

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 699 004**

51 Int. Cl.:

**C08G 77/445** (2006.01)

**C08G 63/695** (2006.01)

**C09D 167/04** (2006.01)

**B05D 7/24** (2006.01)

**B63B 59/04** (2006.01)

**C09D 5/16** (2006.01)

**C09D 183/10** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.12.2014 PCT/EP2014/076095**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.06.2015 WO15082397**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2014 E 14805896 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.08.2018 EP 3077446**

54 Título: **Una composición de recubrimiento**

30 Prioridad:

**05.12.2013 EP 13195942**

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

**06.02.2019**

73 Titular/es:

**PPG COATINGS EUROPE B.V. (50.0%)**

**Oceanenweg 2**

**1047 BB Amsterdam, NL y**

**UNIVERSITÉ DE BRETAGNE SUD (50.0%)**

72 Inventor/es:

**AZEMAR, FABRICE;**

**LINOSSIER, ISABELLE;**

**REHEL, KARINE y**

**FAY, FABIENNE**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 699 004 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**

Una composición de recubrimiento.

5 La presente invención se refiere a un aglutinante (es decir un aglutinante formador de películas), particularmente al uso de un aglutinante en una composición de recubrimiento autopulimentable y/o antiincrustante adecuada para aplicaciones marinas. La presente invención se refiere también a una composición de recubrimiento autopulimentable y/o antiincrustante que comprende un aglutinante, composición que es adecuada para aplicaciones marinas.

10 Las composiciones de recubrimiento formuladas para impedir la adhesión de microorganismos, plantas y animales a superficies se conocen ampliamente en la técnica. Un área en la que tales recubrimientos son de particular interés es en aplicaciones marinas, en las que una superficie está expuesta a agua que contiene organismos que se adherirán a la superficie, incrustándose así en la superficie. Por ejemplo, si la superficie es el casco de un barco, el aumento en la resistencia friccional provocado por la adhesión de organismos, tales como percebes, a la superficie conduce a una reducción drástica en la eficiencia de combustible del barco.

15 Tradicionalmente, ha habido tres maneras en las que puede diseñarse una composición de recubrimiento para reducir y/o impedir la adhesión y la acumulación de agentes de incrustación sobre una superficie. En primer lugar, la composición de recubrimiento puede contener un agente biocida (tal como un agente biocida antiincrustante, también conocido como agente antiincrustante) que sirve para alterar fisiológicamente o destruir el organismo marino. Esto puede tener lugar o bien antes de, durante o bien después de la adhesión del organismo a la superficie, de modo que el organismo desaparezca de la superficie. Este modo de reducción/impedimento de la adhesión se denomina a menudo "antiincrustación" y tales recubrimientos se denominan a menudo recubrimientos antiincrustantes.

20 En segundo lugar, la composición de recubrimiento puede estar diseñada para degradarse lentamente a lo largo del tiempo, de modo que los organismos adheridos a la superficie desaparecerán gradualmente de la superficie con la degradación del recubrimiento. La degradación está provocada a menudo por una hidrólisis lenta del recubrimiento (habitualmente un aglutinante dentro del recubrimiento). Este modo de reducción/impedimento de la adhesión se denomina a menudo autopulimentación y tales recubrimientos se denominan a menudo recubrimientos autopulimentables o recubrimientos ablativos. Estos recubrimientos funcionan a menudo teniendo un aglutinante que se hidroliza en condiciones marinas, lo que da como resultado la degradación controlada del recubrimiento y provoca que los organismos marinos adheridos desaparezcan de la superficie recubierta.

25 Finalmente, se han desarrollado recubrimientos que tienen una superficie muy lisa, resbaladiza, de baja fricción, sobre la que los organismos incrustantes tienen dificultad para adherirse. Cualquiera que se acople, a menudo lo hace solo débilmente y habitualmente puede retirarse fácilmente, especialmente en condiciones marinas con lavado con agua sobre la superficie recubierta. Tales recubrimientos se denominan a menudo recubrimientos de liberación de incrustaciones.

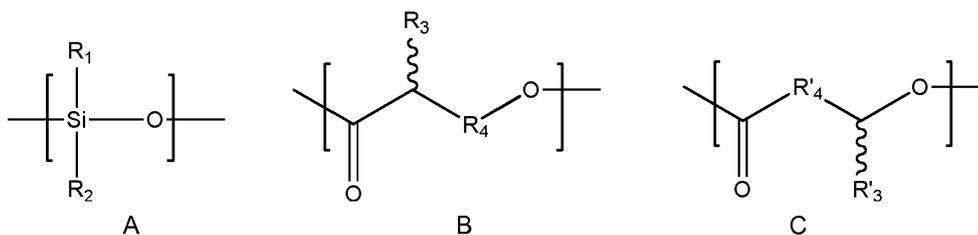
30 Con el fin de obtener una retirada eficaz y eficiente de organismos de superficies, es ahora una práctica común producir composiciones de recubrimiento que contengan tanto un agente biocida (tal como un agente biocida antiincrustante/agente antiincrustante) como que se degraden lentamente a lo largo del tiempo. Tales recubrimientos funcionales dobles se denominan a menudo recubrimientos autopulimentables antiincrustantes.

35 El documento WO 2013/000479 A1 da a conocer el uso de copolímeros en bloque de polisiloxano-policaprolactona en la fabricación de recubrimientos antiincrustantes marinos.

40 Un aspecto de los recubrimientos de autopulimentación y/o antiincrustantes que puede afectar enormemente a las tasas de pulimentación o propiedades antiincrustantes es el aglutinante.

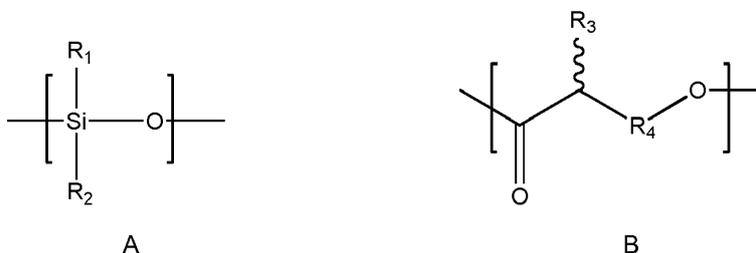
45 La presente invención proporciona un aglutinante para composiciones de recubrimiento de autopulimentación y/o antiincrustantes marinas.

50 Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de recubrimiento autopulimentable y/o antiincrustante que comprende uno o más biocidas y un aglutinante. El aglutinante comprende un copolímero que comprende (i) unidades de A y (ii) unidades de B y/o C:



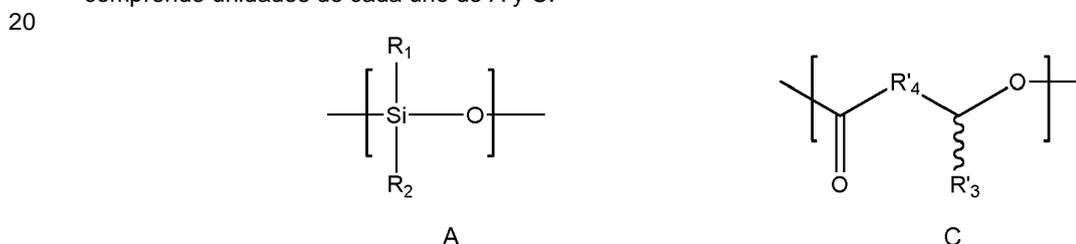
5 en las que  $R_1$  y  $R_2$  son cada uno independientemente H, un grupo alquilo  $C_1-C_6$  o fenilo,  $R_3$  es H, un grupo alquilo  $C_1-C_6$  o fenilo,  $R_4$  es opcional y, cuando está presente, es un grupo alquileo  $C_{1-3}$ ,  $R'_3$  es H, un grupo alquilo  $C_1-C_6$  o fenilo, y  $R'_4$  es opcional y, cuando está presente, es un grupo alquileo  $C_{1-3}$  y en el que el copolímero tiene una razón en peso de unidades de B con respecto a unidades de A de desde 67:33 hasta 94:6, preferiblemente de desde 80:20 hasta 92:8 o tiene una razón en peso de unidades de C con respecto a unidades de A de desde 67:33 hasta 94:6, preferiblemente de desde 80:20 hasta 92:8.

10 En una realización según un primer aspecto de la presente invención, el aglutinante comprende un copolímero que comprende unidades de cada uno de A y B:



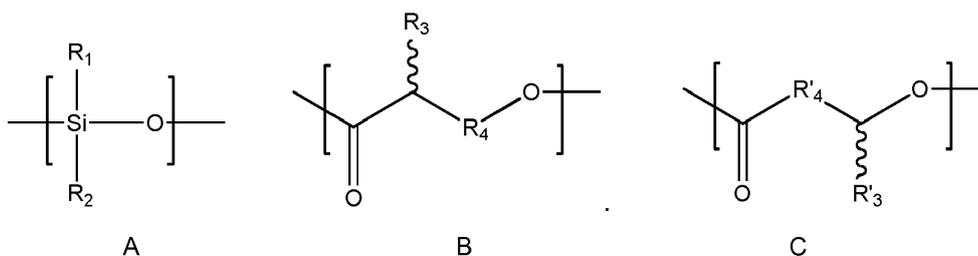
15 en las que  $R_1$  y  $R_2$  son cada uno independientemente H, un grupo alquilo  $C_1-C_6$  o fenilo,  $R_3$  es H, un grupo alquilo  $C_1-C_6$  o fenilo, y  $R_4$  es opcional y, cuando está presente, es un grupo alquileo  $C_{1-3}$ .

