

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 528**

51 Int. Cl.:

C08G 63/16 (2006.01)

C09D 167/02 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.02.2009 E 09710494 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2013 EP 2247642**

54 Título: **Composición antiincrustante**

30 Prioridad:

13.02.2008 NO 20080774

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

02.01.2014

73 Titular/es:

**JOTUN AS (100.0%)
Hystadveien 167
3209 Sandefjord, NO**

72 Inventor/es:

DAHLING, MARIT

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 436 528 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

Composición antiincrustante

La presente invención se refiere al uso de polioxalatos como agentes ligantes para composiciones de revestimiento antiincrustantes y a composiciones de revestimiento antiincrustantes que comprenden tales agentes ligantes.

- 5 Las superficies que están sumergidas en agua de mar están sometidas a incrustaciones por organismos marinos tales como algas verdes y pardas, percebes, mejillón, gusanos de tubo y similares. En construcciones marinas tales como depósitos, plataformas petrolíferas, boyas, etc., tales incrustaciones no son deseadas y tienen consecuencias económicas. Las incrustaciones pueden conducir a la degradación biológica de la superficie, carga acrecentada y corrosión acelerada. En los depósitos, las incrustaciones aumentarán la resistencia friccional lo cual provocará un
10 aumento del consumo de combustible y/o una menor velocidad. También pueden dar lugar a una menor maniobrabilidad.

Para prevenir la deposición y el crecimiento de organismos marinos se usan pinturas antiincrustantes. Estas pinturas comprenden en general un agente ligante formador de películas junto con diferentes componentes tales como pigmentos, cargas, disolventes y sustancias biológicamente activas.

- 15 El sistema de revestimiento antiincrustante más exitoso del mercado hasta 2003 era un sistema copolimérico autolimpiante de tributilestaño (TBT). El sistema ligante para estos revestimientos antiincrustantes era un copolímero acrílico lineal con grupos colgantes de tributilestaño. En agua de mar, el polímero se hidrolizaba gradualmente liberando tributilestaño, el cual es un biocida eficaz. El copolímero acrílico restante, que ahora contenía grupos ácido
20 carboxílico, llegaba a ser suficientemente soluble o dispersable en agua de mar para ser separado de la superficie de revestimiento por lavado o erosión. El efecto autolimpiante proporcionaba una liberación controlada de los compuestos biológicamente activos del revestimiento dando lugar a una excelente eficiencia antiincrustante y a superficies lisas y, por tanto, a una menor resistencia friccional.

- 25 La convención IMO "Convención Internacional sobre el Control de Sistemas Antiincrustantes Nocivos en Navíos" (del inglés "International Convention on the Control of Harmful Anti-fouling Systems on Ships") de 2001 prohibió la aplicación de nuevos revestimientos antiincrustantes que contuvieran TBT a partir de 2003 y los revestimientos antiincrustantes que contienen TBT están prohibidos en cascos de navíos desde 2008.

- 30 En años recientes se han desarrollado e introducido nuevos sistemas de revestimientos antiincrustantes como consecuencia de la prohibición del TBT. Un amplio grupo de revestimientos antiincrustantes biocidas en el mercado actual es el de los revestimientos antiincrustantes autolimpiantes los cuales mimetizan a los revestimientos copoliméricos autolimpiantes de TBT. Estos revestimientos antiincrustantes están basados en copolímeros (met)acrílicos que tienen grupos hidrolizables colgantes sin propiedades biocidas. El mecanismo de hidrólisis es el mismo que en los copolímeros que contienen TBT. Esto da la misma disolución controlada de los polímeros y, de este modo, la liberación controlada de los compuestos antiincrustantes de la película de revestimiento, dando lugar a una eficacia similar que la de los sistemas de revestimientos antiincrustantes que contienen TBT. Los sistemas
35 antiincrustantes autolimpiantes más exitosos actualmente están basados en copolímeros (met)acrílicos con grupos funcionales silil éster. Estas composiciones de revestimiento se describen, por ejemplo, en los documentos EP 0646630, EP 0802243, EP 1342756, EP 1479737, EP 1641862, WO 00/77102, WO 03/070832 y WO 03/080747.

- 40 Los sistemas de revestimientos antiincrustantes anteriormente mencionados se degradan por hidrólisis de los grupos colgantes de la cadena principal del polímero, lo cual da lugar a un polímero erosionable por el agua. La hidrólisis de los grupos colgantes de la cadena principal del polímero da lugar a la formación de sales de ácidos carboxílicos que hacen que el polímero sea hidrófilo y de este modo erosionable. Se necesita una cierta cantidad de grupos hidrolizables para conseguir suficiente hidrofilia y un polímero erosionable después de la hidrólisis. Una desventaja de esta tecnología es que el peso molecular del polímero influye en la velocidad de erosión y los polímeros de mayor peso molecular tendrán una menor velocidad de erosión debido al enredamiento de las cadenas poliméricas.
45 Asimismo, la tecnología de copolímeros tipo silil éster es cara.

- Otra forma de obtener polímeros erosionables por el agua es introduciendo grupos hidrolizables en la cadena principal del polímero, que dan lugar a la degradación de la estructura del polímero, lo cual produce la erosión de la película de polímero o de la película de revestimiento. Los polianhídridos son una clase de polímeros que se degradan por hidrólisis de la cadena principal. Los polianhídridos están bien documentados respecto a sus
50 propiedades de degradación en superficies. La degradación en superficies es uno de los factores más importantes para obtener un revestimiento antiincrustante exitoso. El uso de polianhídridos aromáticos específicos como agentes ligantes en composiciones de revestimiento antiincrustantes se describe, por ejemplo, en el documento WO

2004/096927.

5 Sin embargo, el grupo anhídrido es extremadamente lábil en presencia de humedad y, por lo tanto, es difícil diseñar un sistema de revestimiento basado en polianhídridos que exhiba una hidrólisis lenta y controlada para usar en composiciones antiincrustantes. Por consiguiente, los polianhídridos usados en composiciones de revestimiento antiincrustantes tienen en general un alto contenido de unidades aromáticas con el fin de controlar la hidrólisis.

10 Sorprendentemente, los presentes inventores han descubierto que los polioxalatos son una clase de polímeros que son adecuados para usar como agentes ligantes en revestimientos antiincrustantes. Las películas de revestimiento formadas usando polioxalatos exhiben la necesaria degradación en superficies por degradación de la cadena principal del polímero en el polioxalato. La hidrólisis de la cadena principal de estos compuestos es más controlada que para los polianhídridos. Debido a los dos grupos carbonilo adyacentes en la unidad oxalato, el grupo éster está activado y es lábil hacia la hidrólisis. Los polioxalatos tienen mejor solubilidad en disolventes orgánicos comunes que los anhídridos y dan más películas de revestimiento flexibles que los polianhídridos aromáticos empleados en composiciones de revestimiento antiincrustantes.

15 Los beneficios de usar agentes ligantes autolimpiantes que se hidrolizan a través de la cadena principal del polímero incluyen el hecho de que es posible la erosión de polímeros reticulados y de polímeros de alto peso molecular. Una de las mayores ventajas de la tecnología de polioxalatos respecto a la actual solución comercial, la tecnología de sililo, es que el coste del agente ligante es mucho más bajo. Los polioxalatos también permiten la formación de revestimientos antiincrustantes en los cuales es más fácil cumplir la legislación en términos del contenido de VOC (compuestos orgánicos volátiles). Actualmente es muy preferido que cualquier revestimiento antiincrustante tenga un contenido de VOC de menos que 400 g/L. Esto se consigue más fácilmente con un agente ligante tipo polioxalato que con un sistema ligante basado en copolímeros de sililo.

20 Los polioxalatos no son compuestos nuevos. En la patente europea EP-A-1505097 se mencionan varios polioxalatos que son adecuados para la formación de artículos conformados o de películas. Muchos otros documentos describen la formación de varios polioxalatos pero ninguno antes ha apreciado la utilidad de estos compuestos como agentes ligantes autolimpiantes en composiciones de revestimiento antiincrustantes para artículos marinos.

25 El objeto de la presente invención es proporcionar una composición de revestimiento antiincrustante que pueda aplicarse mediante métodos de aplicación comunes, por ej. pintando o pulverizando la composición de revestimiento sobre la superficie en cuestión. La invención también proporciona películas de revestimiento antiincrustantes con buenas propiedades mecánicas, propiedades de autolimpieza controladas y buena eficacia antiincrustante. Estos objetivos se alcanzan mediante el uso de polioxalatos como agentes ligantes en la composición de revestimiento antiincrustante.

