-*n*-octil-4-isotiazolina-3-ona, 1,2-benci-isotiazolina-3-ona, 2-(tiocianatometil)-1,3-benzotiazol y 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonyl)piridina; derivados de 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 tales como trifenilborano piridina, trifenilborano amina, 3-iodo-2-propinil *N*-butilcarbamato, 2,4,5,6-tetracloro-isoftalonitrilo y *p*-((diiodometil)sulfonyl)tolueno.

- 20 Otros ejemplos pueden ser los derivados de halogenuros de tetraalquifosfonio y guanidina.

Los compuestos biológicamente activos pueden utilizarse solos o en mezclas.

- 25 Adicionalmente al copolímero ramificado de éster de sililo y los compuestos biológicamente activos, la composición de recubrimiento anti incrustación según la presente invención comprende opcionalmente uno o más componentes seleccionados entre otros de resinas, pigmentos, cargas y rellenos, agentes deshidratantes y desecantes, aditivos, solventes y diluyentes.

Puede utilizarse una resina adicional para ajustar las propiedades de auto pulido y las propiedades mecánicas de la película de recubrimiento anti incrustación.

- 30 Ejemplos de resinas que pueden utilizarse en adición al copolímero ramificado de éster de sililo en la composición de recubrimiento anti incrustación según la presente invención incluyen: materiales de resina, tales como resina de madera, resina aceitosa y resina engomada; los derivados de resina tales como la resina hidrogenada y parcialmente hidrogenada, resina desproporcionada, resina dimerizada, resina polimerizada, ésteres de ácido maleico, ésteres de ácidos fumárico y otros ésteres de resina y resina hidrogenada, resinato de cobre, resinato de zinc, resinato de calcio, resinato de magnesio y otros resinatos metálicos de resina y resina polimerizada y otros

- 35 tales como describe en la solicitud WO 97/44401; ácidos de resina y derivados de éstos tales como resina de copal y resina de sandarach;

- 40 otros compuestos que contienen ácidos carboxílicos tales como ácido abiético, ácido neoabiético, ácido dehidroabiético, ácido tetrahidroabiético, ácido secodehidroabiético, ácido pimárico, ácido paramatrinico, ácido isoprimárico, ácido levoprimárico, ácido agatenodicarboxílico, ácido sandaracopimálico, ácido láurico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido oléico, ácido linoléico, ácido isononanóico, ácido versático, ácido nafténico, ácidos grasos tall-oil, ácido graso de aceite de coco, ácido graso de aceite de soja y derivados de éstos;

- 45 polímeros ácidos funcionales de los cuales se bloquea el grupo ácido con metales divalentes enlazados a un residuo monovalente orgánico, por ejemplo como se describe en las patentes EP 0 204 456 y EP 0 342 276; o metales divalentes enlazados a un residuo hidroxilo, por ejemplo como se describe en las patentes GB 2 311 070 y EP 0 982 324; o aminas por ejemplo como se describe en la patente EP 0 529 693;

copolímeros hidrófilos por ejemplo copolímeros de (meta)acrilato como se describe en la patente GB 2 152 947 y copolímeros de poli(*N*-vinilo pirrolidona) y otros copolímeros como se describe en la patente EP 0 526 441:

polímeros y copolímeros (meta)acrílicos, tales como poli(acrilato de *n*-butilo), poli(acrilato de *n*-butilo-*co*-isobutilvinil éter);

- 50 polímeros y copolímeros de éteres vinílicos, tales como poli(éter metil vinilo), poli(etil vinil éter), poli(isobutil vinil éter), cloruro de polivinilo-*co*-isobutil vinil éter);

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

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

poliésteres por ejemplo como describen las Patentes EP 1 033 392 y EP 1 072 625;

resinas alquídicas y resinas alquídicas modificadas;

5 otros polímeros de condensación como se describe en la solicitud WO 96/14362;

y poliuretanos.

Preferiblemente, la otra resina es un material basado en colofonia. En este caso en que la otra resina es un material basado en colofonia, el copolímero ramificado de éster de sililo constituye al menos el 10% en peso de la cantidad total de la resina en la composición de recubrimiento anti incrustación, preferiblemente al menos 30% en peso, más preferiblemente al menos 50% en peso hasta 90% en peso. El material basado en colofonia forma al menos de 5% en peso a 90% en peso de la cantidad total de resina en la composición de recubrimiento anti incrustación, preferiblemente al menos 10% en peso, más preferiblemente hasta el 60% en peso.