En una realización, según un primer aspecto de la presente invención, el aglutinante comprende un copolímero que comprende unidades de cada uno de A y C:



20 en las que  $R_1$  y  $R_2$  son cada uno independientemente H, un grupo alquilo  $C_1-C_6$  o fenilo,  $R'_3$  es H, un grupo alquilo  $C_1-C_6$  o fenilo, y  $R'_4$  es opcional y, cuando está presente, es un grupo alquileo  $C_{1-3}$ .

25 En una realización según un primer aspecto de la presente invención, el aglutinante comprende un copolímero que comprende unidades de cada uno de A, B y C:



30 en las que  $R_1$  y  $R_2$  son cada uno independientemente H, un grupo alquilo  $C_1-C_6$  o fenilo,  $R_3$  es H, un grupo alquilo  $C_1-C_6$  o fenilo,  $R_4$  es opcional y, cuando está presente, es un grupo alquileo  $C_{1-3}$ ,  $R'_3$  es H, un grupo alquilo  $C_1-C_6$  o fenilo, y  $R'_4$  es opcional y, cuando está presente, es un grupo alquileo  $C_{1-3}$ .

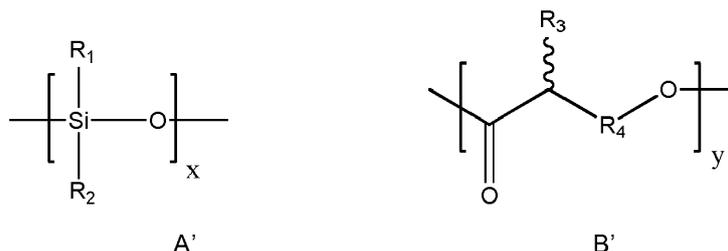
35 Las unidades A pueden considerarse unidades de siloxano.

Las unidades B y C pueden considerarse cada una como unidades de éster.

5 El copolímero puede comprender (i) unidades A individuales y (ii) unidades B y/o C individuales unidas para proporcionar un copolímero alternante, un copolímero periódico o un copolímero aleatorio. Por ejemplo, el copolímero puede comprender unidades A y B individuales unidas para proporcionar un copolímero alternante (es decir de la estructura  $[-A-B-A-B-]$ ), un copolímero periódico o un copolímero aleatorio.

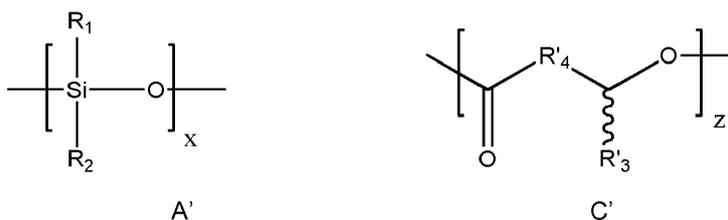
10 En una realización, el copolímero comprende (i) bloques de las unidades A y (ii) bloques de las unidades B y/o C para proporcionar un copolímero en bloque.

15 En una realización, el copolímero comprende bloques de las unidades A y/o bloques de las unidades B, por ejemplo bloques de las unidades A y bloques de las unidades B, para proporcionar un copolímero en bloque. Por ejemplo, en el copolímero en bloque los bloques de las unidades A y los bloques de las unidades B pueden ser dímeros, oligómeros o polímeros, por ejemplo dímeros, oligómeros o polímeros A' y B' representados tal como sigue:



20 en las que x e y son cada uno mayores de 1. Por ejemplo, x e y, que pueden ser iguales o diferentes, pueden ser cada uno mayores de 10. En una realización, x e y representan cada uno independientemente un número entero de desde 10 hasta 500.

25 En una realización, el copolímero comprende bloques de las unidades A y/o bloques de las unidades C, por ejemplo bloques de las unidades A y bloques de las unidades C, para proporcionar un copolímero en bloque. Por ejemplo, en el copolímero en bloque los bloques de las unidades A y los bloques de las unidades C pueden ser dímeros, oligómeros o polímeros, por ejemplo dímeros, oligómeros o polímeros A' y C' representados tal como sigue:



30 en los que x y z son cada uno mayor de 1. Por ejemplo, x y z, que pueden ser iguales o diferentes, pueden ser cada uno mayores de 10. En una realización, x y z representan cada uno independientemente un número entero de desde 10 hasta 500.

Los bloques A' pueden considerarse unidades de poli(siloxano).

35 Los bloques B' y los bloques C' pueden considerarse unidades de poliéster.

El copolímero puede comprender cualquier combinación adecuada de unidades A, unidades B, unidades C, bloques A', bloques B' y bloques C'.

40 En una realización, el copolímero puede comprender cualquier combinación adecuada de unidades A, unidades B, bloques A' y bloques B'.

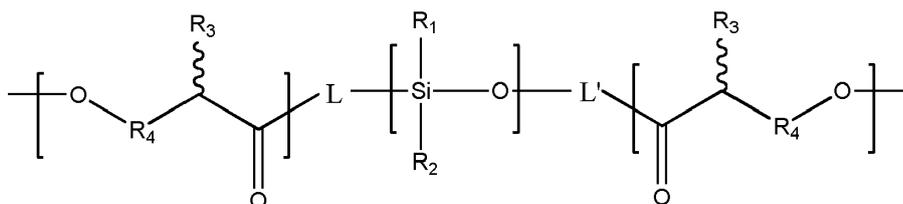
45 Las referencias en el presente documento a aglutinante(s) y/o copolímero(s) que comprende(n) (i) unidades de A y (ii) unidades de B y/o C incluyen naturalmente aquellos en los que las unidades A y B y/o C pueden estar incluidas como bloques de A y B y/o C (es decir bloques A' y/o B' y/o C'). Las referencias en el presente documento a aglutinante(s) y/o copolímero(s) que comprende(n) unidades de A y B incluyen naturalmente aquellos en los que las unidades A y/o B pueden estar incluidas como bloques de A y/o B (es decir bloques A' y/o B'). En otras palabras, los copolímeros que comprenden unidades A y B pueden comprender estas unidades como bloques de A (es decir A') y/o como bloques de unidades B (es decir B').

50

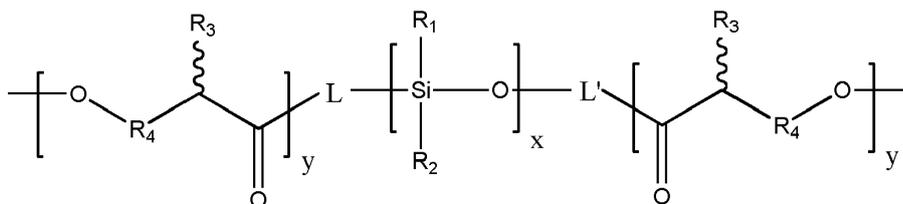
En una realización, el copolímero es un copolímero tribloque, por ejemplo un copolímero tribloque que comprende un bloque central A' con bloques B' a cada lado.

5 Las unidades A y B y/o C (y los bloques A' y B' y/o C') pueden conectarse entre sí usando cualquier proceso químico adecuado, que conozcan los expertos en la técnica, para formar el copolímero deseado.

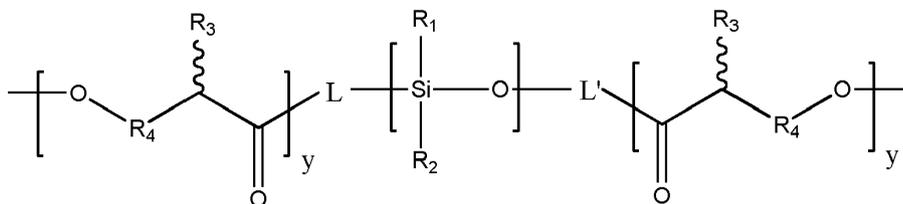
En una realización, las unidades A y B (y los bloques A' y B') pueden conectarse entre sí usando cualquier proceso químico adecuado, que conozcan los expertos en la técnica, para formar el copolímero deseado. Las unidades A y B (y los bloques A' y B') pueden unirse directamente entre sí para formar el copolímero deseado. Las unidades A y B (y los bloques A' y B') pueden acoplarse entre sí por medio de cualquier grupo de unión químico adecuado. Por tanto, el copolímero puede tener la siguiente estructura, por ejemplo en la que unidades A y B individuales está unidas:



15 o el copolímero puede tener la siguiente estructura, por ejemplo en la que el copolímero es un copolímero en bloque:



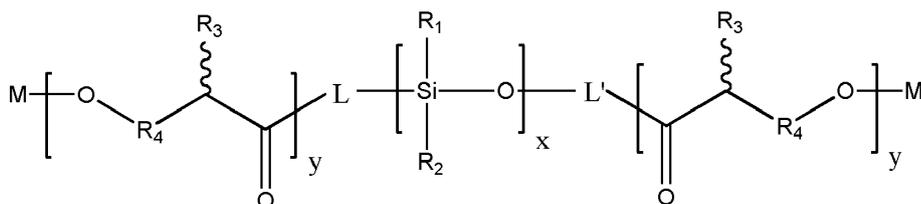
20 o el copolímero puede tener la siguiente estructura, por ejemplo en la que las unidades A están copolimerizadas con bloques B':



25 en la que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, x e y son tal como se definen en el presente documento y en la que L y L' representan cada uno independientemente un enlace directo o un grupo de unión. Cada aparición del número entero y puede ser igual o diferente.