30 Así, vista desde un aspecto, la invención proporciona el uso de al menos un polioxalato como un agente ligante en una composición de revestimiento antiincrustante, en la que dicha composición de revestimiento antiincrustante comprende un agente biológicamente activo que previene la deposición de organismos marinos sobre una superficie y/o fomenta el desalojo de organismos marinos de una superficie.

35 Vista desde otro aspecto, la invención proporciona una composición de revestimiento antiincrustante que comprende al menos un polioxalato y al menos un agente biológicamente activo que previene la deposición de organismos marinos sobre una superficie y/o fomenta el desalojo de organismos marinos de una superficie.

40 Vista desde otro aspecto, la invención proporciona un objeto revestido con una composición de revestimiento antiincrustante como se definió antes en la presente memoria.

La expresión agente ligante es una expresión de esta técnica. El agente ligante es el componente que forma la película real de una composición de revestimiento antiincrustante. El agente ligante imparte adhesión y aglomera conjuntamente a los componentes de la composición.

45 El al menos un polioxalato que se usa en la invención puede ser un polímero lineal o ramificado. Preferiblemente es un copolímero, por ej., un copolímero al azar o de bloques. Las unidades repetitivas del polioxalato pueden ser unidades alifáticas y/o cicloalifáticas saturadas y/o insaturadas y/o unidades aromáticas. Las unidades repetitivas pueden ser no sustituidas o sustituidas. Se apreciará que cualquier polioxalato de la invención comprende al menos dos unidades de oxalato, preferiblemente al menos 5 unidades de oxalato, por ej., al menos 8 unidades de oxalato.

50 El polioxalato de la invención se formará preferiblemente a partir de la polimerización de al menos un monómero oxalato y al menos un monómero diol.

Los polioxalatos de la presente invención pueden prepararse por polimerización por condensación usando cualquiera de los diversos métodos conocidos y usados en la técnica. Ejemplos de reacciones comunes de policondensación incluyen la reacción de esterificación directa entre ácido oxálico y dioles; la reacción de transesterificación entre oxalatos de dialquilo y dioles; la reacción en disolución entre cloruro de oxalilo y dioles; y la reacción de condensación interfacial entre cloruro de oxalilo y dioles o sales alcalinas de dioles o entre sales alcalinas de ácido oxálico, tales como oxalato de sodio o de potasio, y dioles. Las reacciones de policondensación pueden llevarse a cabo en masa fundida o en disolución. La polimerización puede realizarse en un estado de policondensación de la masa fundida o en disolución.

Opcionalmente, la policondensación se lleva a cabo en presencia de un catalizador. Preferiblemente, el catalizador comprende al menos un miembro seleccionado de compuestos de magnesio, calcio, titanio, zirconio, vanadio, manganeso, hierro, cobalto, zinc, aluminio, germanio, estaño, fósforo y antimonio. Entre los compuestos se prefieren compuestos organometálicos, más preferiblemente compuestos orgánicos de titanio y compuestos orgánicos de estaño. Ejemplos de compuestos orgánicos de titanio incluyen alcóxidos de titanio, tales como titanato de triisopropilo, tetraisopropóxido de titanio, glicolatos de titanio, butóxido de titanio, titanato de hexilenglicol y titanato de tetraisooctilo. Ejemplos de compuestos orgánicos de estaño incluyen 2-etilhexanoato de estaño, dilaurato de dibutilestaño, tris(2-etilhexanoato) de monobutilestaño, óxido de dibutilestaño, óxido de dioctilestaño y óxido de monobutilestaño.

Los materiales de partida para la preparación de polioxalatos dependen del procedimiento de polimerización como se indicó en los procedimientos de polimerización anteriormente mencionados. Los polioxalatos se forman, sin embargo, a partir de ácido oxálico o uno de sus derivados, es decir un monómero oxalato. Mediante uno de sus derivados se quiere decir uno de sus mono o diésteres, uno de sus mono o dihaluros de ácido (por ej., cloruro), o una de sus sales, por ej., sus sales de metales alcalinos. Idealmente, cualquier derivado es uno de los compuestos de ácido oxálico mencionados posteriormente.

El monómero oxalato usado en la reacción de polimerización puede ser un éster de ácido oxálico, especialmente un diéster. Los ésteres pueden ser ésteres de alquilo, ésteres de alqueno o ésteres de arilo. Ejemplos de oxalatos de dialquilo adecuados para la preparación de polioxalatos incluyen oxalato de dimetilo, oxalato de dietilo, oxalato de dipropilo y oxalato de dibutilo.

A lo largo de esta solicitud, cualquier grupo alquilo puede tener 1-10 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 6 átomos de carbono. Cualquier grupo alqueno puede tener 2-10 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 6 átomos de carbono. Cualquier grupo arilo puede tener 6-20 átomos de carbono, preferiblemente 6 a 10 átomos de carbono. Cualquier grupo cíclico puede tener 3-20 átomos de carbono, preferiblemente 4-15 átomos de carbono, especialmente 5 a 10 átomos de carbono.

Son preferidos los oxalatos de dialquilo.

Otros monómeros tipo oxalato preferidos son ácido oxálico, cloruro de oxalilo y sales de ácido oxálico, por ej., sus sales de metales alcalinos, tales como oxalato de sodio o de potasio.

Dentro del alcance de la invención está el uso de una mezcla de monómeros oxalato en la preparación de los polioxalatos usados en la invención. Cuando se emplea una mezcla, se prefiere el uso de dos oxalatos de dialquilo. Sin embargo, idealmente, en la reacción de polimerización sólo se usa un monómero oxalato.

Ejemplos de dioles para la preparación de polioxalatos incluyen dioles alifáticos saturados y cicloalifáticos saturados, dioles alifáticos insaturados o dioles aromáticos. Son preferidos los dioles alifáticos saturados lineales o ramificados.

Los dioles preferidos incluyen dioles alifáticos de C_{3-20} o cicloalifáticos de C_{4-20} tales como 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,4-pentanodiol, 1,5-pentanodiol, 2,4-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,5-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,5-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,2-octanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-dodecanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,14-tetradecanodiol, 1,2-hexadecanodiol, 1,16-hexadecanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (neopentilglicol), 3-metil-1,3-butanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 2-metil-2,4-pentanodiol, 2,3-dimetil-2,3-butanodiol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2,4-dimetil-2,4-pentanodiol, 2-metil-2-propil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol, 2-etil-1,3-hexandiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2,2-dibutil-1,3-propanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexandiol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, ciclododecanodiol, dipropilenglicol, trietilenglicol, pentaetilenglicol, hexaetilenglicol e hidroxipivalato de hidroxipivalilo y sus mezclas.

Los dioles preferidos son dioles alifáticos de C_{3-10} o cicloalifáticos de C_{5-10} .

Los dioles más preferidos son 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, y neopentilglicol y mezclas de los mismos.

5 En particular, se prefiere si al menos un diol usado para fabricar los polioxalatos de la invención es un diol alifático saturado ramificado que tiene hasta 20 átomos de carbono, por ej., 5-15 átomos de carbono. Preferiblemente, se usan al menos dos dioles ramificados saturados o una mezcla de un diol saturado lineal o cíclico y un diol ramificado saturado.

Si se emplea un diol ramificado, éste forma preferiblemente al menos 50% en peso del componente diol usado en la reacción de polimerización.

10 Los dioles alifáticos insaturados preferidos son dioles alifáticos insaturados de C_{4-20} tales como 2-buteno-1,4-diol, 3-buteno-1,2-diol, 3-hexeno-1,6-diol y monooleína.

15 Los dioles aromáticos preferidos son dioles aromáticos de C_{6-20} tales como hidroquinona, metilhidroquinona, resorcinol, 2-metilresorcinol, pirocatecol, 1,2-bencenodimetanol, 1,3-bencenodimetanol, 1,4-bencenedimetanol, bisfenol A, bisfenol E, bisfenol F, bisfenol M, bisfenol P, bisfenol S, bisfenol Z, bisfenol AF, bisfenol AP, 4,4'-dihidroxibenzofenona, 4,4'-bifenol, 2,2'-bifenol, 1,2-dihidroxi-naftaleno, 1,4-dihidroxi-naftaleno, 1,5-dihidroxi-naftaleno, 1,6-dihidroxi-naftaleno, 1,7-dihidroxi-naftaleno, 2,3-dihidroxi-naftaleno, 2,6-dihidroxi-naftaleno, 2,7-dihidroxi-naftaleno, y 1,8-naftalenodimetanol.

Los dioles anteriormente mencionados pueden usarse solos o en combinación de dos o más dioles. Preferiblemente, para fabricar los polioxalatos de la invención se usa una mezcla de dos o más dioles.