El copolímero de éster de sililo es sensible a la hidrólisis en presencia de agua. Los agentes deshidratantes y desecantes contribuyen a la estabilidad de almacenamiento de la composición de recubrimiento anti incrustación al eliminar la humedad introducida a partir de materias primas, tales como pigmentos y solventes, o agua formada por la reacción entre compuestos de ácido carboxílico y compuestos de metales bivalentes y trivalentes en la composición de recubrimiento anti incrustación. Los agentes deshidratantes y desecantes que pueden utilizarse en la composición de recubrimiento anti incrustación según la presente invención incluyen compuestos orgánicos e inorgánicos. Los ejemplos de agentes deshidratantes y desecantes incluyen: sulfato de calcio anhidro, sulfato de magnesio anhidro, tamices moleculares y zeolitas; orto-ésteres tales como ortoformiato de trimetilo, ortoformiato de trietilo, ortoformiato de tripropilo, ortoformiato de triisopropilo, ortoformiato de tributilo, ortoacetato de trimetilo y ortoacetato de trietilo; cetales; acetales; enoléteres; ortoboratos tales como borato de trimetilo, borato de trietilo, borato de tripropilo, borato de triisopropilo, borato de tributilo y borato de tri-terc-butilo; silicatos tales como trimetoximetilsilano, silicato de tetraetilo y polisilicato de etilo; e isocianatos, tales como isocianato de p-toluensulfonilo.

Los agentes deshidratantes y desecantes preferidos son los compuestos inorgánicos.

Ejemplos de pigmentos son los pigmentos inorgánicos tales como dióxido de titanio, óxidos de hierro, óxido de zinc, fosfato de zinc, grafito y negro de humo; pigmentos orgánicos tales como compuestos de ftalocianinas y azo pigmentos.

30 Ejemplos de cargas y rellenos son minerales tales como dolomita, platorita, calcita, cuarzo, barita, calcita, magnesita, aragonita, sílice, wolastonita, talco, clorita, mica, caolín y feldespato; compuestos sintéticos inorgánicos tales como carbonato de calcio, sulfato de bario, silicato de calcio y sílice; micro esferas poliméricas e inorgánicas tales como cuentas de vidrio huecas y sólidas, cuentas de cerámica huecas y sólidas, cuentas porosas y compactas de materiales poliméricos tales como poli(metacrilato de metilo), poli(metacrilato de metilo-co-dimetacrilato de etilenglicol), poli(estireno-co-dimetacrilato de etilenglicol), poli(estireno-co-divinilbenceno), poliestireno, poli(cloruro de vinilo).

Los ejemplos de aditivos que pueden añadirse a una composición de recubrimiento anti incrustación incluyen agentes de refuerzo, agentes tixotrópicos, agentes espesantes, plastificantes y solventes.

40 Los ejemplos de agentes de refuerzo incluyen hojuelas y fibras. Las fibras incluyen fibras inorgánicas naturales y sintéticas tales como fibras que contienen silicona, fibras de carbono, fibras de óxidos, fibras de carburos, fibras de nitruros, fibras de sulfuros, fibras de fosfatos, fibras minerales; fibras metálicas; fibras orgánicas naturales y sintéticas tales como fibras de celulosa, fibras de caucho, fibras acrílicas, fibras de poliamidas, fibras de polímidas, poliéster, fibras de polihidrazida, fibras de poli(cloruro de vinilo), fibras de polietileno y otras descritas en la solicitud WO 00/77102. Preferiblemente, las fibras tienen una longitud promedio de 25 a 2 000 µm y un espesor promedio de 1 a 50 µm con una relación entre la longitud promedio y el espesor promedio de al menos 5.

Ejemplos de agentes tixotrópicos y agentes espesantes son las sílices tales como sílices pirógena, arcillas modificadas por sustancias orgánicas, ceras de amidas, ceras de poliamidas, ceras de polietileno, ceras oxidadas de polietileno, cera hidrogenada de aceite de castor, etilcelulosa, estereatos de aluminio y sus mezclas.

50 Ejemplos de plastificantes son las parafinas cloradas, ftalatos, ésteres de fosfatos, sulfonamidas, adipatos y aceites vegetales epoxidados.