30 Por ejemplo, cuando L y/o L' es un grupo de unión, L y/o L' pueden representar cada uno independientemente un grupo -O-(CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sub>n</sub>- u -O-(CR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>)<sub>m</sub>-Si(R<sub>9</sub>R<sub>10</sub>)- en el que R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son cada uno independientemente H o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, n es de 1 a 5, R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> son cada uno independientemente H o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, m es de 1 a 5 y R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> son cada uno independientemente un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> grupo alquilo. Los grupos de unión L y L' pueden ser iguales o diferentes. Por ejemplo, un grupo de unión adecuado L y/o L' puede ser -OCH<sub>2</sub>-. Otro grupo de unión adecuado puede ser -O-CH<sub>2</sub>-Si(R<sub>9</sub>R<sub>10</sub>)- en el que R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> son cada uno independientemente H o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, tal como -O-CH<sub>2</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-. Por tanto, el copolímero puede comprender normalmente grupos de unión L y L' además de las unidades A y B y/o C (incluyendo bloques A' y B' y/o C'). En una realización, el copolímero comprende grupos de unión L y L' además de las unidades A y B (incluyendo bloques A' y B').

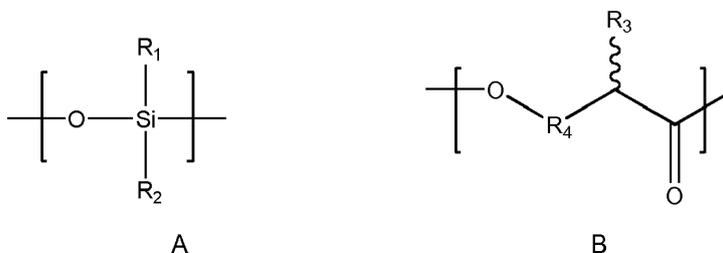
40 Los copolímeros pueden terminarse mediante cualquier grupo terminal adecuado, como apreciarán los expertos en la técnica. La naturaleza de los grupos terminales depende del método mediante el que se forma el copolímero y los reactivos usados. Por tanto, el copolímero puede tener la siguiente estructura, por ejemplo en la que es un copolímero tribloque:



5 en la que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $L$  y  $L'$  son tal como se definen en el presente documento y en la que  $M$  y  $M'$  representan cada uno independientemente un grupo terminal adecuado. Como se comentó anteriormente, cada aparición del número entero y puede ser igual o diferente.

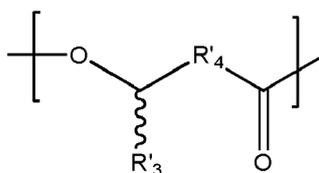
10 Los grupos terminales  $M$  y  $M'$  pueden ser iguales o diferentes. Por ejemplo, un grupo terminal adecuado  $M$  y/o  $M'$  es  $H$ . Por tanto, el copolímero puede comprender normalmente grupos terminales  $M$  y  $M'$  además de las unidades  $A$  y  $B$  y/o  $C$  (incluyendo bloques  $A'$  y  $B'$  y/o  $C'$ ), tal como las unidades  $A$  y  $B$  (incluyendo bloques  $A'$  y  $B'$ ) y los grupos de unión  $L$  y  $L'$ .

15 Las unidades  $A$  y  $B$  (y de manera similar los bloques  $A'$  y  $B'$ ), los grupos de unión  $L$  y  $L'$  descritos en el presente documento y los grupos terminales  $M$  y  $M'$  descritos en el presente documento se representan anteriormente con los grupos químicos mostrados en un sentido, pero naturalmente estar transpuestos en los copolímeros, por ejemplo de modo que las unidades  $A$  y  $B$  (y de manera similar los bloques  $A'$  y  $B'$ ) también pueden representarse como:



20 en las que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  son tal como se definen en el presente documento.

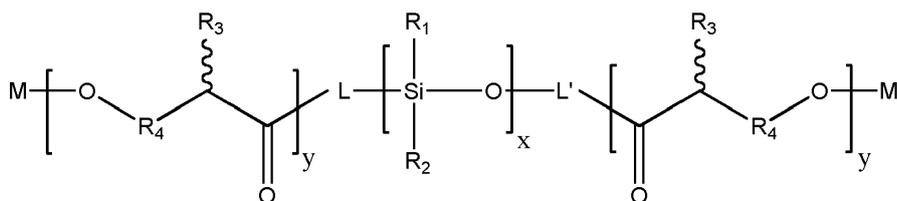
De manera similar, las unidades  $C$  también pueden representarse como:



25 en la que  $R'_3$  y  $R'_4$  son tal como se definen en el presente documento.

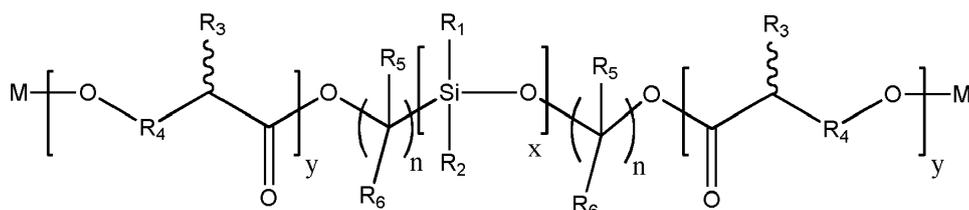
De manera similar, el grupo de unión  $L$  puede representarse como  $-(CR_5R_6)_n-O-$  en el que  $R_5$ ,  $R_6$  y  $n$  son tal como se definen en el presente documento o como  $-Si(R_9R_{10})-(CR_7R_8)_m-O-$  en el que  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$ ,  $n$  y  $m$  son tal como se definen en el presente documento.

30 Un aglutinante que es un copolímero tribloque, puede tener la siguiente estructura:



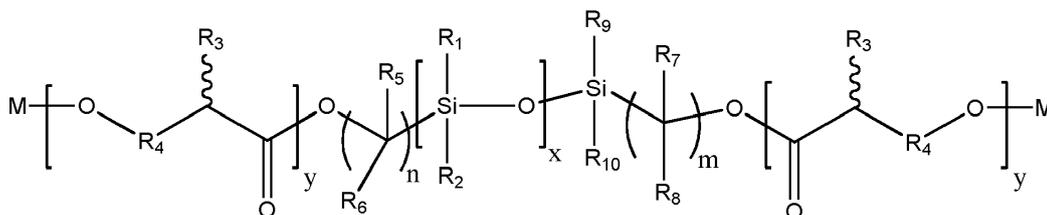
35 en la que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $x$  e  $y$  son tal como se definen en el presente documento y en la que  $L$  representa un enlace directo o un grupo de unión tal como se define en el presente documento. Como se comentó anteriormente, cada aparición del número entero y puede ser igual o diferente.

40 Por ejemplo, cuando  $L$  es  $-O-(CR_5R_6)_n$ , el copolímero tribloque puede tener la estructura:



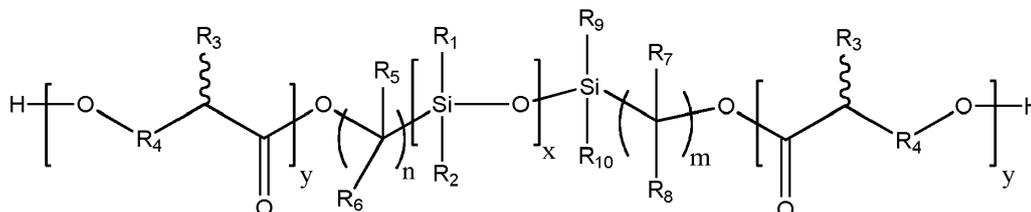
5 en la que  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, M, M', x, y$  y  $n$  son tal como se definen en el presente documento. Como se comentó anteriormente, cada aparición del número entero y puede ser igual o diferente.

Por ejemplo, cuando  $L$  es  $-O-(CR_5R_6)_n$  y  $L'$  es  $-O-(CR_7R_8)_m-Si(R_9R_{10})-$ , el copolímero tribloque puede tener la estructura:



10 en la que  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, M, M', x, y, n$  y  $m$  son tal como se definen en el presente documento. Como se comentó anteriormente, cada aparición del número entero y puede ser igual o diferente.