20 Los materiales de partida para la preparación de los polioxalatos se usan preferiblemente en una relación molar entre el ácido oxálico o su(s) derivado(s) y el o los dioles de menos que 2 y más que 0,5, preferiblemente no superior a 1,0. En algunas realizaciones, especialmente cuando el polioxalato será curado durante el uso, los dioles están en exceso. En otras realizaciones, especialmente cuando el revestimiento es un revestimiento de secado físico, los monómeros tipo oxalato estarán en exceso.

25 Preferiblemente, los polioxalatos se preparan a partir de dioles alifáticos o cicloalifáticos. Los dioles alifáticos o cicloalifáticos forman preferiblemente por lo tanto al menos 50% en moles, preferiblemente al menos 75% en moles, opcionalmente 100% en moles de los dioles totales usados para formar el polioxalato.

30 La cantidad de dioles aromáticos debe ser preferiblemente 50% en moles o menos de la cantidad total de dioles, más preferiblemente menos que 25% en moles o menos y lo más preferiblemente 10% en moles o menos. La cantidad de dioles alifáticos insaturados debe preferiblemente ser 10% en moles o menos de la cantidad total de dioles.

La arquitectura de un polímero tipo polioxalato influirá en las propiedades del polímero. Las ramificaciones en polímeros y los polímeros conformados en "estrella" son ejemplos de variables estructurales útiles que pueden usarse ventajosamente para modificar propiedades de los polímeros tales como la solubilidad en disolventes orgánicos, la miscibilidad en mezclas de polímeros y las propiedades mecánicas.

35 Con el fin de obtener una estructura ramificada o de estrella en los polioxalatos, la policondensación se lleva a cabo en presencia de un compuesto con más que dos grupos funcionales, por ej., tres grupos funcionales que pueden tomar parte en la reacción de polimerización. Ejemplos de compuestos adecuados incluyen polioles, por ej., polioles de C_{3-20} tales como glicerol, trimetilolmetano, trimetiloetano, trimetilolpropano, 1,2,4-butanotriol, 1,2,6-hexanotriol, eritritol, pentaeritritol, di(trimetilolpropano), 1,2,7,8-octanotetrol, triglicerol, dipentaeritritol, pirogalol y floroglucinol; ácidos policarboxílicos, por ej., ácidos policarboxílicos de C_{4-20} tales como ácido trimelítico, ácido trimésico y ácido piromelítico; ésteres de alquilo de ácidos policarboxílicos tales como trimelitato de trimetilo; y anhídridos de ácidos policarboxílicos tales como anhídrido trimelítico y dianhídrido piromelítico. El término "poli" se usa en relación con estos monómeros ramificados para indicar la presencia de 3 ó más grupos funcionales (es decir, grupos ácido, grupos hidroxilo, etc.) en la molécula. Estos grupos permiten por lo tanto la formación de una cadena lateral polimérica fuera de la cadena principal del polímero.

Ejemplos de otros compuestos polifuncionales adecuados incluyen ácido málico, ácido tartárico y ácido cítrico.

Los polioles con más que dos grupos hidroxilo son los compuestos preferidos para obtener polioxalatos ramificados y conformados en estrella. La cantidad de cualquier reaccionante de ramificación polioxalatos, por ej. un polioliol, debe preferiblemente ser 10% en moles o menos de la cantidad total de ese tipo de reaccionante, por ej., de los

dioles/polioles combinados. Demasiadas ramificaciones conducen a gelificación y a una composición que no puede aplicarse a un objeto.

Opcionalmente, como comonomeros para ajustar las propiedades poliméricas de los polioxalatos pueden incluirse otros compuestos funcionales. Tales compuestos pueden usarse para ajustar parámetros tales como la velocidad de hidrólisis y las propiedades mecánicas. Estos compuestos funcionales poseen preferiblemente dos grupos reactivos funcionales, por ej., dos grupos éster, ácido, amino o hidroxilo o mezclas de los mismos y se llamarán compuestos bifuncionales. Estos compuestos pueden formar monómeros adicionales en el procedimiento de polimerización. Ejemplos de compuestos bifuncionales incluyen: ésteres de alquilo de ácidos dicarboxílicos tales como tereftalato de dimetilo, isoftalato de dimetilo, ftalato de dimetilo, malonato de dimetilo, isobutilmalonato de dimetilo, succinato de dimetilo, glutarato de dimetilo, adipato de dimetilo, pimelato de dimetilo, suberato de dimetilo, azelato de dimetilo, sebacato de dimetilo, brasilato de dimetilo, glutaconato de dimetilo, malonato de dietilo, metilmalonato de dietilo, succinato de dietilo, glutarato de dietilo, adipato de dietilo, pimelato de dietilo, suberato de dietilo, azelato de dietilo, sebacato de dietilo, succinato de dibutilo, adipato de dibutilo y sebacato de dibutilo; ácidos dicarboxílicos tales como ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido 1,4-fenilendiacético, ácido 1,3-fenilendiacético, ácido 1,2-fenilendiacético, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido malónico, ácido isobutilmalónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanoico, ácido brasílico, ácido glutacónico y ácidos grasos dímeros; anhídridos de ácidos dicarboxílicos tales como anhídrido succínico, anhídrido maleico, anhídrido citracónico, anhídrido glutárico, anhídrido diglicólico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico y anhídrido 1,8-naftálico; ésteres de alquilo de ácidos carboxílicos hidroxil funcionales tales como 3-hidroxibenzoato de metilo, 4-hidroxibenzoato de metilo, vainillato de metilo, 4-hidroxifenilacetato de metilo, 3-hidroxibenzoato de etilo, 4-hidroxibenzoato de etilo, 3-hidroxibutirato de metilo, 2-hidroxiisobutirato de metilo, 10-hidroxidecanoato de metilo, 3-hidroxibutirato de etilo, 2-hidroxiisobutirato de etilo, 2-hidroxihexanoato de etilo y 6-hidroxihexanoato de etilo; ácidos carboxílicos hidroxil funcionales tales como ácido salicílico, ácido 3-hidroxibenzoico, ácido 4-hidroxibenzoico, ácido vainílico, ácido 2-hidroxifenilacético, ácido 3-hidroxifenilacético, ácido 4-hidroxifenilacético, ácido glicólico, ácido 3-hidroxibutírico, ácido 2-hidroxiisobutírico y ácido ricinoleico; diaminas tales como 1,2-etanodiamina, 1,2-propanodiamina, 1,3-propanodiamina, 1,4-butanodiamina, 1,5-pentanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 1,7-heptanodiamina, 1,8-octanodiamina, 1,9-nonanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, 2-butil-2-etil-1,5-pentanodiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-1,6-hexanodiamina, O,O'-bis(3-aminopropil)etilenglicol, O,O'-bis(3-aminopropil)dietilenglicol, 1,2-diaminociclohexano, 1,4-diaminociclohexano, 1,2-fenilendiamina, 1,3-fenilendiamina, 1,4-fenilendiamina, 1,3-bis(aminometil)benceno, 1,4-bis(aminometil)benceno, 1,4-diaminonaftaleno, 1,5-diaminonaftaleno, 1,8-diaminonaftaleno, 4,4'-metilendianilina, 4,4'-oxidianilina y 1,1,1-tris(aminometil)etano.

Cualquier éster de alquilo de ácido dicarboxílico, anhídrido de ácido dicarboxílico, diamina, ácido carboxílico hidroxil funcional, éster de alquilo de ácido carboxílico o dicarboxílico hidroxil funcional usado en la presente memoria puede tener hasta 20 átomos de carbono.

Una combinación particularmente preferida de uso en la fabricación de polioxalatos usados en la invención es la de un monómero oxalato y un compuesto bifuncional como se definió antes en la presente memoria. Mucho más especialmente, ese compuesto bifuncional contendrá al menos un grupo ácido carboxílico o éster del mismo, preferiblemente dos grupos ácido carboxílico o ésteres de los mismos. Una combinación de reaccionantes especialmente preferida es por lo tanto un monómero oxalato y un éster de alquilo de ácido dicarboxílico, anhídrido de ácido dicarboxílico o ácido dicarboxílico.

Los copolímeros tipo polioxalatos se obtienen mezclando todos los materiales de partida antes de la polimerización. Mezclando todos los reaccionantes, el polioxalato que se forma es típicamente un polímero estadístico al azar de todos los monómeros usados (es decir, la cantidad de cada monómero incorporado refleja esencialmente la cantidad de cada monómero en la mezcla de partida). Los polímeros de bloques tipo polioxalatos se obtienen por adición secuencial de materiales de partida durante el procedimiento de polimerización después de una polimerización inicial de sólo dos monómeros o la preparación de polímeros de bloques que se unen conjuntamente.