Ejemplos de solventes orgánicos y diluyentes son los hidrocarburos aromáticos tales como xileno, tolueno, mesitileno, cetonas, metil-etil-cetona, metil-isobutil-cetona, metil-isoamil-cetona, ciclopentanona, ciclohexanona; ésteres tales como acetato de butilo, acetato de *terc*-butilo, acetato de amilo, acetato de metil etilenglicol éter; éteres tales como dimetil etilenglicol éter, dimetil dietilenglicol éter, dibutil éter, tetrahidrofurano, alcoholes tales como

n-butanol, isobutanol, alcohol bencílico; éter de alcoholes tales como butoxietanol, 1-metoxi-2-propanol, hidrocarburos alifáticos tales como bencinas ligeras y opcionalmente una mezcla de dos o más solventes y diluentes.

- 5 Alternativamente el recubrimiento puede dispersarse en un material orgánico no solvente para los componentes que forman la película en la composición de recubrimiento o en una dispersión acuosa.

La presente invención podrá ser esclarecida mediante los siguientes ejemplos:

Ejemplos

Soluciones de copolímeros

Procedimiento general para la preparación de solución de copolímero con calentamiento posterior

- 10 Se carga una cantidad de solvente en un recipiente de reacción de temperatura controlada equipado con un revolovedor, un condensador, una entrada de nitrógeno y una entrada de alimentación. El recipiente de reacción se calienta y se mantiene a la temperatura de reacción de 95°C. Se prepara una premezcla de monómeros, agente de transferencia de cadena, iniciador y solvente. La premezcla se carga en el recipiente de reacción a una velocidad constante durante 3 horas en una atmósfera de nitrógeno. Después de otros 30 minutos, se añade una cantidad posterior de una solución impulsora del iniciador. Se mantiene el recipiente de reacción a la temperatura de reacción de 95°C por otras dos horas más. La temperatura se incrementa entonces a 120°C, manteniéndolo a esa temperatura durante otros 30 minutos y entonces se enfría a temperatura ambiente.

Las soluciones de polímeros S1 a S13 en las Tabla 1 y Tabla 2, y S16 a 17 en la Tabla 3 se preparan de acuerdo a este procedimiento.

- 20 Procedimiento general para la preparación de la solución de copolímero

- Se carga una cantidad de solvente en un recipiente de reacción de temperatura controlada equipado con un revolovedor, un condensador, una entrada de nitrógeno y una entrada de alimentación. El recipiente de reacción se calienta y se mantiene a la temperatura de reacción de 95°C. Se prepara una premezcla de monómeros, agente de transferencia de cadena, iniciador y solvente. La premezcla se carga en el recipiente de reacción a una velocidad constante durante 3 horas en una atmósfera de nitrógeno. Después de otros 30 minutos, se añade una cantidad posterior de una solución impulsora del iniciador. Se mantiene el recipiente de reacción a la temperatura de reacción de 95°C durante otras dos horas más y entonces se enfría a temperatura ambiente.

Las soluciones de copolímero S14 a S15, y S18 a S19 en la Tabla 3 se preparan de acuerdo a este procedimiento.

Determinación de la viscosidad de la solución de copolímero

- 30 La viscosidad de los polímeros se determina de acuerdo con la norma ASTM D2196 utilizando un viscosímetro Brookfield DV-1 con huso LV-2 o LV-4 a 12 rpm. Los polímeros se atemperan a 23,0°C ± 0,5°C antes de las mediciones.

Determinación del contenido de sólidos en las soluciones de polímeros

- 35 El contenido de sólidos en las soluciones de polímeros se determina de acuerdo con la norma ISO 3251. Se extrae y seca en un horno ventilado a 150°C durante 30 minutos una muestra de ensayo de 0,6 g ± 0,1 g. El peso del material residual se considera que constituye materia no volátil (NVM). El contenido de materia no volátil se expresa en porcentaje en peso. El valor dado es el promedio de tres ensayos paralelos.

Determinación de los pesos moleculares promedio del polímero

- 40 Los polímeros se caracterizan por la Cromatografía de Exclusión por Tamaños (GPC, del inglés *Gel Permeation Chromatography*). El peso molecular ponderal promedio (Mw, del inglés *Molecular Weight*) y el peso molecular numeral promedio (Mn, del inglés *Number Weight*) se determinan utilizando un instrumento de GPC con detector de índice de refracción (RI, del inglés *Refractive Index*). Los valores dados son en relación a una referencia de poliestireno. El índice de polidispersión (PDI, del inglés *Polydispersity Index*) se expresa como Mw/Mn.