15 Por ejemplo, cuando  $L$  es  $-O-(CR_5R_6)_n$ ,  $L'$  es  $-O-(CR_7R_8)_m-Si(R_9R_{10})-$ ,  $M$  es  $H$  y  $M'$  es  $H$ , el copolímero tribloque puede tener la estructura:



20 en la que  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, n, m, x$  e  $y$  son tal como se definen en el presente documento. Como se comentó anteriormente, cada aparición del número entero y puede ser igual o diferente.

25 En una realización, en las unidades  $A$  y los bloques  $A'$ , los grupos  $R_1$  y  $R_2$  son cada uno independientemente metilo o fenilo. En una realización,  $R_1$  y  $R_2$  representan ambos metilo. Cuando  $R_1$  y  $R_2$  representan ambos metilo, la unidad  $A$  es un grupo dimetilsiloxano (es decir  $-[Si(CH_3)_2-O]-$ ) y el bloque  $A'$  es un grupo polidimetilsiloxano (es decir  $-[Si(CH_3)_2-O]_x-$ , en el que  $x$  es tal como se define en el presente documento).

En una realización, en las unidades  $B$  y los bloques  $B'$ , el grupo  $R_3$  representa  $H$  o un grupo alquilo  $C_{1-6}$ , por ejemplo  $H$  o un grupo alquilo  $C_{1-3}$ , tal como  $H$  o metilo.

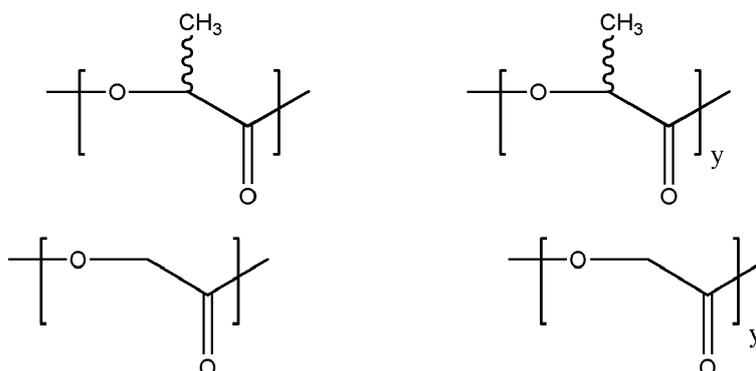
30 En una realización, el grupo  $R_3$  representa metilo.

En una realización, en las unidades  $B$  y los bloques  $B'$ , el grupo  $R_4$  representa alquileno  $C_{1-3}$ .

35 En una realización, en las unidades  $B$  y los bloques  $B'$ , el grupo  $R_4$  no está presente. Como apreciará el experto en la técnica, cuando el grupo  $R_4$  no está presente,  $R_4$  representa un enlace directo.

En una realización, en las unidades  $B$  y los bloques  $B'$ , el grupo  $R_3$  representa  $H$  o un grupo alquilo  $C_{1-6}$ , por ejemplo  $H$  o un grupo alquilo  $C_{1-3}$ , tal como  $H$  o metilo, y el grupo  $R_4$  no está presente. Por tanto, en una realización, las unidades  $B$  y los bloques  $B'$  pueden representarse como uno o más de:

40



5 en los que y es tal como se define en el presente documento. Estos grupos B y B' pueden derivarse de ácidos hidroxicarboxílicos y poli(ácidos hidroxicarboxílicos), tal como poli(ácido glicólico), poli(ácido láctico), poli(ácido (l)láctico), poli(ácido (d)láctico) y poli(ácido (d, l)láctico), y combinaciones de los mismos.

10 Cuando el grupo R<sub>3</sub> representa metilo y el grupo R<sub>4</sub> no está presente, entonces la unidad B es un residuo de ácido láctico y el bloque B' es poli(lactida). El residuo de ácido láctico puede ser un residuo de ácido L-láctico y/o un residuo de ácido D-láctico y la poli(lactida) puede ser poli(L-lactida) y/o poli(D-lactida). En una realización, la razón molar del residuo de ácido L-láctico y el residuo de ácido D-láctico está en el intervalo de desde 1 hasta 5. Cuando el bloque B' representa poli(lactida), en una realización, es poli(D,L-lactida).

15 Cuando el grupo R<sub>3</sub> representa H y el grupo R<sub>4</sub> no está presente, entonces la unidad B es un residuo de ácido glicólico y el bloque B' es poli(glicolida).

20 En una realización, en las unidades C y los bloques C', el grupo R'<sub>3</sub> representa H o un grupo alquilo C<sub>1-6</sub>, por ejemplo H o un grupo alquilo C<sub>1-3</sub>, tal como H o metilo.

En una realización, el grupo R'<sub>3</sub> representa metilo.

En una realización, en las unidades C y los bloques C', el grupo R'<sub>4</sub> representa un grupo alquileo C<sub>1-3</sub>.

25 En una realización, en las unidades C y los bloques C', el grupo R'<sub>4</sub> no está presente.

El copolímero tiene una razón en peso de unidades de B con respecto a unidades de A de desde 67:33 hasta 94:6, tal como desde 80:20 hasta 92:8, o tiene una razón en peso de unidades de C con respecto a unidades de A de desde 67:33 hasta 94:6, tal como desde 80:20 hasta 92:8.

30 El copolímero puede tener un Mw en el intervalo de 2000 a 100000 Dalton, por ejemplo de 5000 a 40000 Dalton.

35 El peso molecular promedio en número puede medirse mediante cualquier método adecuado. Un experto en la técnica conocerá ampliamente técnicas para medir el peso molecular promedio en número. De manera adecuada, el Mn puede determinarse mediante cromatografía de permeación en gel usando un patrón de poliestireno según la norma ASTM D6579-11 ("Standard Practice for Molecular Weight Averages and Molecular Weight Distribution of Hydrocarbon, Rosin and Terpene Resins by Size Exclusion Chromatography". Detector UV; 254 nm, disolvente: THF no estabilizado, marcador de tiempo de retención: tolueno, concentración de la muestra: 2 mg/ml).

40 Un experto en la técnica conocerá ampliamente técnicas para medir el peso molecular promedio en peso. De manera adecuada, el Mw puede determinarse mediante cromatografía de permeación en gel usando un patrón de poliestireno.

45 En una realización, el aglutinante se usa en una cantidad tal, que la proporción del mismo en los contenidos en sólidos de la composición de recubrimiento es de desde el 5 hasta el 35% en peso, de un aglutinante compuesto de por ejemplo desde el 35 hasta el 5% en peso de unidades A (tal como desde el 15 hasta el 5% en peso de unidades A) y desde el 65 hasta el 95% en peso de unidades B (tal como desde el 85 hasta el 95% en peso de unidades B).

50 Los presentes inventores han encontrado sorprendentemente que el aglutinante comentado en el presente documento es muy flexible. Esto es inesperado, porque se conoce que polímeros tales como poli(ácido láctico) son rígidos y tienen usos limitados. Las composiciones de recubrimiento que comprenden aglutinantes según el primer aspecto de la presente invención son también flexibles y pueden dar como resultado poco o ningún agrietamiento del recubrimiento cuando se aplica a sustratos, proporcionando de ese modo recubrimientos de larga duración y efectivos. El uso de unidades del tipo B y/o C (y bloques B' y/o C') en los aglutinantes de las composiciones de

recubrimiento de la presente invención también puede ser ventajoso porque las unidades/aglutinantes son normalmente biodegradables y por tanto buenos para el medio ambiente.

5 A menos que se establezca lo contrario, el término “aglutinante” tal como se usa en el presente documento significa una sustancia (por ejemplo un copolímero) que formará una película sobre un sustrato. En otras palabras, el aglutinante puede ser un copolímero formador de películas que puede usarse como componente formador de películas, por ejemplo en una composición de recubrimiento (tal como una pintura antiincrustación).

10 A menos que se establezca lo contrario, el término “alquilo” tal como se usa en el presente documento incluye grupos alquilo tanto de cadena lineal como de cadena ramificada, tales como propilo, isopropilo y terc-butilo. Sin embargo, referencias a grupos alquilo individuales tal como “propilo” son específicas solo para la versión de cadena lineal y referencias a grupos alquilo de cadena ramificada individuales tal como “isopropilo” son específicas solo para la versión de cadena ramificada. Un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> tiene desde uno hasta seis átomos de carbono incluyendo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, terc-butilo, n-pentilo, n-hexilo y similares. Por consiguiente, se entenderá que las referencias a un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> significan un radical alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de uno a tres átomos de carbono.

20 El término “alquileo”, tal como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo alquilo radical bivalente tal como se definió anteriormente. Por ejemplo, un grupo alquilo tal como metilo que se representaría como -CH<sub>3</sub>, pasa a ser metileno, -CH<sub>2</sub>-, cuando se representa como alquileo. Por consiguiente deben entenderse otros grupos alquileo.

25 El aglutinante puede comprender un copolímero que consiste esencialmente en unidades de cada uno de A y B (en el que la referencia a unidades A y B incluye bloques A' y B').

El aglutinante puede comprender un copolímero que consiste esencialmente en unidades de cada uno de A y B (en el que la referencia a unidades A y B incluye bloques A' y B') y de grupos de unión L y/o L'.