Las condiciones de polimerización pueden variarse ampliamente aunque típicamente se emplean temperaturas de 100 a 250°C, por ej. 150 a 220°C. Durante la polimerización por condensación se forma un condensado (normalmente agua o un alcohol). Éste se separa preferiblemente por destilación conforme la polimerización continúa. Esto puede conseguirse a presión reducida. La polimerización se lleva preferiblemente a cabo en una atmósfera inerte, por ej., nitrógeno.

Los polioxalatos usados en la presente invención tienen preferiblemente un peso molecular promedio en número (Mn) de 1.000 a 100.000, más preferiblemente 1000 a 40.000, especialmente 1000 a 10.000.

5 Los polioxalatos usados en la presente invención tienen preferiblemente un peso molecular promedio en peso (Mw) de 1.000 a 200.000, por ej. de 1.000 a 100.000, más preferiblemente 1000 a 40.000, especialmente 1000 a 25.000. En algunas realizaciones, el Mw puede ser de 10.000 a 40.000, por ej. de 20.000 a 40.000.

En particular, para revestimientos físicos y de secado, el Mw debe preferiblemente ser 20.000 – 40.000. Esto asegura la formación de buenas propiedades de la película y mantiene una solubilidad aceptable. Para sistemas de curado, el Mw debe ser preferiblemente 1.000 – 10.000.

10 En otra realización preferida de la invención, el polioxalato es amorfo. Por amorfo se quiere decir que el polioxalato no tiene un punto de fusión discernible, es decir, que no es cristalino. El uso de un polioxalato amorfo aumenta la solubilidad en el disolvente orgánico típicamente usado en la composición antiincrustante de modo que el uso de polioxalatos amorfos es preferido. Sin embargo, es resaltable que tales polímeros amorfos pueden usarse exitosamente como agentes ligantes autolimpiantes en las composiciones de revestimiento antiincrustantes.

15 Según una realización preferida de la invención, el polioxalato es obtenible mediante la polimerización por condensación de al menos un ácido oxálico o un derivado del mismo y al menos dos dioles, donde al menos uno de dichos dioles es un diol ramificado saturado que tiene hasta 20 átomos de carbono.

Muy preferiblemente, al menos se usan dos dioles saturados ramificados o una mezcla de un diol saturado cíclico o lineal y un diol saturado ramificado. Cualquier diol puede tener hasta 20 átomos de carbono, por ej., hasta 10 átomos de carbono. Los dioles preferidos se listaron anteriormente.

20 En una realización, el al menos un polioxalato actúa como un agente ligante en una composición de revestimiento antiincrustante de secado físico, es decir composiciones de revestimiento antiincrustantes que se secan por evaporación de los componentes volátiles, tales como disolventes. Estas composiciones están típicamente exentas de agentes de curado. En un revestimiento de secado físico, la solubilidad del agente ligante es importante. El polioxalato de tal composición de revestimiento tiene que ser muy soluble en el disolvente orgánico usado para
25 permitir la formación de una composición de revestimiento con un contenido adecuado de sólidos y propiedades adecuadas para su aplicación mediante métodos comunes.

30 Por lo tanto, se prefiere que cualquier polioxalato usado en esta invención tenga una solubilidad de al menos 50% en peso en el disolvente usado en la composición antiincrustante, preferiblemente al menos 75% en peso en el disolvente tal como al menos 95% en peso en el disolvente, por lo tanto, por ejemplo, al menos 1 kg de polioxalato debe disolverse en 1 kg de disolvente. Los disolventes preferidos se tratan posteriormente. El xileno es especialmente preferido.

35 Por lo tanto, se prefiere si el al menos un polioxalato constituye al menos 3% en peso, por ej., al menos 5% en peso, quizás al menos 10% en peso de la composición de revestimiento antiincrustante. El experto apreciará que la concentración de agente ligante tipo polioxalato empleada dependerá de la cantidad empleada de compuesto antiincrustante, por ej., de la cantidad de óxido cuproso.

La solubilidad de los polioxalatos puede, por ejemplo, mejorarse usando unidades básicas flexibles y/o mediante la ramificación del polímero usando unidades básicas multifuncionales, en particular las unidades básicas bifuncionales que se trataron anteriormente.

40 En otra realización, la presente invención se refiere al uso de polioxalatos como agentes ligantes en composiciones de revestimiento antiincrustantes curables. Los polioxalatos tienen grupos funcionales terminales que son reactivos con agentes de curado tales como agentes de extensión de la cadena o agentes reticulantes. La película de revestimiento curada resultante tendrá en general una mayor facilidad de hidrólisis y mejores propiedades mecánicas. Los revestimientos curables se usan con frecuencia para proporcionar una composición de revestimiento antiincrustante con menores concentraciones de compuestos orgánicos solubles (VOC) y una viscosidad
45 suficientemente baja con el fin de ser aplicados mediante métodos de aplicación comunes.

La funcionalidad de los grupos terminales dependerá de los materiales de partida, la relación entre los materiales de partida y el procedimiento de preparación. Los grupos terminales pueden modificarse fácilmente a otros grupos funcionales adecuados para una amplia gama de reacciones de curado. Ejemplos de grupos terminales curables incluyen grupos hidroxilo, grupos etilénicamente insaturados y grupos epoxi.

Los polioxalatos, especialmente los preparados con un exceso de dioles en la reacción de policondensación, pueden tener grupos terminales hidroxilo. Estos grupos terminales son reactivos con agentes de curado tales como isocianatos monómeros, isocianatos poliméricos y prepolímeros de isocianatos.

5 Pueden introducirse grupos epoxi, por ejemplo, haciendo reaccionar grupos hidroxilo en el polioxalato con epiclorhidrina.

Pueden introducirse grupos etilénicamente insaturados tales como grupos (met)acrilato, por ejemplo haciendo reaccionar los grupos hidroxilo en el polioxalato con ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados tales como ácido acrílico o metacrílico.

10 En la presente memoria, el término polioxalato se usa por lo tanto para cubrir compuestos que contienen intrínsecamente grupos terminales curables o que están modificados para que contengan grupos terminales curables. Los compuestos que han sido modificados para que contengan grupos terminales curables pueden denominarse específicamente como polioxalatos con grupos terminales modificados.

15 Se apreciará que el mezclado de un revestimiento antiincrustante y del agente de curado se lleva a cabo poco antes de la aplicación del revestimiento a un objeto, por ej., una hora o menos antes del revestimiento. Por lo tanto, se prefiere si el agente de curado se suministra separadamente al resto de la composición antiincrustante para impedir el curado antes de que el revestimiento haya sido aplicado al objeto. Por tanto, la composición de revestimiento de la invención puede suministrarse como una formulación de múltiples envases (preferiblemente dos envases).

20 Vista desde otro aspecto, la invención proporciona por lo tanto un kit que comprende: (I) una composición de revestimiento antiincrustante que comprende al menos un polioxalato y al menos un agente biológicamente activo que previene la deposición de organismos marinos sobre una superficie y/o fomenta el desalojo de organismos marinos de una superficie, y (II) al menos un agente de curado.

25 También se cree que nadie antes ha fabricado una composición de revestimiento antiincrustante autolimpiante basada en la composición de la invención, la cual es curable y ha sido curada. La invención proporciona una composición de revestimiento antiincrustante autolimpiante como la definida anteriormente en la presente memoria la cual es curable o ha sido curada.

La expresión revestimiento autolimpiante es una expresión de la técnica y se usa en la presente memoria para indicar un revestimiento erosionable e hidrolizable.

30 Por tanto, aunque las composiciones de revestimiento antiincrustantes curables pueden estar en un sistema de un envase, preferiblemente están en un sistema de múltiples envases. Sería suministrado con instrucciones sobre el mezclado de los componentes poco antes de la aplicación.

Por lo tanto, se prefiere si la composición de revestimiento antiincrustante se suministra exenta de ningún agente de curado. Sin embargo, durante la aplicación y una vez aplicada se prefiere si la composición de revestimiento antiincrustante incluye un agente de curado.

35 La composición de revestimiento antiincrustante de la invención debe tener preferiblemente un contenido de sólidos superior a 45% en peso, por ej., superior a 50% en peso, tal como superior a 55% en peso, preferiblemente superior a 60% en peso.

40 Más preferiblemente, la composición de revestimiento antiincrustante debe tener un contenido de compuestos orgánicos volátiles (VOC) por debajo de 400 g/L, por ej., por debajo de 390 g/L. El contenido de VOC puede medirse en un revestimiento antiincrustante al que se ha añadido un agente de curado o sin tal agente de curado. Cuando se usa un agente de curado, se prefiere si el contenido de VOC de la mezcla que incorpora el agente de curado es menor que 400 g/L, más preferiblemente menos que 375 g/L, especialmente menos que 350 g/L. El contenido de VOC puede calcularse (norma ASTM D5201-01) o medirse, preferiblemente medirse.