- 45 Este método proporciona los pesos moleculares aparentes relativos a un estándar de poliestireno lineal y no los pesos moleculares exactos. La inexactitud de los pesos moleculares GPC aumenta a medida que los polímeros se tornan más ramificados. La ramificación se observa como una ampliación de la distribución de pesos moleculares.

Determinación de la temperatura de transición vítrea

- 50 La temperatura de transición vítrea (Tg) se obtiene mediante mediciones de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, del inglés *Differential Scanning Calorimetry*). Las mediciones DSC se llevaron a cabo con Instrumentos TA DSC Q200. Se utilizaron muestras de aproximadamente 10 mg de material seco de polímero en crisoles abiertos de

ES 2 388 640 T3

aluminio y se registraron los barridos a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10°C/min. con un crisol vacío como referencia.

Se utilizan las siguientes abreviaturas de la Tabla 1 a la Tabla 3:

	TIPSA	acrilato de triisopropilsililo
5	TBSMA	metacrilato tri-n-butilsililo
	TIPSCMMA	metacrilato de triisopropilsililcarboximetilo
	MEA	acrilato de 2-metoxietilo
	HEA	acrilato de 2-hidroxietilo
	MMA	metacrilato de metilo
10	AIBN	2,2'-azodi(isobutironitrilo)
	AMBN	2,2'-azodi(2-metilbutironitrilo)
	EGDMA	Dimetacrilato de etilenglicol
	MAAn	Anhídrido metacrílico
	HP-A-MA	Metacrilato de 3-acriloiloxi-2-hidroxi-propilo
15	PETA-4	Tetraacrilato de pentaeritritol
	E2MP	2-mercaptopropionato de etilo
	B3MP	3-mercaptopropionato de butilo
	MTG	Tioglicol de metilo
	HET	2-hidroxietanotiol
20	DDT	Dodecanotiol/dodecil mercaptano

Tabla 1: Ingredientes y propiedades de las soluciones S1 a S6 de copolímeros de éster de sililo

			S1	S2	S3	S4	S5
Carga al reactor	Solvente	Xileno	23,67	23,60	23,87	24,05	24,03
Carga de premezcla	Monómeros (Comp. A)	TIPSA	38,60	38,23	36,88	34,55	36,67
		MEA	4,40	4,36	4,20	3,94	4,18
		MMA	22,00	21,78	21,01	19,69	20,90
	Monómeros Polifuncionales (Comp. B)	EGDMA	-	0,41	1,60	3,75	-
	Agentes de transferencia de cadena (Comp. C)	B3MP	-	0,34	1,31	3,07	3,36
	Iniciador	AMBN	0,66	0,66	0,48	0,30	0,31
	Solvente	Xileno	7,00	6,98	7,00	7,00	7,00
Carga de impulso	Iniciador	AMBN	0,17	0,16	0,16	0,15	0,16
	Solvente	Xileno	3,50	3,49	3,50	3,50	3,50
Comp. B en % mol de Comp. A			-	0,5	2,0	5,0	-

ES 2 388 640 T3

Comp. C en % mol de Comp. A		-	0,5	2,0	5,0	5,0
Propiedades de las soluciones de copolímeros	NVM Teórico (% peso)	65	65	65	65	65
	NVM Real (% peso)	67,3	66,7	67,7	66,5	63,2
	Viscosidad (cP)	2 447	1 620	858	415	105
	Mw (D)	21 036	16 604	11 212	9 400	3 628
	PDI	2,70	2,68	2,80	3,30	1,74
	Tg (°C)	29,8	29,0	23,7	12,2	4,0

Los resultados de la Tabla 1 muestran que la combinación de la composición B y la composición C reducen la viscosidad de la solución de polímero en comparación con la referencia del polímero lineal S1.

El copolímero S5 muestra que el uso del Compuesto C brindará un material casi oligomérico, es decir, un material con un Mw muy bajo, sólo en los niveles utilizados en los copolímeros ramificados de éster de sililo.