30 El aglutinante puede comprender un copolímero que consiste esencialmente en unidades de cada uno de A y B (en el que la referencia a unidades A y B incluye bloques A' y B'), de grupos de unión L y/o L' y de grupos terminales M y/o M'.

35 El aglutinante puede comprender un copolímero que consiste esencialmente en unidades de cada uno de A y B (en el que la referencia a unidades A y B incluye bloques A' y B') y de grupos terminales M y/o M'.

El aglutinante puede comprender un copolímero que consiste esencialmente en unidades de cada uno de A y C (en el que la referencia a unidades A y C incluye bloques A' y C').

40 El aglutinante puede comprender un copolímero que consiste esencialmente en unidades de cada uno de A y C (en el que la referencia a unidades A y C incluye bloques A' y C') y de grupos de unión L y/o L'.

45 El aglutinante puede comprender un copolímero que consiste esencialmente en unidades de cada uno de A y C (en el que la referencia a unidades A y C incluye bloques A' y C'), de grupos de unión L y/o L' y de grupos terminales M y/o M'.

El aglutinante puede comprender un copolímero que consiste esencialmente en unidades de cada uno de A y C (en el que la referencia a unidades A y C incluye bloques A' y C') y de grupos terminales M y/o M'.

50 El aglutinante puede comprender un copolímero que consiste esencialmente en unidades de cada uno de A y B y/o C (en el que la referencia a unidades A, B y C incluye bloques A', B' y C').

El aglutinante puede comprender un copolímero que consiste esencialmente en unidades de cada uno de A y B y/o C (en el que la referencia a unidades A, B y C incluye bloques A', B' y C') y de grupos de unión L y/o L'.

55 El aglutinante puede comprender un copolímero que consiste esencialmente en unidades de cada uno de A y B y/o C (en el que la referencia a unidades A, B y C incluye bloques A', B' y C'), de grupos de unión L y/o L' y de grupos terminales M y/o M'.

60 El aglutinante puede comprender un copolímero que consiste esencialmente en unidades de cada uno de A y B y/o C (en el que la referencia a unidades A, B y C incluye bloques A', B' y C') y de grupos terminales M y/o M'.

El aglutinante puede comprender un copolímero que consiste esencialmente en unidades de cada uno de A, B y C (en el que la referencia a unidades A, B y C incluye bloques A', B' y C').

65 El aglutinante puede comprender un copolímero que consiste esencialmente en unidades de cada uno de A, B y C (en el que la referencia a unidades A, B y C incluye bloques A', B' y C') y de grupos de unión L y/o L'.

El aglutinante puede comprender un copolímero que consiste esencialmente en unidades de cada uno de A, B o C (en el que la referencia a unidades A, B y C incluye bloques A', B' y C'), de grupos de unión L y/o L' y de grupos terminales M y/o M'.

5 El aglutinante puede comprender un copolímero que consiste esencialmente en unidades de cada uno de A, B y C (en el que la referencia a unidades A, B y C incluye bloques A', B' y C') y de grupos terminales M y/o M'.

10 También se proporciona un método de formación de un aglutinante, particularmente adecuado para una composición de recubrimiento autopulimentable y/o antiincrustante, comprendiendo el método copolimerizar fuentes de (i) unidades de A y (ii) unidades de B y/o C. Naturalmente, las unidades A y B y/o C pueden ser unidades A y B y/o C y/o bloques A' y B' y/o C' individuales.

15 Un método de formación de un aglutinante, particularmente adecuado para una composición de recubrimiento autopulimentable y/o antiincrustante, puede comprender copolimerizar fuentes de unidades de A y B. Naturalmente, las unidades A y B pueden ser unidades A y B y/o bloques A' y B' individuales.

20 El método puede comprender la copolimerización de un monómero cíclico adecuado tal como glicolida o lactida con un polisiloxano adecuado (tal como un polidialquilsiloxano terminado en bishidroxilo, por ejemplo polidimetilsiloxano terminado en bishidroxilo) en presencia de un catalizador de polimerización de apertura de anillo adecuado. Tales reacciones de copolimerización requieren normalmente calentamiento bajo una atmósfera inerte, tal como una atmósfera de argón o nitrógeno. El copolímero se aísla entonces normalmente una vez que se ha completado la reacción de copolimerización.

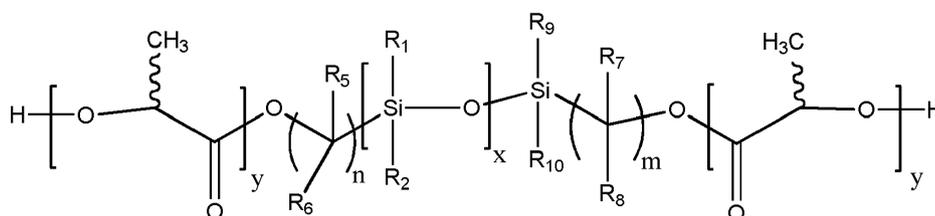
25 Otro método puede comprender la copolimerización de un ácido hidroxicarboxílico alifático adecuado tal como ácido láctico o ácido glicólico, o de un polímero adecuado tal como polilactida o poliglicolida, y un polisiloxano adecuado (tal como a polidialquilsiloxano terminado en bishidroxilo, por ejemplo polidimetilsiloxano terminado en bishidroxilo) en presencia de un catalizador de polimerización adecuado. Tales reacciones se llevan a cabo normalmente a temperatura ambiente.

30 Como apreciará el experto en la técnica, puede usarse química click adecuada para preparar los copolímeros deseados usando reactivos adecuados.

35 Por ejemplo, cuando L es un grupo  $-O-(CR_5R_6)_n$  el método puede comprender copolimerizar un poli(ácido hidroxicarboxílico) y un polisiloxano terminado en bis(hidroxiálquilo).

40 La reacción de copolimerización puede llevarse a cabo usando cualquier método adecuado. Por ejemplo, para preparar un copolímero que tiene una unidad B en la que el grupo  $R_3$  representa metilo y el grupo  $R_4$  no está presente, la reacción de copolimerización puede llevarse a cabo mediante una reacción de polimerización de apertura de anillo de un poli(dialquilsiloxano) terminado en bis(hidroxiálquilo) y 3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona usando un catalizador adecuado. Un catalizador adecuado es un catalizador de estaño, tal como octanoato de estaño (también denominado di(hexanoato de 2-etilo)). Normalmente, la mezcla de reacción tiene que calentarse hasta una temperatura en el intervalo de 70 a 160°C.

45 Por ejemplo, la reacción de copolimerización puede llevarse a cabo mediante una reacción de polimerización de apertura de anillo de poli(dimetilsiloxano) terminado en bis(hidroxiálquilo) y 3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona usando un catalizador adecuado, tal como octanoato de estaño, para proporcionar un copolímero tribloque:



50 en el que  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$ ,  $n$ ,  $m$ ,  $x$  e  $y$  son tal como se definen en el presente documento. Como se comentó anteriormente, cada aparición del número entero  $y$  puede ser igual o diferente.

55 El aglutinante comentado en el presente documento puede estar incluido en la composición de recubrimiento de la invención o bien como el único contenido de aglutinante o bien en combinación con otros coaglutinantes tal como se menciona más adelante.

La composición de recubrimiento es normalmente una composición de recubrimiento marina.

En una realización, la composición de recubrimiento es una composición de recubrimiento antiincrustante de autopulimentación, tal como una composición de recubrimiento marina antiincrustante de autopulimentación.

5 En una realización, el aglutinante se usa en una cantidad tal, que la proporción del mismo en los contenidos en sólidos de la composición de recubrimiento es del 5 al 40% en peso, por ejemplo del 15 al 30% en peso, tal como del 17 al 25% en peso.

10 Normalmente, la composición de recubrimiento comprende uno o más componentes además del aglutinante comentado en el presente documento. Un experto en la técnica entenderá fácilmente qué componentes se incluyen normalmente en una composición de recubrimiento, especialmente una composición de recubrimiento marina tal como una composición de recubrimiento antiincrustante de autopulimentación.

15 La composición de recubrimiento comprende uno o más biocidas, por ejemplo uno o más agentes antiincrustantes. Los ejemplos de agentes antiincrustantes adecuados incluyen cualquiera de uno o más agentes antiincrustantes conocidos convencionalmente. Los agentes antiincrustantes conocidos se dividen a grandes rasgos en compuestos inorgánicos, compuestos orgánicos que contienen metal y compuestos orgánicos libres de metal.

20 Los ejemplos de los compuestos inorgánicos incluyen compuestos de cobre (por ejemplo sulfato de cobre, polvo de cobre, tiocianato cuproso, carbonato de cobre, cloruro de cobre y el óxido de cobre preferido tradicionalmente), sulfato de cinc, óxido de cinc y aleaciones de cobre y níquel.