45 Los polioxalatos de la presente invención se degradarán en agua de mar y liberarán compuestos con unidades estructurales similares o idénticas a los materiales de partida. Los materiales de partida que con biológicamente activos hacia los organismos marinos pueden dar polioxalatos que actúan como agentes antiincrustantes por sí mismos. Sin embargo, preferiblemente, los materiales de partida se escogen de compuestos que dan polioxalatos que se degradan en componentes que no son biológicamente activos hacia los organismos marinos.

Incluso si la composición de revestimiento antiincrustante de la presente invención comprende un polioxalato biológicamente activo, adicionalmente contiene uno o más agentes biológicamente activos.

- Por compuesto/agente biológicamente activo se quiere decir cualquier compuesto químico que prevenga la deposición de organismos marinos sobre una superficie, y/o prevenga el crecimiento de organismos marinos sobre una superficie y/o fomente el desalojo de organismos marinos de una superficie. Ejemplos de compuestos inorgánicos biológicamente activos incluyen cobre y compuestos de cobre tales como óxidos de cobre, por ej., óxido cuproso y óxido cúprico; aleaciones de cobre, por ej., aleaciones de cobre-níquel; sales de cobre, por ej., tiocianato de cobre, sulfuro de cobre; y metaborato de bario.
- 5
- Ejemplos de compuestos organometálicos biológicamente activos incluyen zinc piritiona; compuestos organocúpricos tales como cobre piritiona, acetato de cobre, naftenato de cobre, oxina de cobre, nonilfenolsulfonato de cobre, bis(etilendiamina)bis(dodecylbencenosulfonato) de cobre y bis(pentaclorofenolato) de cobre; compuestos tipo ditiocarbamato tales como bis(dimetilditiocarbamato) de zinc, etilenbis(ditiocarbamato) de zinc, etilenbis(ditiocarbamato) de manganeso y etilenbis(ditiocarbamato) de manganeso complejoado con una sal de zinc.
- 10
- Ejemplos de compuestos orgánicos biológicamente activos incluyen compuestos heterocíclicos tales como 2-(terc-butilamino)-4-(ciclopropilamino)-6-(metiltio)-1,3,5-triazina, 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona, 1,2-benzisotiazolin-3-ona, 2-(tiocianatometiltio)-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, sulfónicos y 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; y otros compuestos orgánicos tales como piridina trifenilborano, amina trifenilborano, 3-yodo-2-propinil *N*-butilcarbamato, 2,4,5,6-tetracloroisofaltonitrilo y *p*-((diyodometil)sulfonyl)tolueno.
- 15
- Otros ejemplos de agentes biológicamente activos pueden ser halogenuros de tetraalquilfosfonio, derivados de guanidina, compuestos que contienen imidazol tales como medetomidina y derivados y enzimas tales como enzimas, oxidasa, proteolítica, hemicelulítica, celulítica, lipolítica y amilolíticamente activas.
- 20
- Opcionalmente, los compuestos biológicamente activos pueden estar encapsulados o adsorbidos sobre un soporte inerte, o ligados a otros materiales para su liberación controlada.
- 25
- Los compuestos biológicamente activos pueden usarse solos o en mezclas. El uso de estos agentes biológicamente activos es conocido en revestimientos antiincrustantes y su uso sería familiar para un experto.
- La cantidad total de agente biológicamente activo en las composiciones antiincrustantes de la invención pueden estar en el intervalo de 0,5 a 80% en peso, tal como 1 a 70% en peso. Se apreciará que la cantidad de este componente variará dependiendo del uso final y del compuesto biológicamente activo usado.
- 30
- Además de los polioxalatos y los compuestos biológicamente activos, la composición de revestimiento antiincrustante según la presente invención comprende opcionalmente uno o más componentes seleccionados entre otros agentes ligantes, pigmentos, agentes de extensión y cargas, agentes deshidratantes y agentes de secado, aditivos, disolventes y diluyentes.
- 35
- Puede usarse un agente ligante adicional para ajustar las propiedades autolimpiantes y mecánicas de la película de revestimiento antiincrustante. Ejemplos de agentes ligantes que pueden usarse en la composición de revestimiento antiincrustante según la presente invención, además del polioxalato, incluyen materiales de colofonia tales como colofonia de madera, colofonia de tal-oil y colofonia de gomas; derivados de colofonia tales como colofonia hidrogenada y parcialmente hidrogenada, colofonia desproporcionada, colofonia dimerizada, colofonia polimerizada, ésteres del ácido maleico, ésteres del ácido fumárico y otros ésteres de colofonia y colofonia hidrogenada, resinato de cobre, resinato de zinc, resinato de calcio, resinato de magnesio y otros resinato metálicos de colofonia y colofonia polimerizada y otros descritos en el documento WO 97/44401; ácidos resínicos y sus derivados tales como resina de copal y resina sandáraca; otros compuestos que contienen grupos ácido carboxílico tales como ácido abiético, ácido neoabiético, ácido dehidroabiético, ácido dihidroabiético, ácido tetrahidroabiético, ácido secodehidroabiético, ácido pimárico, ácido paramatrínico, ácido isoprimárico, ácido levoprimárico, ácido agatenodicarboxílico, ácido sandaracopimálico, ácido láurico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linoleico, ácido isononanoico, ácido versático, ácido nafténico, ácido graso de tal-oil, ácido graso de aceite de coco, ácido graso de aceite de soja y derivados de los mismos; copolímeros de ésteres de sililo, por ejemplo como se describe en los documentos US 4.593.055, EP 0646630 y NO 2007 3499; polímeros ácido funcionales de los cuales el grupo ácido está bloqueado con metales divalentes enlazados a un residuo orgánico monovalente como, por ejemplo, se describe en las patentes europeas EP 0204456 y EP 0342276; o metales divalentes enlazados a un residuo hidroxilo como, por ejemplo, se describe en el documento GB 2311070 y en la patente europea EP 0982324; o amina como, por ejemplo, se describe en la patente europea EP 0529693; copolímeros hidrófilos, por ejemplo copolímeros de (met)acrilato que se describen en el documento GB 2152947 y
- 50

5 copolímeros de poli(N-vinil pirrolidona) y otros copolímeros que se describen en la patente europea EP 0526441; polímeros y copolímeros (met)acrílicos tales como poli(acrilato de n-butilo), poli(acrilato de n-butilo-co-isobutil vinil éter); polímeros y copolímeros de éteres vinílicos tales como poli(metil vinil éter), poli(etil vinil éter), poli(isobutil vinil éter), poli(cloruro de vinilo-co-isobutil vinil éter); poliésteres alifáticos tales como poli(ácido láctico), poli(ácido glicólico), poli(ácido 2-hidroxibutírico), poli(ácido 3-hidroxibutírico), poli(ácido 4-hidroxivalérico), copolímero de policaprolactona y poliésteres alifáticos que contienen dos o más de las unidades seleccionadas de las unidades anteriormente mencionadas; poliésteres que contienen metales, como, por ejemplo, se describen en las patentes europeas EP 1033392 y EP 1072625; resinas alquídicas y resinas alquídicas modificadas; y otros polímeros de condensación que se describen en el documento WO 96/14362.

10 Los agentes deshidratantes y de secado contribuyen a la estabilidad durante el almacenamiento de la composición de revestimiento antiincrustante separando la humedad introducida por las materias primas, tales como pigmentos y disolventes, o el agua formada por reacción entre compuestos tipo ácido carboxílico y compuestos de metales bivalentes y trivalentes en la composición de revestimiento antiincrustante. Los agentes deshidratantes y de secado que pueden usarse en la composición de revestimiento antiincrustante según la presente invención incluyen
15 compuestos orgánicos e inorgánicos. Ejemplos de agentes deshidratantes y de secado incluyen sulfato de calcio anhidro, sulfato de magnesio anhidro, sulfato de sodio anhidro, sulfato de zinc anhidro, tamices moleculares y zeolitas; ortoésteres 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 trimetoximetil silano, silicato de tetraetilo y polisilicato de etilo; e isocianatos, tales como p-toluensulfonil isocianato.