5 Tabla 2: Ingredientes y propiedades de las soluciones S6 a S13 de copolímeros de éster de sililo

			S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13
Carga al reactor	Solvente	Xileno	23,62	23,54	23,43	23,11	23,75	24,17	23,48	23,53
Carga de premezcla	Monómeros (Comp. A)	TIPSA	38,33	37,39	37,22	35,16	35,07	30,64	35,90	37,38
		MEA	4,37	4,26	4,24	4,01	4,00	3,49	4,09	4,26
		MMA	21,84	21,31	21,21	20,03	19,98	17,46	20,46	21,30
	Monómeros Polifuncionales (Comp. B)	EGDMA		1,62	1,62			7,98	3,89	1,62
		MAAn	0,32							
		HP-A-MA				4,12				
		PETA-4					3,38			
	Agentes de transferencia de cadena (Comp. C)	E2MP			1,09	2,58	2,58			
		B3MP						5,44	1,01	0,66
		MTG	0,22							
		HET		0,64						
	Iniciador	AMBN	0,66	0,64	0,64	0,60	0,60	0,26	0,62	0,64
	Solvente	Xileno	6,98	6,96	6,92	6,82	7,00	7,00	6,93	6,95
Carga de impulso	Iniciador	AMBN	0,16	0,16	0,16	0,15	0,15	0,07	0,15	0,16
	Solvente	Xileno	3,49	3,48	3,46	3,41	3,50	3,50	3,46	3,48
Comp. B en % mol de Comp. A			0,5	2,0	2,0	5,0	2,5	12,0	5,0	2,0
Comp. C en % mol de Comp. A			0,5	2,0	2,0	5,0	5,0	10,0	3,3	1,0
Propiedades de las soluciones de	NVM Teórico (%peso)		65	65	65	65	65	65	65	65
	NVM real (0% peso)		65,5	66,2	66,9	66,1	65,4	64,5	66,3	66,3
	Viscosidad (cP)		1 352	775	1 142	610	433	455	1 20	1 482

ES 2 388 640 T3

copolímeros	Mw (D)	16 578	10 529	12 485	12 275	12 685	22 929	13 783	18 236
	PDI	2,62	2,46	2,94	4,27	4,55	8,17	3,46	3,16
	Tg (°C)	30,0	25,8	25,5	16,6	12,3	7,6	27,6	27,9

Los resultados de la Tabla 2 muestran que los copolímeros ramificados de éster de sililo con viscosidad reducida de la solución del polímero se pueden obtener mediante combinación de diversos tipos de la Composición B y la Composición C en diferentes proporciones y cantidades.

Tabla 3: Ingredientes y propiedades de las soluciones S14 a S19 de copolímero de éster de sililo

			S14	S15	S16	S17	S18	S19
Carga al reactor	Solvente	Xileno	27,16	27,25	27,39	27,60	34,47	34,55
Carga de premezcla	Monómeros (Comp. A)	TIPSA			32,89	29,53		
		TBSMA	26,69	24,00				
		TiPsCMMA					21,09	18,66
		HEA			2,39	2,14		
		MMA	33,31	29,94	24,72	22,19	24,91	22,05
	Monómeros Polifuncionales (Comp. B)	EGDMA				3,66		2,91
		MAAn		2,96				
	Agentes de transferencia de cadena (Comp. C)	B3MP		3,11		2,48		2,38
	Iniciador	AMBN	0,67	0,60	0,48	0,29	0,50	0,44
Solvente	Xileno	8,00	8,00	8,00	8,00	13,50	13,50	
Carga de impulso	Iniciador	AMBN	0,17	0,15	0,12	0,11	0,13	0,11
	Solvente	Xileno	4,00	4,00	4,00	4,00	5,40	5,40
Comp. B en % mol de Comp. A			-	5,0	-	5,0	-	5,2
Comp. C en % mol de Comp. A			-	5,0	-	5,0	-	5,2
Propiedades de las soluciones de copolímeros	NVM Teórico (%peso)		60	60	60	60	46	46
	NVM Real (0% peso)		59,7	59,5	60,7	60,1	46,0	46,0
	Viscosidad (cP)		6 700	913	2 105	323	555	280
	Mw (D)		28 128	21 733	27 184	16 666	36 061	67 367
	PDI		2,31	5,96	3,04	5,23	2,67	12,95
	Tg (°C)		50,7	26,9	51,8	29,9	-	-

5 Los resultados de la Tabla 3 muestran que la ramificación se puede obtener para diversos copolímeros de éster de sililo.

10 Los resultados de la Tabla 1 a la Tabla 3 muestran que las temperaturas de transición vítrea son inferiores para los copolímeros ramificados en comparación con el polímero lineal S1. Esto confirma que los polímeros ramificados son más flexibles que los polímeros lineales análogos. Los resultados también muestran que la reducción en la viscosidad de la solución no sólo se relaciona con una reducción en el peso molecular ponderal promedio Mw, sino también en el grado de ramificación.

Ejemplo Comparativo 1

5 El ejemplo 26 de la WO 99/46301 se repitió con incremento del contenido de sólidos para preparar el ejemplo comparativo 1 (CS1). La composición se presenta en la Tabla 4.