25 Los ejemplos de los compuestos orgánicos que contienen metal incluyen compuestos de organocobre y compuestos de organocinc. También pueden usarse bis-ditiocarbamato de manganeso-etileno (maneb), propineb, y similares. Los ejemplos de los compuestos de organocobre incluyen nonilfenol-sulfonato de cobre, bis(etilendiamina)-bis(dodecilbencenosulfonato) de cobre, acetato de cobre, naftenato de cobre, piritiona de cobre y bis(pentaclorofenolato) de cobre. Los ejemplos de los compuestos de organocinc incluyen acetato de cinc, carbamato de cinc, etileno-bis(ditiocarbamato) de bis(dimetilcarbamoil)cinc, dimetilditiocarbamato de cinc, piritiona de cinc y etileno-bis(ditiocarbamato) de cinc. Como ejemplo de compuesto orgánico que contiene metal mixto puede citarse etileno-bis-ditiocarbamato de manganeso (polimérico) complejoado con sal de cinc (mancozeb).

30 Los ejemplos de los compuestos orgánicos libres de metal incluyen N-trihalometiltioftalimidas, trihalometiltiosulfamidas, ácidos ditiocarbámicos, N-arilmaleimidias, 3-(amino sustituido)-1,3-tiazolidin-2,4-dionas, compuestos de ditiociano, compuestos de triacina, oxatiacinas y otros.

35 Los ejemplos de las N-trihalometiltioftalimidas incluyen N-triclorometiltioftalimida y N-fluorodiciorometiltioftalimida.

Los ejemplos de los ácidos ditiocarbámicos incluyen disulfuro de bis(dimetiltiocarbamoilo), N-metilditiocarbamato de amonio y etileno-bis(ditiocarbamato) de amonio.

40 Los ejemplos de trihalometiltiosulfamidas incluyen N-(diclorofluorometiltio)-N',N'-dimetil-N-fenilsulfamida y N-(diclorofluorometiltio)-N',N'-dimetil-N-(4-metilfenil)sulfamida.

45 Los ejemplos de las N-arilmaleimidias incluyen N-(2,4,6-triclorofenil)maleimida, N-4-tolilmaleimida, N-3-clorofenilmaleimida, N-(4-n-butilfenil)maleimida, N-(anilino)fenil)maleimida y N-(2,3-xilil)maleimida.

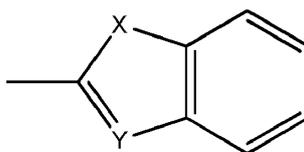
50 Los ejemplos de las 3-(amino sustituido)-1,3-tiazolidin-2,4-dionas incluyen 2-(tiocianometiltio)-benzotiazol, 3-bencilidenamino-1,3-tiazolidin-2,4-diona, 3-(4-metilbencilidenamino)-1,3-tiazolidin-2,4-diona, 3-(2-hidroxibencilidenamino)-1,3-tiazolidin-2,4-diona, 3-(4-dimetilaminobencilidenamino)-1,3-tiazolidin-2,4-diona y 3-(2,4-diclorobencilidenamino)-1,3-tiazolidin-2,4-diona.

Los ejemplos de los compuestos de ditiociano incluyen ditiocianometano, ditiocianoetano y 2,5-ditiocianotiofeno.

Los ejemplos de los compuestos de triacina incluyen 2-metiltio-4-butilamino-6-ciclopropilamino-s-triacina.

55 Los ejemplos de oxatiacinas incluyen 1,4,2-oxatiacinas y sus mono- y di-óxidos tales como se dan a conocer en el documento WO 98/05719: mono- y di-óxidos de 1,4,2-oxatiacinas con un sustituyente en la posición 3 que representa (a) fenilo; fenilo sustituido con de 1 a 3 sustituyentes que son independientemente hidroxilo, halo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, trihalometilo, fenilo, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, tetrahidropiranilo, fenoxi, alquilcarbonilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, fenilcarbonilo, alquilsulfinilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, carboxilo o su sal de metal alcalino, alcoxicarbonilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquilaminocarbonilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, fenilaminocarbonilo, tolilaminocarbonilo, morfolinocarbonilo, amino, nitro, ciano, dioxolanilo o alquiloxiiminometilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; naftilo; piridinilo; tienilo; furanilo; o tienilo o furanilo sustituido con de uno a tres sustituyentes que son independientemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halo, ciano, formilo, acetilo, benzoilo, nitro, alcoxicarbonilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, fenilo, fenilaminocarbonilo o alquiloxiiminometilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; o (b) un sustituyente de fórmula genérica:

65



5 en la que X es oxígeno o azufre; Y es nitrógeno, CH o C(alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); y el anillo C<sub>6</sub> puede tener un sustituyente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; estando un segundo sustituyente que es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o bencilo opcionalmente presente en la posición 5 o 6.

10 Otros ejemplos de los compuestos orgánicos libres de metal incluyen 2,4,5,6-tetracloroisoflato-nitrilo, N,N-dimetil-diclorofenilurea, 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona, N,N-dimetil-N'-fenil-(N-fluorodichlorometiltio)-sulfamida, disulfuro de tetrametiluram, carbamato de 3-yodo-2-propinilbutilo, 2-(metoxicarbonilamino)bencimidazol, 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonyl)piridina, diyodometil-p-tolilsulfona, dicloruro de fenil(bispiridin)bismuto, 2-(4-tiazolil)bencimidazol, dihidroabietilamina, N-metilolformamida y piridintrifenilborano.

15 Entre los organismos incrustantes, los percebes han demostrado ser los más problemáticos, porque resisten a la mayoría de los biocidas. Por consiguiente, la composición de recubrimiento también puede incluir al menos una cantidad efectiva de agente antiincrustante que incluye al menos un biocida específico contra los percebes, tal como tiocianato u óxido cuproso. Otro biocida específico contra los percebes adecuado es ECONEA (2-(p-clorofenil)-3-ciano-4-bromo-5-trifluorometilpirrol) dado a conocer en el documento EP-A-831134 y disponible comercialmente de Janssen Pharmaceutica. El documento EP-A-831134 da a conocer el uso de desde el 0,5 hasta el 9,9% en peso, basado en el peso total de la masa seca de la composición, de al menos un derivado de 2-trihalogeno-metil-3-halogeno-4-cianopirrol sustituido en la posición 5 y opcionalmente en la posición 1, siendo los halógenos en las posiciones 2 y 3 independientemente flúor, cloro o bromo, siendo el sustituyente en la posición 5 alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, monohalogenoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, monohalogenocicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, bencilo, fenilo, mono- o dihalogenobencilo, mono- o di-halogenofenilo, mono- o di-alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-bencilo, mono- o di-alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-fenilo, monohalogeno-mono-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-bencilo o monohalogeno-mono-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-fenilo, siendo cualquier halógeno en el sustituyente en la posición 5 cloro o bromo, siendo el sustituyente opcional en la posición 1 alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

20 Otro biocida específico contra los percebes adecuado es SELEKTOPE (también conocido como medetomidina o 4-[1-(2,3-dimetilfenil)etil]-1H-imidazol), que puede usarse en una cantidad tal, que la proporción del mismo en los contenidos en sólidos de la composición de recubrimiento sea de desde el 0,05 hasta el 0,5% en peso. SELEKTOPE está disponible comercialmente de I-Tech AB.

25 Los agentes antiincrustantes se usan en una cantidad tal, que la proporción del mismo en los contenidos en sólidos de la composición de recubrimiento es habitualmente de desde el 0,01 hasta el 90% en peso, tal como desde el 0,05 hasta el 80% en peso, por ejemplo desde el 0,5 hasta el 60% en peso. Cantidades de agente antiincrustante demasiado pequeñas no producen un efecto antiincrustante, mientras que cantidades de agente antiincrustante demasiado grandes dan como resultado la formación de una película de recubrimiento que es propensa a desarrollar defectos tales como agrietamiento y pelado y por tanto se vuelven menos efectiva en la propiedad antiincrustante.

30 La composición de recubrimiento puede comprender uno o más agentes antiincrustantes primarios tales como óxido cuproso (Cu<sub>2</sub>O), tiocianato de cobre (CuSCN), ECONEA y/o SELEKTOPE.

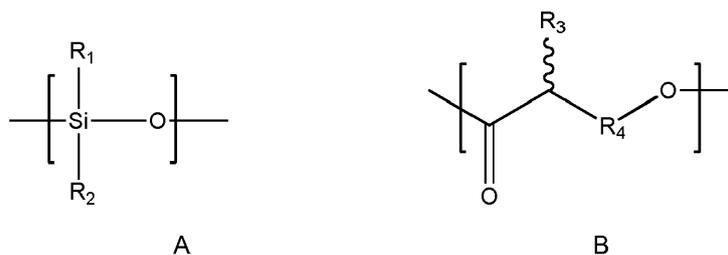
35 La composición de recubrimiento puede comprender uno o más agentes antiincrustantes tales como óxido cuproso y/o tiocianato de cobre usados en una cantidad tal, que la proporción del mismo en los contenidos en sólidos de la composición de recubrimiento sea de desde el 5 hasta el 50% en peso, tal como desde el 7 hasta el 30% en peso, por ejemplo desde el 10 hasta el 20% en peso.

40 La composición de recubrimiento puede comprender el agente antiincrustante ECONEA usado en una cantidad tal, que la proporción del mismo en los contenidos en sólidos de la composición de recubrimiento sea de desde el 0,5 hasta el 5% en peso, tal como desde el 1 hasta el 4% en peso.