20 Los agentes deshidratantes y de secado preferidos son los compuestos inorgánicos.

Ejemplos de pigmentos son 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 ftalocianina y azo pigmentos.
25

Ejemplos de agentes de extensión y cargas son minerales tales como dolomita, plastorita, calcita, cuarzo, barita, magnesita, aragonita, sílice, wollastonita, talco, clorita, mica, caolín y feldespato; compuestos inorgánicos sintéticos tales como carbonato de calcio, carbonato de magnesio, sulfato de bario, silicato de calcio y sílice; microesferas poliméricas e inorgánicas tales como perlas de vidrio huecas y sólidas revestidas o sin revestir, perlas cerámicas huecas y sólidas revestidas o sin revestir, perlas 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).
30

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

35 Ejemplos de agentes reforzantes son escamas y fibras. Las fibras incluyen fibras inorgánicas naturales y sintéticas tales 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 naturales y sintéticas tales como fibras de celulosa, fibras de caucho, fibras acrílicas, fibras de poliamida, poliimida, fibras de poliéster, fibras de polihidrazida, fibras de poli(cloruro de vinilo), fibras de polietileno y otras que se describen en el documento WO 00/77102. Preferiblemente, las fibras tienen una longitud media de 25 a 2.000 μm y un espesor medio de 1 a 50 μm con una relación entre la longitud media y el espesor medio de al menos 5.
40

Ejemplos de agentes tixotrópicos, agentes espesantes y agentes antideposición son sílices tales como sílices pirógenas, arcillas organomodificadas, ceras tipo amidas, ceras tipo poliamidas, derivados de amidas, ceras de polietileno, ceras de polietileno oxidadas, ceras de aceite de ricino hidrogenado, etil celulosa, estearatos de aluminio y mezclas de los mismos.
45

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

En general, cualquiera de estos componentes opcionales puede estar presente en una cantidad que varía de 0,1 a 50% en peso, típicamente 0,5% a 20% en peso, preferiblemente 0,75 a 15% en peso de la composición antiincrustante. Se apreciará que la cantidad de estos componentes ópticos variará dependiendo del uso final.
50

Es muy preferido si la composición antiincrustante contiene un disolvente. Este disolvente es preferiblemente volátil y es preferiblemente orgánico. Puede tener una velocidad de evaporación de más que 0,05 (n-BuAc = 1). Ejemplos de disolventes y diluyentes orgánicos son hidrocarburos aromáticos tales como xileno, tolueno, mesitileno; cetonas tales como 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 isoamilo, acetato de etilenglicol metil éter; éteres tales como etilenglicol dimetil éter, dietilenglicol dimetil éter, dibutil éter, dioxano, tetrahidrofurano, alcoholes tales como n-butanol, isobutanol, alcohol bencílico; éter alcoholes tales como butoxietanol, 1-metoxi-2-propanol; hidrocarburos alifáticos tales como aguarrás; y opcionalmente una mezcla de dos o más disolventes y diluyentes.

Los disolventes preferidos son disolventes aromáticos, especialmente xileno y mezclas de hidrocarburos aromáticos.

10 La cantidad de disolvente es preferiblemente tan baja como sea posible pero preferiblemente es suficiente para disolver el al menos un polioxalato. El contenido de disolvente puede ser hasta 50% en peso de la composición, preferiblemente hasta 45% en peso de la composición, tal como hasta 40% en peso pero puede ser tan bajo como 15% en peso o menos, por ej. 10% en peso o menos. De nuevo, el experto apreciará que el contenido de disolvente variará dependiendo de los otros componentes presentes y del uso final de la composición de revestimiento.

15 Alternativamente, el revestimiento puede dispersarse en un no disolvente orgánico de los componentes formadores de la película en la composición de revestimiento o en una dispersión acuosa.

20 La composición de revestimiento antiincrustante de la invención puede aplicarse a la totalidad o a una parte de cualquier superficie de un objeto que esté sujeta a formación de incrustaciones. La superficie puede estar permanente o intermitentemente bajo el agua (por ej., a través del movimiento de las mareas, diferentes cargas del flete o hinchamiento). La superficie del objeto será típicamente el casco de un depósito o la superficie de un objeto marino fijo tal como una plataforma petrolífera o una boya. La aplicación de la composición de revestimiento puede conseguirse por cualquier medio conveniente, por ej., vía pintura (por ej., con una brocha o un rodillo) o pulverizando el revestimiento sobre el objeto. Típicamente, la superficie necesitará separarse del agua de mar para poder ser revestida. La aplicación del revestimiento puede conseguirse como se sabe convencionalmente en la técnica.

25 La invención se definirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

Determinación de la viscosidad de una disolución de polímero

La viscosidad de los polímeros se determinó según la norma ASTM D2196 usando un viscosímetro Brookfield DV-I con un husillo LV-2 ó LV-4 a 12 rpm. Los polímeros se atemperaron a 23,0°C ± 0,5°C antes de las medidas.

Determinación del contenido de sólidos de las disoluciones de polímeros

30 El contenido de sólidos en las disoluciones de polímeros determinó según la norma ISO 3251. Se extrajo una muestra de ensayo de 0,6 g ± 0,1 g y se secó 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 dado es el promedio de tres paralelos.

Determinación de la distribución de pesos moleculares promedio

35 Los polímeros se caracterizan por medidas de cromatografía de exclusión molecular (GPC). La distribución de pesos moleculares (MWD) se determinó usando un instrumento PL-GPC de Polymer Laboratories con dos columnas D-mixtas PLgel de 5 µm de Polymer Laboratories en serie, tetrahidrofurano (THF) como eluyente a temperatura ambiente y un caudal constante de 1 mL/min y con un detector de índice de refracción (RI). Las columnas se calibraron usando patrones de poliestireno Easivials PS-H de Polymer Laboratories. Los datos se procesaron usando el programa informático Cirrus de Polymer Labs.

40 Se prepararon muestras disolviendo una cantidad de disolución de polímero correspondiente a 25 mg de polímero seco en 5 mL de THF. Las muestras se mantuvieron durante un mínimo de 3 horas a temperatura ambiente antes del muestreo para las medidas de GPC.

45 El peso molecular promedio en peso (Mw), el peso molecular promedio en número (Mn) y el índice de polidispersidad (PDI), dado como Mw/Mn, se dan en las tablas.

Determinación de la temperatura de transición vítrea

- 5 La temperatura de transición vítrea (T_g) se obtiene por medidas de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Las medidas de DSC se realizaron en un equipo DSC Q200 de TA Instruments. Las muestras se prepararon transfiriendo una pequeña cantidad de disolución de polímero a una cápsula de aluminio y secando las muestras durante un mínimo de 10 h a 50°C y 1 h a 150°C. Las muestras de aproximadamente 10 mg de material polímero seco se midieron en cápsulas abiertas de aluminio y los barridos se registraron a una velocidad de calentamiento y de enfriamiento de 10°C/min con una cápsula vacía como referencia. El valor de inicio de la transición vítrea del segundo calentamiento se da como la T_g de los polímeros.

Ejemplo 1: Procedimiento general para la preparación de polioxalatos por transesterificación en estado fundido

- 10 100 g de materiales de partida que comprenden una mezcla de 1,0 eq. mol de oxalato de dietilo o una mezcla de oxalato de dietilo y un éster de un ácido carboxílico, 1,0 eq. mol de uno o más dioles y 0,02 eq. mol de catalizador se cargan en un matraz de vidrio de tres bocas de 500 mL equipado con un agitador magnético, un termómetro, un condensador y una entrada de nitrógeno. La mezcla se calienta lentamente bajo atmósfera de nitrógeno a 190°C en un baño de aceite de temperatura controlada mientras que el condensado se destila. La velocidad de calentamiento se controla para que la temperatura en la salida no exceda del punto de ebullición del condensado. La temperatura se mantiene a 190°C hasta que se recoge el 80-90% de la cantidad teórica de condensado. La entrada de nitrógeno se cierra y se aplica vacío. El vacío se disminuye gradualmente hasta 0,1 mbar. La temperatura se mantiene a 190°C durante 2-4 horas. La masa fundida de polímero se enfría a aproximadamente 100°C a vacío. El vacío se elimina y se añade disolvente. La disolución de polímero se enfría a temperatura ambiente.
- 15
- 20 Los polioxalatos PO-1 a PO-4 de la tabla 1 se preparan según este procedimiento.