Ejemplo Comparativo 2

Para el ejemplo comparativo 2 (CS2) la composición de monómero del ejemplo 26 de la WO 99/46301 se polimerizó de acuerdo con el procedimiento general utilizado para los otros ejemplos de copolímeros. La composición se presenta en la Tabla 4.

10 Tabla 4: Ingredientes y propiedades de las soluciones comparativas de polímero CS1 y CS2

			CS1	CS2
Carga al reactor	Monómeros (Comp. A)	MMA	48,08	
	Monómeros polifuncionales (Comp. B)	EGDMA	0,96	
	Agentes de transferencia de cadena (Comp. C)	DDT	0,96	
	Iniciador	AIBN	0,48	
	Solvente	Tolueno	49,52	
Xileno				27,32
Carga de premezcla	Monómeros (Comp. A)	MMA		57,69
	Monómeros polifuncionales (Comp. B)	EGDMA		1,15
	Agentes de transferencia de cadena (Comp. C)	DDT		1,15
	Iniciador	AMBN		0,68
	Solvente	Xileno		12,00
Comp. B en % en peso de Comp. A			2,0	2,0
Comp. C en % en peso de Comp. A			2,0	2,0
Propiedades de las soluciones de copolímeros	NVM Teórico (% en peso)		50	60
	NVM Real (% en peso)		Gel	Gel
	Viscosidad (cP)		-	-
	Mw (D)			-
	PDI		-	-
	Tg (°C)		-	-

Ambos ejemplos comparativos formaron geles insolubles en contraposición al éster de sililo que contiene polímeros que forman materiales solubles con igual o superior contenido de sólidos.

Composiciones de recubrimiento

Procedimiento General para la preparación de composición de recubrimiento anti incrustación

15 Los ingredientes se mezclan y trituran a una finura < 30 µm utilizando un dispersor de alta velocidad. Cualquier ingrediente sensible a las elevadas fuerzas de cizalla y temperatura en el proceso de trituración se añade en el

descenso. Las composiciones generales de las composiciones de recubrimiento se presentan en la Tabla 5 y Tabla 6.

5 Algunas de las soluciones de copolímeros se utilizaron para preparar composiciones de recubrimiento. En la Tabla 7 se presenta una visión general de las soluciones de copolímeros utilizadas y del tipo de composiciones de recubrimiento preparadas.

Cálculo del contenido de compuesto volátil orgánico (VOC) de la composición de recubrimiento anti incrustación.

El contenido del compuesto volátil orgánico de la composición de recubrimiento anti incrustación se calcula de acuerdo a la norma ASTM D5201.

Determinación de la viscosidad de la composición de recubrimiento anti incrustación.

10 La viscosidad a alto esfuerzo cortante de la composición de recubrimiento anti incrustación se determina de acuerdo con la norma ASTM D4287 utilizando un viscosímetro de plato cónico.

Determinación de las velocidades de pulido de las películas de recubrimiento anti incrustación en agua de mar.

15 La velocidad de pulido se determina midiendo la reducción a lo largo del tiempo del grosor de la película de recubrimiento. Para esta prueba se utilizan discos de PVC. Las composiciones de recubrimiento se aplican como tiras radiales sobre el disco utilizando un dispositivo de aplicación de película. El espesor de las películas de recubrimiento secas se mide mediante un calibrador electrónico de espesor de película apropiado. Los discos de PVC se montan en un eje y se hacen rotar en un contenedor a través del cual fluye agua de mar. Se utiliza agua de mar natural que ha sido filtrada y su temperatura ajustada a $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Los discos de PVC se extraen a intervalos regulares para medir el espesor de la película. Los discos se aclaran y se dejan secar durante la noche a temperatura ambiente antes de medir el espesor de la película.