45 La composición de recubrimiento puede comprender adicionalmente uno o más coagentes antiincrustantes orgánicos diclofluanida, tolilfluánida, piritiona de cinc, piritiona de cobre, zineb, Irgarol 1051 y/o Sea-nine (con DCOIT como componente activo). Un coagente antiincrustante orgánico de este tipo puede usarse en una cantidad tal, que la proporción del mismo en los contenidos en sólidos de la composición de recubrimiento sea de desde el 0,5 hasta el 5% en peso, por ejemplo desde el 1 hasta el 4% en peso. Se cree que la adición de un coagente antiincrustante orgánico potencia el rendimiento del agente antiincrustante primario.

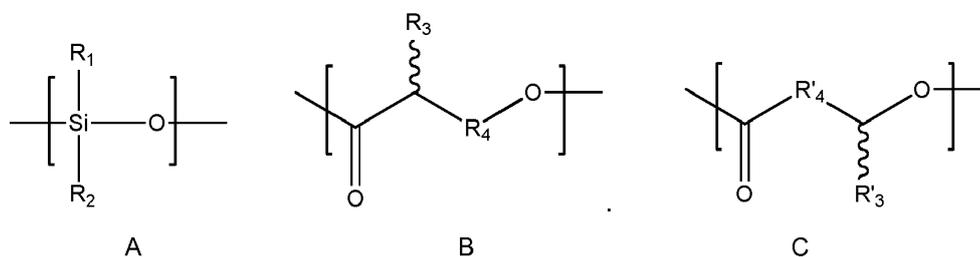
50 Los presentes inventores han encontrado sorprendentemente que la cantidad de biocida (por ejemplo agente antiincrustante) útil en las composiciones de recubrimiento de la presente invención puede ser significativamente menor que la usada en otras composiciones de recubrimiento conocidas que tienen tiempos de vida útil similares.





5 en las que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son cada uno independientemente H, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o fenilo, R<sub>3</sub> es H, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o fenilo, y R<sub>4</sub> es opcional y, cuando está presente, es un grupo alquileo C<sub>1-3</sub>, como aglutinante en una composición de recubrimiento autopulimentable y/o antiincrustante.

En una realización según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de un copolímero que comprende (i) unidades de A y (ii) unidades de B y C:

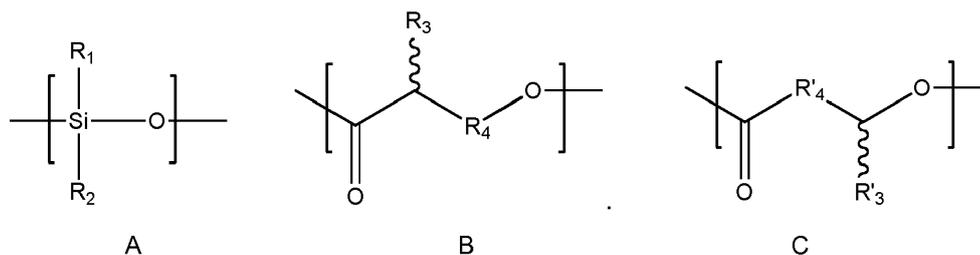


10 en las que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son cada uno independientemente H, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o fenilo, R<sub>3</sub> es H, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o fenilo, R<sub>4</sub> es opcional y, cuando está presente, es un grupo alquileo C<sub>1-3</sub>, R'<sub>3</sub> es H, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o fenilo, y R'<sub>4</sub> es opcional y, cuando está presente, es un grupo alquileo C<sub>1-3</sub>, como aglutinante en una composición de recubrimiento autopulimentable y/o antiincrustante.

15

El copolímero para su uso en el segundo aspecto de la presente invención es normalmente tal como se definió anteriormente, por ejemplo con referencia al primer aspecto de la invención.

20 Según un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de un aglutinante en una composición de recubrimiento de autopulimentación y/o antiincrustante marina, en el que el aglutinante comprende un copolímero que comprende (i) unidades de A y (ii) unidades de B y/o C:



25 en las que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son cada uno independientemente H, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o fenilo, R<sub>3</sub> es H, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o fenilo, R<sub>4</sub> es opcional y, cuando está presente, es un grupo alquileo C<sub>1-3</sub>, R'<sub>3</sub> es H, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o fenilo, y R'<sub>4</sub> es opcional y, cuando está presente, es un grupo alquileo C<sub>1-3</sub> y en el que el copolímero tiene una razón en peso de unidades de B con respecto a unidades de A de desde 67:33 hasta 94:6, preferiblemente de desde 80:20 hasta 92:8 o tiene una razón en peso de unidades de C con respecto a unidades de A de desde 67:33 hasta 94:6, preferiblemente de desde 80:20 hasta 92:8.

30

El aglutinante para su uso en el tercer aspecto de la presente invención es normalmente tal como se definió anteriormente, por ejemplo con referencia al primer aspecto de la invención.

35 Según un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona un método de reducción y/o impedimento de la adhesión de organismos marinos sobre al menos una parte de una superficie, comprendiendo el método las etapas de aplicar una composición de recubrimiento según el primer aspecto de la presente invención a al menos una parte de la superficie.

40

Según un quinto aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de una composición de recubrimiento según el primer aspecto de la presente invención en la reducción y/o el impedimento la adhesión de organismos marinos sobre al menos una parte de una superficie a la que se aplica la composición de recubrimiento.

5 La composición de recubrimiento de la presente invención actúa reduciendo y/o impidiendo la adhesión de organismos marinos sobre al menos una parte de una superficie a la que se aplica la composición de recubrimiento actúan como composición antiincrustante, es decir en la que un biocida (por ejemplo agente antiincrustante) en la composición envenena a los organismos acoplados a la parte de la superficie. La composición de recubrimiento de la presente invención también actúa como composición de autopulimentable, es decir degradándose lentamente a lo  
10 largo del tiempo. Se cree que la degradación está provocada por la lenta hidrolización del aglutinante dentro del recubrimiento. En particular, las unidades B y/o los bloques B' (y/o las unidades C y/o los bloques C') del aglutinante pueden hidrolizarse para provocar degradación.

15 Según un sexto aspecto de la presente invención, se proporciona un buque marino o una estructura marina recubierta en al menos una parte de la misma con una composición de recubrimiento según el primer aspecto de la presente invención.

La presente invención también se refiere a un buque marino o una estructura marina recubierta con una composición de recubrimiento según los aspectos anteriores de la presente invención.

20 Todas las características contenidas en el presente documento pueden combinarse con cualquiera de los aspectos anteriores y en cualquier combinación.

La invención se comentará adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos.

### 25 **Ejemplos**

#### 30 **Ejemplos 1 a 3 Síntesis de laboratorio de copolímeros tribloque mediante polimerización por apertura de anillo con di(2-etilhexilhexanoato) de estaño**

Los ejemplos 1 a 3 se llevaron a cabo usando los reactivos y las cantidades expuestas a continuación en la tabla 1.

La reacción se llevó a cabo en un recipiente de reacción de tres bocas de 100 ml, equipado con una barra agitadora magnética, un enfriador con burbujeador y una entrada para gas de nitrógeno seco.

35 Se añadieron 3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona, Tegomer® H-Si (es decir polidimetilsiloxano terminado en bishidroxilo, disponible comercialmente y adquirido de Evonik) y octanoato de estaño (también denominado di(2-etilhexanoato)) a tolueno en las cantidades mostradas en la tabla 1. Entonces se desaireó la mezcla de reacción bajo una corriente constante de nitrógeno y se enfrió con un baño de hielo durante 30 minutos. Entonces se agitó la mezcla de  
40 reacción y se calentó hasta 120°C durante 24 horas. Entonces se eliminó el tolueno mediante evaporación rotatoria. Se disolvió el residuo en tetrahidrofurano (10 ml). Se precipitó el polímero mediante la adición de suficiente éter de petróleo frío, se filtró y se secó para dar un polvo blanco.

45 Antes de la formulación como composiciones de recubrimiento, el producto de polvo blanco para cada uno de los ejemplos 1 a 3 se disolvió en xileno (véase la tabla 1 a continuación para las cantidades de xileno).

#### 50 **Ejemplo 4 Síntesis a gran escala de copolímero tribloque mediante polimerización por apertura de anillo con di(2-etilhexilhexanoato) de estaño**

El ejemplo 4 se llevó a cabo usando los reactivos y las cantidades expuestas a continuación en la tabla 1.

Se añadieron Tegomer H Si 2311 (128 g, 0,0009 mol), 2-etilhexanoato de estaño (II) (3,9 g, 0,0001 mol), 3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona (1174 g, 0,13 mol) y tolueno (695 g) a un matraz de 4 bocas, de 2 litros, equipado con una paleta de agitación de acero inoxidable accionada por motor, un condensador enfriado con agua, una entrada de  
55 nitrógeno y una camisa de calefacción con un termómetro conectado a través de un dispositivo de control de realimentación de temperatura. Los contenidos del matraz se calentaron hasta 75°C y se mantuvieron a esta temperatura durante de 10 a 12 horas, hasta que todos los monómeros habían reaccionado (es decir de modo que los sólidos prácticos (determinados a 110°C) coincidían con los sólidos teóricos). Entonces se disminuyó la temperatura hasta temperatura ambiente y se vertió en un bote. El copolímero de PDMS-lactato resultante se caracterizó y una muestra del mismo se puso en una cámara de calor a 50°C durante 4 semanas, y el copolímero  
60 permaneció líquido.