Tabla 1. Ingredientes y propiedades de las disoluciones de polioxalatos PO-1 a PO-4

			PO-1	PO-2	PO-3	PO-4
Carga del reactor (g)	Ésteres de ácido dicarboxílico	Oxalato de dietilo	54,06	50,13	50,09	30,14
		Isoftalato de dimetilo	-	-	-	21,56
	Dioles	1,4-Ciclohexanodimetanol	26,67	21,27	14,83	22,88
		Neopentilglicol	19,26	-	-	-
		2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol	-	28,59	35,08	-
		2-Butil-2-etil-1,3-propanodiol	-	-	-	25,42
	1,6-Hexanodiol	-	-	-	-	
Catalizador	Óxido de dibutilestaño	0,0376	0,0349	0,0348	0,0322	
Diluyente (g)	Disolvente	Xileno	43,94	45,59	45,61	49,25
Propiedades de las disoluciones de polímeros	NMV teórico (% en peso)		60	60	60	60
	NMV real (% en peso)		59,4	58,1	57,2	59,5
	Viscosidad (cP)		7.050	2.200	1.250	2.750
	Mw (x 1000)		24,1	23,4	18,6	12,8
	Mn (x 1000)		8,3	5,6	4,7	5,0
	PDI		2,9	4,2	4,0	2,6
	T _g (°C)		15	15	12	14

Ejemplo 2: Procedimiento general para la preparación de polioxalatos por transesterificación en estado fundido

- 25 250 g de materiales de partida que comprenden una mezcla de 1,0 eq. mol de oxalato de dietilo o una mezcla de oxalato de dietilo y un éster de un ácido carboxílico, 1,05 eq. mol de uno o más dioles y 0,02 eq. mol de catalizador se cargan en un depósito reactor de 250 mL de temperatura controlada equipado con un agitador mecánico, un termómetro, un condensador y una entrada de nitrógeno. La mezcla se calienta lentamente bajo atmósfera de nitrógeno a 190°C mientras que el condensado se destila. La velocidad de calentamiento se controla para que la

temperatura en la salida no exceda del punto de ebullición del condensado. La reacción de prepolimerización se realiza hasta que se recoge el 80-90% de la cantidad teórica de condensado. La entrada de nitrógeno se cierra y se aplica vacío. El vacío se disminuye gradualmente hasta 100 mbar. La temperatura y el vacío se mantienen durante 3 horas. La masa fundida de polímero se enfría a aproximadamente 100°C a vacío. El vacío se elimina y se añade disolvente. La disolución de polímero se enfría a temperatura ambiente.

5

Los polioxalatos PO-5 a PO-19 de la tabla 2 se preparan según este procedimiento.

Tabla 2. Ingredientes y propiedades de las disoluciones de polioxalatos PO-5 a PO-19

		PO-5	PO-6	PO-7	PO-8	PO-9	PO-10	PO-11	PO-12	PO-13	
Carga del reactor (g)	Ésteres de ácido dicarboxílico	Oxalato de dietilo	112,19	118,83	119,25	124,20	119,67	117,23	135,05	131,46	
		Isftalato de dimetilo	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Dioles	1,4-Ciclohexanodimetanol	63,46	-	61,93	-	-	37,29	-	-	-
		Neopentilglicol	-	-	-	32,61	-	31,42	21,99	50,66	-
		2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol	64,35	62,58	-	-	-	-	-	35,56	-
		2-Butil-2-etil-1,3-propanediol	-	68,58	68,82	93,19	133,95	-	67,66	-	131,46
		Hidroxipivalato de hidroxipivalilo	-	-	-	-	-	61,62	43,12	-	-
		1,6-Hexanodiol	-	-	-	-	-	-	-	28,74	-
		1,4-Butanodiol	-	-	-	-	-	-	-	-	42,67
		Óxido de dibutilestaño	0,0872	0,0848	0,0851	0,0886	-	-	-	0,0964	-
Butóxido de titanio (IV)	-	-	-	-	0,1144	0,1179	0,1456	-	0,1296		
Diluyente (g)	Xileno	74,13	75,03	74,92	73,58	75,79	74,81	75,47	70,65	71,62	
Propiedades de las disoluciones de polímeros	NMV teórico (% en peso)	70	70	70	70	70	70	70	70	70	
	NMV real (% en peso)	65,7	65,5	67,8	67,1	66,4	67,6	67,1	64,8	66,4	
	Viscosidad (cP)	470	125	1067	285	235	495	200	250	310	
	Mw (x 1000)	4,7	3,5	6,4	3,9	3,8	4,1	3,6	4,4	5,8	
	Mn (x 1000)	2,2	1,6	2,7	1,8	1,8	2,2	1,8	1,9	2,5	
	PDI	2,2	2,1	2,4	2,1	2,2	1,9	2,0	2,3	2,3	
	Tg (°C)	9	-9	2	-9	-13	-1	-9	-15	-20	

Tabla 2. Ingredientes y propiedades de las disoluciones de polioxalatos PO-5 a PO-19 (continuación)

		PO-14	PO-15	PO-16	PO-17	PO-18	PO-19
Carga del reactor (g)	Ésteres de ácido dicarboxílico	128,06	132,67	140,37	135,83	120,96	70,65
	Isotlatato de dimetilo	-	-	-	-	-	54,76
	1,4-Ciclohexanodimetanol	-	-	-	-	-	40,67
	Neopentilglicol	-	29,86	31,59	-	-	-
	2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol	67,44	-	-	-	-	-
	2-Butil-2-etil-1,3-propanediol	-	53,60	-	-	62,83	83,93
	Hidroxi-pivalato de hidroxipivaloilo	-	-	-	-	-	-
	1,6-Hexanodiol	54,50	33,88	-	-	46,33	-
	1,4-Butanodiol	-	-	27,34	44,09	-	-
	2-Etil-1,3-hexanodiol	-	-	50,70	70,08	-	-
	Bisfenol A	-	-	-	-	7,96	-
	Óxido de dibutilestaño	0,0914	-	0,0976	0,0969	-	0,0798
	Butóxido de titanio (IV)	-	0,1274	-	-	-	-
2-Etilhexanoato de estaño (II)	-	-	-	-	0,1377	-	
Diluyente (g)	Xileno	72,54	71,29	69,21	70,44	67,01	80,31
		70	70	70	70	70	70
Propiedades de las disoluciones de polímeros	NMV teórico (% en peso)						
	NMV real (% en peso)	64,8	68,1	65,4	64,4	69,3	65,9
	Viscosidad (cP)	200	350	240	173	338	490
	Mw (x 1000)	4,6	5,5	4,2	3,7	5,7	3,5
	Mn (x 1000)	2,0	2,4	2,0	1,8	2,5	2,0
	PDI	2,3	2,3	2,2	2,0	2,2	1,8
	Tg (°C)	-30	-22	-17	-25	-27	9

Ejemplo 3: Procedimiento general para la preparación de polioxalatos por esterificación en estado fundido

- 54,0 g de ácido oxálico, 45,5 g de 1,4-ciclohexanodimetanol, 50,5 g de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 0,498 g de 2-etilhexanoato de estaño (II) y 5,0 g de xileno se cargaron en un depósito reactor de 250 mL de temperatura controlada equipado con un agitador mecánico, un termómetro, un condensador, una trampa de agua y una entrada de nitrógeno. La mezcla se calienta lentamente bajo atmósfera de nitrógeno hasta reflujo. La temperatura se ajustó continuamente para mantener el reflujo hasta que la temperatura en el depósito reactor alcanzó 210°C. La temperatura se mantuvo a 210°C durante 3,5 horas. En la trampa de agua se recogió aproximadamente el 90% de la cantidad teórica de agua. La masa fundida de polímero se enfrió a aproximadamente 100°C y se añadieron 85,9 g de xileno. La disolución de polímero se enfrió a temperatura ambiente.
- 10 El polioxalato obtenido tuvo un Mw de 2.800, PDI de 1,9.

Ejemplo 4: Procedimiento general para la preparación de una composición de revestimiento antiincrustante

- Los ingredientes se mezclan y muelen hasta una finura de < 30 µm usando un dispersador de alta velocidad. Cualquier ingrediente sensible a las fuerzas de alta cizalla y a la temperatura del proceso de molienda se añade en la bajada. Las composiciones de las composiciones de revestimiento preparadas se presentan en la tabla 3 y en la tabla 4. Cualquier agente de curado y acelerador de curado se mezcla con la composición de revestimiento justo antes del uso.

Determinación de la viscosidad de la composición de revestimiento antiincrustante

- La viscosidad a alta cizalla de la composición de revestimiento antiincrustante se determina según la norma ASTM D4287 usando un viscosímetro de cono-plato.
- 20 Determinación del contenido de compuestos orgánicos volátiles (VOC) de la composición de revestimiento antiincrustante

El contenido compuestos orgánicos volátiles (VOC) de la composición de revestimiento antiincrustante se calcula según la norma ASTM D5201.