20

Tabla 5: Ingredientes de las composiciones del Recubrimiento No. 1 al Recubrimiento No. 3

		Capa No. 1	Capa No.2	Capa No. 3
Aglutinantes	Solución de copolímero (65% en xileno)	15,42	22,34	19,54
	Solución de pegamento de resina (60% en xileno)	7,94	4,34	10,06
Biocidas	Oxido cuproso	39,38	24,84	-
	Piritiona de cobre	1,70	1,64	-
	Piritiona de zinc	-	-	5,30
Pigmentos	Oxido rojo de hierro	1,89	2,18	2,52
	Dióxido de titanio	0,94	1,11	1,29
	Sello rojo de óxido de zinc	8,12	11,19	21,31
Carga	Talco	4,58	4,71	6,95
	Sulfato de bario	6,03	-	-
	Dolomita	-	5,29	-
	Fosfato de zinc	-	7,21	-
	Syenita Nefelina	-	-	7,24
	Cuentas sólidas de vidrio 5 µm	-	-	6,11
Agente deshidratante	Sulfato de calcio	1,16	2,11	3,43
Agentes tixotrópicos	Disparion A603-20X ⁽¹⁾	4,31	3,11	3,60
	Disparion 4401-25X ⁽²⁾	1,12	1,21	1,40

ES 2 388 640 T3

Solvente	Xileno	7,21	8,73	11,24
TS calculado vol%		58,0	57,0	57,0
VOC calculado (g/L)		390	393	392

(1) El Disparion A603-20X es una cera amida, 20% en xileno; producida por Kusumoto Chemicals, Ltd.

(2) El Disparion 4401-25X es una cera de polietileno, 25% en xileno; producida por Kusumoto Chemicals, Ltd.

Tabla 6: Ingredientes de composiciones del Recubrimiento No. 4 al Recubrimiento No. 7

		Capa No. 4	Capa No. 5	Capa No. 6	Capa No. 7
Aglutinantes	Solución de copolímero (60% en xileno)	18,42	24,48	23,32	30,03
	Solución de pegamento de resina (60% en xileno)	7,91	4,33	10,01	-
Plastificante	Lutonal A 25 ⁽³⁾				180
Biocidas	Oxido cuproso	39,23	24,77	-	-
	Piritiona de cobre	1,70	1,63	-	-
	Piritiona de zinc	-	-	5,28	5,29
Pigmentos	Oxido rojo de hierro	1,89	2,17	2,51	2,52
	Dióxido de titanio	0,94	1,11	1,28	1,28
	Sello rojo óxido de zinc	8,09	11,16	21,21	21,25
Carga	Talco	4,56	4,69	6,92	6,93
	Sulfato de bario	6,01	-	-	-
	Dolomita	-	5,27	-	-
	Fosfato de zinc	-	7,19	-	-
	Sienita Nefelina	-	-	7,21	7,22
	Cuentas sólidas de vidrio 5 µm	-	-	6,08	6,09
Agente deshidratante	Sulfato de calcio	1,16	2,11	3,43	3,42
Agentes tixotrópicos	Disparion A603-20X ⁽¹⁾	4,29	3,10	3,58	3,59
	Disparion 4401-25X ⁽²⁾	1,11	1,21	1,39	1,40
Solvente	Xileno	4,69	6,77	7,78	9,20
TS calculado vol%		58,0	57,0	57,0	57,0
VOC calculado (g/L)		391	395	394	395

(1) El Lutonal A-25 es un éter de polivinilo; producido por BASF AG.

ES 2 388 640 T3

Tabla 7: Propiedades de las composiciones de los recubrimientos C1 a C31

Número de recubrimiento	Composición del recubrimiento		Propiedades del recubrimiento	
	Formulación del recubrimiento	Solución de copolímero	Viscosidad (cP)	Velocidad de pulido (µm/año)
C1	Capa No. 1	S2	260	29
C2		S3	140	29
C3		S4	120	28
C4		S6	260	34
C5		S7	180	41
C6		S8	160	33
C7		S9	180	34
C8		S10	140	32
C9		S11	140	31
C10		S12	180	45
C11		S13	220	34
C12	Capa No. 2	S2	260	40
C13		S3	140	32
C14		S6	240	44
C15		S7	180	50
C16		S8	220	28
C17		S9	140	30
C18		S10	100	25
C19	Capa No. 3	S2	220	58
C20		S3	180	45
C21		S4	140	17
C22		S6	240	45
C23		S7	180	56
C24		S8	180	41
C25		S9	160	43
C26		S10	160	17
C27		S11	100	10
C28	Capa No. 4	S17	200	49
C29	Capa No. 5	S17	180	34
C30	Capa No. 6	S17	200	86
C31	Capa No. 7	S15	280	83
CC1	SeaQuantum Classic LR ⁽⁴⁾		-	17

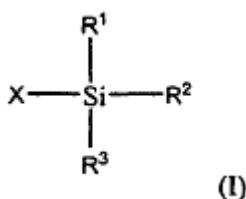
(4) El SeaQuantum Classic, rojo claro es un sillito que contiene recubrimiento anti incrustación, producido por Jotun AS

La Tabla 7 muestra que todas las composiciones de recubrimiento anti incrustación tienen baja viscosidad y que las películas de recubrimiento muestran buenos índices de pulido.