Determinación de las velocidades de limpieza de películas de revestimiento antiincrustantes en agua de mar

- 25 La velocidad de limpieza se determina midiendo la reducción del espesor de película de una película de revestimiento en el tiempo. Para este ensayo se usa un disco de PVC. Las composiciones de revestimiento se aplican como tiras radiales sobre el disco usando un aplicador de películas. El espesor de las películas de revestimiento secas se mide por medio de un medidor de espesor de películas electrónico adecuado. Los discos de PVC se montan sobre un eje y se hacen girar en un recipiente por el cual se hace fluir agua de mar. El agua de mar natural se ha filtrado y se usa una temperatura ajustada a 25°C ± 2°C. Los discos de PVC se extraen a intervalos regulares para medir el espesor de la película. Los discos de enjuagan y se deja que sequen durante toda la noche a temperatura ambiente antes de medir el espesor de la película.
- 30

ES 2 436 528 T3

Tabla 3. Ingredientes en partes en peso de las composiciones de revestimiento C-1 a C-3 secadas físicamente

		C-1	C-2	C-3
Agente ligante	Disolución de polioxalato	PO-1	PO-3	PO-4
		30,68	31,85	30,63
Biocidas	Óxido cuproso	36,72	36,71	36,72
	Cobre piritona	1,35	1,35	1,35
Pigmentos	Óxido de hierro rojo	1,21	1,21	1,21
	Dióxido de titanio	1,18	1,18	1,18
Agentes de extensión	Óxido de zinc sello rojo	0,97	0,97	0,97
	Sulfato de bario	9,57	9,57	9,57
	Nefelina sienita	2,95	2,95	2,95
Agente deshidratante	Sulfato de calcio	1,36	1,36	1,36
Agentes tixotrópicos	Disparlon A603-20X ⁽¹⁾	1,92	1,92	1,92
	Disparlon 4401-25X ⁽²⁾	0,88	0,88	0,88
Disolventes	Xileno	5,46	4,30	5,51
	Solvesso 100	5,75	5,75	5,75
Propiedades del revestimiento	Viscosidad (cP)	620	200	260
	VOC calculado (g/L)	450	450	450
	Velocidad de limpieza (µm/mes)	5,1	2,3	2,1

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

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

Tabla 4. Ingredientes en partes en peso de las composiciones de revestimiento curables de dos componentes C-4 a C-9

		C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9
Agente ligante	Disolución de polioxalato	PO-5	PO-6	PO-7	PO-8	PO-9	PO-11
		27,57	26,43	27,67	26,38	26,39	26,40
Biocidas	Óxido cuproso	39,63	39,62	39,77	39,75	39,63	39,74
	Cobre piritona	1,59	1,60	1,61	1,61	1,59	1,61
Pigmentos	Óxido de hierro rojo	1,96	1,97	1,98	1,98	1,96	1,98
	Dióxido de titanio	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Agentes de extensión	Sulfato de bario	7,44	7,44	7,46	7,46	7,44	7,46
	Carbonato de magnesio	5,18	5,18	5,20	5,19	5,17	5,19
	Nefelina sienita	2,83	2,84	2,85	2,85	2,82	2,85
Agente deshidratante	Sulfato de calcio	1,20	1,21	1,21	1,21	1,20	1,21
Agentes tixotrópicos	Disparlon A603-20X ⁽¹⁾	2,09	2,08	2,08	2,08	2,09	2,08
	Disparlon 4401-25X ⁽²⁾	0,52	0,53	0,53	0,53	0,52	0,53
Disolventes	Xileno	4,64	4,65	5,02	4,96	5,02	4,95
Agente de curado (comp. B)	Desmodur N 75 BA ⁽³⁾	4,37	5,47	3,61	5,01	5,17	5,01
	Dibutilestaño dilaurato	250 ppm	250 ppm	250 ppm	250 ppm	350 ppm	350 ppm
	VOC calculado (g/L)	335	335	335	335	335	335
	Velocidad de limpieza (µm/mes)	3,7	3,6	3,0	4,4	2,8	5,2

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

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

5 (3) Desmodur N 75 BA es una resina tipo poliisocianato alifático basada en hexametildiisocianato (HDI), 75% en acetato de butilo; producida por Bayer Material Science AG.

10 La velocidad de limpieza de la pintura de referencia fue 2,3 µm/mes cuando se ensayó en paralelo con los revestimientos de la tabla 3 y la tabla 4. La pintura de referencia es SeaQuantum Classic luz roja de Jotun AS, la cual es un revestimiento antiincrustante autolimpiante basado, como agente ligante, en un polímero de organosililo que se hidroliza.

5 Los datos muestran que un sistema antiincrustante que comprende un agente ligante tipo polioxalato es autolimpiante. La autolimpieza permite una lixiviación controlada del biocida que mantendría una superficie exenta de organismos marinos. Los presentes resultados muestran que el agente ligante tipo polioxalato de esta invención limpia más rápido que una composición antiincrustante que contiene un agente ligante comercial de referencia tipo copolímero éster de sililo.

Un sistema de limpieza más rápido puede utilizarse ventajosamente en instalaciones o depósitos estacionarios que se mueven lentamente (por ej., menos que 10 nudos) y/o que operan en agua fría (por ej., menos que 10°C) ya que la velocidad de hidrólisis es dependiente de la temperatura.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de revestimiento antiincrustante, que comprende al menos un polioxalato y al menos un agente biológicamente activo que previene la deposición de organismos marinos sobre una superficie, y/o fomenta el desalojo de organismos marinos de una superficie.
2. Una composición de revestimiento antiincrustante según la reivindicación 1, caracterizada porque el polioxalato comprende productos de una reacción de policondensación de ácido oxálico o uno de sus derivados con al menos un diol, preferiblemente un diol saturado y alifático.
- 10 3. Una composición de revestimiento antiincrustante según la reivindicación 2, caracterizada porque la relación molar en la reacción de policondensación entre el ácido oxálico o uno de sus derivados y el diol es menos que 2,0 y más que 0,5, más preferiblemente no superior a 1,0.
4. Una composición de revestimiento antiincrustante según cualquiera de las reivindicaciones 2-3, caracterizada porque el ácido oxálico o uno de sus derivados es un oxalato de dialquilo, más preferiblemente oxalato de dimetilo u oxalato de dietilo.
- 15 5. Una composición de revestimiento antiincrustante según cualquiera de las reivindicaciones 2-4, caracterizada porque los dioles aromáticos comprenden 50% en moles o menos de la cantidad total de dioles usada en la reacción de policondensación, más preferido no superior a 30% en moles, lo más preferido no superior a 10% en moles; o los dioles alifáticos insaturados comprenden 10% en moles o menos de la cantidad total de dioles usada en la reacción de policondensación.
- 20 6. Una composición de revestimiento antiincrustante según cualquiera de las reivindicaciones 2-5, caracterizada porque el polioxalato comprende unidades repetitivas derivadas de polioles con más que dos grupos hidroxilo, preferiblemente donde los polioles forman 10% en moles o menos de la cantidad total de dioles y polioles presente en la reacción de policondensación.
- 25 7. Una composición de revestimiento antiincrustante según cualquiera de las reivindicaciones 2-6, caracterizada porque el polioxalato comprende una o más unidades obtenidas mediante la reacción de policondensación de una diamina, un ácido carboxílico o derivados del mismo o un ácido carboxílico hidroxil funcional o derivados del mismo.
8. Una composición de revestimiento antiincrustante según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizada porque el polioxalato tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de 1000 a 40.000 y/o es amorfo.
- 30 9. Una composición de revestimiento antiincrustante según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, que comprende uno o más disolventes, por ej. xileno, y/o uno o más aditivos seleccionados de compuestos biológicamente activos, otros agentes ligantes, plastificantes, pigmentos, agentes de extensión, cargas, agentes deshidratantes, agentes de secado, agentes de curado, agentes tixotrópicos, agentes espesantes, agentes antideposición, agentes reforzantes, diluyentes y disolventes adicionales.
- 35 10. Una composición de revestimiento antiincrustante según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, caracterizada porque es una composición de revestimiento de secado físico o una composición de revestimiento de curado.
- 40 11. Una composición de revestimiento antiincrustante según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque el polioxalato tiene grupos terminales hidroxil funcionales, y porque la composición comprende un agente de curado seleccionado de isocianatos, isocianatos poliméricos y prepolímeros de isocianatos; o caracterizada porque el agente ligante tiene grupos terminales epoxi funcionales y el agente de curado se selecciona de aminas y poliaminas.
- 45 12. Una composición de revestimiento antiincrustante según cualquiera de las reivindicaciones 1-11, caracterizada por un contenido de sólidos de no menos que 50% en peso, y/o un contenido de compuestos orgánicos volátiles (VOC) inferior a 400 g/L.
13. Un kit, que comprende: (I) una composición de revestimiento antiincrustante que comprende al menos un polioxalato y al menos un agente biológicamente activo que previene la deposición de organismos marinos sobre una superficie y/o fomenta el desalojo de organismos marinos de una superficie, y (II) al menos un agente de curado.

14. El uso de al menos un polioxalato como un agente ligante en una composición de revestimiento antiincrustante, donde dicha composición de revestimiento antiincrustante comprende un agente biológicamente activo que previene la deposición de organismos marinos sobre una superficie y/o fomenta el desalojo de organismos marinos de una superficie
- 5 15. Un objeto, revestido con un revestimiento antiincrustante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.