5

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero ramificado de éster de sililo que comprende unidades de repetición de (A) uno o más monómeros que contienen un enlace polimerizable insaturado etilénico, de los cuales al menos un monómero contiene funcionalidad de éster de sililo, (B) uno o más monómeros que contienen dos o más enlaces insaturados etilénicos que pueden ser polimerizados, y (C) uno o más agentes de transferencia de cadena, en donde la proporción por mol de unidades insaturadas etilénicas de los monómeros (B) que pueden ser polimerizadas con respecto a las unidades de transferencia de cadena de los agentes de transferencia de cadena (C) es de 5 a 0,2.
2. Un copolímero ramificado de éster de sililo de acuerdo a la reivindicación 1, en donde la proporción por mol de unidades insaturadas etilénicas de los monómeros (B) que pueden ser polimerizadas con respecto a las unidades de transferencia de cadena de los agentes de transferencia de cadena (C) es de 2 a 0,5.
3. Un copolímero ramificado de éster de sililo de acuerdo a la reivindicación 1, en donde el monómero (A) con funcionalidad de éster de sililo se define mediante la fórmula general (I):



en la que

- 15 R^1 , R^2 y R^3 se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en grupos alquilos C_{1-20} lineales o ramificados, grupos cicloalquilos C_{3-12} y grupos arilos C_{6-20} ; X es un grupo etileno insaturado, tal como un grupo acrililoiloxi, grupo metacrililoiloxi, grupo (metacrililoiloxi)alquilcarboxi, grupo maleinoiloiloxi, grupo fumariloiloxi, grupo itaconoiloiloxi y grupo citraconoiloiloxi.
- 20 4. Un copolímero ramificado de éster de sililo de acuerdo a la reivindicación 3, en donde R^1 , R^2 y R^3 se seleccionan cada uno independientemente de metilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo y fenilo.
5. Un copolímero ramificado de éster de sililo de acuerdo con la reivindicación 3 o 4, en donde X es un grupo acrililoiloxi o un grupo metacrililoiloxi.
6. Un copolímero ramificado de éster de sililo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 5, en donde uno o más monómeros (A) con funcionalidad de éster de sililo está presente en una cantidad de 1-99% por mol de la mezcla total de monómeros, más preferida 15-60% por mol, de mayor preferencia 2-40% por mol.
7. Un copolímero ramificado de éster de sililo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 6, en donde el monómero (B) está presente en una cantidad de 0,1-25% por mol de la concentración total de monómeros (A), más preferida 0,1-10% por mol.
8. Un copolímero ramificado de éster de sililo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 7, en donde la funcionalidad del monómero (B) es de 2 a 4 enlaces insaturados etilénicos que pueden ser polimerizados por molécula, más preferida 2 enlaces insaturados etilénicos que pueden ser polimerizados por molécula.
9. Un copolímero ramificado de éster de sililo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 6, en donde el agente de transferencia de cadena (C) está presente en una cantidad de 0,1-25% por mol de la concentración total de monómeros (A), más preferida 1-10% por mol.
- 35 10. Un copolímero ramificado de éster de sililo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 6 y la 9, en donde el agente de transferencia de cadena (C) es un compuesto tiol.
11. Una composición de recubrimiento anti incrustación que comprende un copolímero ramificado de éster de sililo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 10, y uno o más de otros componentes, en donde dichos uno o más de los otros componentes son preferiblemente uno o más agentes biológicamente activos.
- 40 12. Una composición de recubrimiento anti incrustación de acuerdo con la reivindicación 11, que comprende adicionalmente uno o más componentes seleccionados entre otros de resinas, pigmentos, cargas y rellenos, agentes deshidratantes y desecantes, aditivos y solventes.
13. Una composición de recubrimiento anti incrustación de acuerdo con la reivindicación 12, en donde otras resinas son colofonia y derivados de colofonia.

14. Una composición de recubrimiento anti incrustación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a la 13, donde la colofonia o derivados de colofonia están presentes en una cantidad de 5 a 90% en peso de las resinas totales en la composición, preferiblemente al menos 10% en peso, más preferiblemente hasta 60% en peso.

5 15. Una composición de recubrimiento anti incrustación de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 11 a la 14 en donde los agentes deshidratantes y agentes desecantes están presentes en ésta.