Antes de la formulación como composiciones de recubrimiento, el producto del ejemplo 4 se añadió a xileno (véase la tabla 1 a continuación para la cantidad de xileno).

65

Los productos se analizaron usando las siguientes técnicas y los resultados se muestran a continuación y en la tabla 1:

1H RMN

5 Bruker 500 MHz.

Las muestras se disolvieron en cloroformo deuterado (CDCl<sub>3</sub>).

10 Los valores de 1H RMN son:

- para la poli(D,L)lactida: 5,2 ppm (O-CH<,1H), 1,65 ppm (CH3-CH<, 3H).

- para la unidad de polidimetilsiloxano: 0,06 ppm (CH3-Si, 6H).

15 - para un grupo de unión: 0,55 ppm (Si-CH2-CH2-, 2H), 1,4 ppm (Si-CH2-(CH2)4-CH2, 8H), 1,55 ppm (-CH2-CH2-CH2-O, 2H), 4,05 ppm (-CH2-CH2-O-, 2H).

Cromatografía de permeación en gel

20 Bomba Merck acoplada a 2 columnas de PLgel de Polymer Laboratories (Mixed-E, 3 μm y Mixed-D, 5 μm).

Disolvente de eluyente: tetrahidrofurano a 1 ml/min.

25 Inyección de muestras: 20 μl de aproximadamente 1 mg/l.

El polímero para las calibraciones era Easical PS-2 de Agilent Technologies

Infrarrojos

30 Bruker Tensor 27 con una célula Harrick serie MVP 2

DSC (para cristalinidad)

35 Mettler Toledo DSC 822

Muestras de 10 mg

40 Ciclos de calentamiento: 25→ 100°C a 20°C/min, enfriando hasta -100°C a 20°C/min, 2 min a -100°C y volviendo a calentar hasta +100°C a 20°C/min.

**Tabla 1**

Ejemplo (EG)	EG 1	EG 2	EG 3	EG 4
Tamaño del reactor (l)	0,1	0,1	0,1	2,0
Tolueno (g)	35,0	35,0	35,0	695
3,6-Dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona (g)	3,2	3,7	4,3	1174
Tegomer H-Si (g)	3,4	2,0	0,5	128
Octanoato de estaño (II) (g)	1,2	0,7	0,2	3,9
Rendimiento (g)	7,2	6,0	4,5	n/d
Xileno de adición al 50% en peso	7,2	6,0	4,5	600
Disolución de aglutinante al 50% en peso total	14,4	12,0	9,0	n/d
<b>Caracterización del polímero</b>				
Mn teórico (kD)	4,5	6,6	20,3	20
Mn medido mediante cromatografía de permeación en gas (kD)	7,3	9,4	22,4	20
Mn medido mediante 1H RMN (kD)	4,3	6,9	18,1	n/d
Mw/Mn	1,4	1,4	1,3	n/d
Razón molar teórica de polilactida/polisiloxano	1,0	2,0	9,0	9,0
Razón molar de polilactida/polisiloxano mediante 1H RMN tras la síntesis	0,89	2,1	7,3	n/d
<b>Propiedades físicas tras 250 días de inmersión en agua dulce</b>				
% de disminución de Mn	n/d	37,0	34,0	n/d
Ángulo de contacto de agua dulce (°)	n/d	n/d	98	n/d

Ángulo de contacto de agua tras 250 días (°)	n/d	n/d	92#	n/d
--	-----	-----	-----	-----

#varía en el tiempo

n/d = no disponible

Los copolímeros se obtuvieron con un buen control sobre el peso molecular y sobre la razón molecular.

## 5 Ejemplos 5 a 8

Se prepararon composiciones de recubrimiento mediante la adición de los aglutinantes de los ejemplos 2 a 4 a otros componentes enumerados en la tabla 2 a continuación, bajo dispersión a alta velocidad a 1500 rpm durante 30 minutos. Para su estudio adicional, las composiciones de recubrimiento se aplicaron a una lámina de policarbonato (estudios de laboratorio) o paneles de PVC (prueba de inmersión de balsa). Las propiedades de las composiciones de recubrimiento se estudiaron entonces tal como sigue:

La absorción de agua de las películas de pintura sumergidas se determinó mediante una técnica de colorímetro de Karl-Fisher. Las composiciones de recubrimiento a base de los aglutinantes de los ejemplos 2 y 3 absorbieron del 34 al 40% en peso de agua tras 150 días. Este nivel se alcanzó en 150 días para la composición de recubrimiento a base del aglutinante del ejemplo 3.

La pérdida máxima de peso en masa (Mn) del aglutinante en las composiciones de recubrimiento sumergidas es de aproximadamente el 26% para el aglutinante del ejemplo 2 y del 34% para el aglutinante del ejemplo 3. Esto muestra que las composiciones de recubrimiento que comprenden aglutinantes según la presente invención se degradan bien en agua.

La erosión de las composiciones de recubrimiento se estudió en agua dulce. La composición de recubrimiento que comprende un aglutinante según la presente invención mostró una erosión rápida, consistente y constante en el tiempo (véase la tabla 2).

Las composiciones de recubrimiento que comprenden un aglutinante según la presente invención mostraron una disminución de 40 µm en 280 días. Los paneles de PVC se recubrieron con las composiciones de recubrimiento y se sumergieron de manera estática en el puerto de Lorient. La resistencia antiincrustante, la erosionabilidad y la integridad de la película se evaluaron a intervalos regulares. Para pinturas en la balsa, las composiciones de recubrimiento que comprenden aglutinantes según la presente invención mostraron una erosión constante tras 7 meses, siendo la composición de recubrimiento que comprende el aglutinante del ejemplo 3 la más rápida. La composición de recubrimiento con la mejor erosión mostró también el mejor rendimiento antiincrustante y permaneció libre de incrustación a lo largo de todo el periodo de prueba de 7 meses en el puerto de Lorient (Bretaña).

**Tabla 2**

Ejemplo	Tamaño de partícula promedio (µm)	Intervalos en % en peso	5% en peso	6% en peso	7% en peso	8% en peso
Aglutinante			EG 2	EG 3	EG 4	EG 4
Mn		(kD)	6,9	18,1	18,1	16
Aglutinante		17-22	22,0	20,6	20,6	21,0
TiO2	0,2	15 – 20	20,0	18,7	18,7	9,8
ZnO	30	5 – 10	10,0	9,4	9,4	14,7
CaCO3	2	3 – 5	5,0	4,7	4,7	0
Diclofluánida	-	1 - 3	3,0	2,8	2,8	0
Caolín	-		0	0	0	14,7
Econea	-		0	0	0	3,9
Piritona de cinc	-	1 – 3	3,0	2,8	2,8	3,9
CuSCN	25	10 – 15	15,0	14,1	14,1	0
Crayvallac	-	0,5 - 1,5	1,0	0,9	0,9	1,0
Tolueno	-		0	0	0	11,3
Xileno	-	15 – 30	18,0	21,0	21,0	7,0
MIBK	-	3 – 7	3,0	5,0	5,0	8,0
Total (% en peso)			100,0	100,0	100,0	100
Sólidos totales			79,0	74,0	74,0	73,7
Color			Ciruela	Gris-blanco	Gris-blanco	Blanco
¿Defectos de película?						
Estudio de pintura			Sí	Sí	Sí	Sí
En agua destilada↓						

Karl Fisher	35 días	% en peso de agua				
	50 días	% en peso de agua				
	180 días	% en peso de agua	40	34		
Pérdida de Mn máx.	240-360 días	%	26	34		
Erosión de la pintura	a lo largo de 280 días	µm	40	40		
En agua de mar sobre una balsa ↓						
Rendimiento de la balsa	Tras 7 meses	Erosión (relativa)	+	++	++ (3 meses)	++
	Eficacia frente a	Limo/biopelícula	+	++	++ (3 meses)	+
	Eficacia frente a	Macroincrustación	+	++	++ (3 meses)	+

Notas: tiempo de dispersión: 30 min a 1500 rpm

\$La erosión se detiene tras 150 días

EG = ejemplo

5 Como se muestra claramente en la tabla 2, la tasa de erosión de autopulimentación se aumenta enormemente usando la composición de recubrimiento y aglutinante según la presente invención.

Además, la tasa de antiincrustación o bien se mantiene o bien se potencia usando la composición de recubrimiento y aglutinante según la presente invención.

10 Como puede verse a partir de los ejemplos anteriores, una composición de recubrimiento y aglutinante según la presente invención es particularmente adecuada para recubrimientos autopulimentables (erosionables) y/o antiincrustantes marinos y ofrece ventajas particulares con respecto a las tasas de autopulimentación, resistencia al agrietamiento y actividad biocida efectiva.

15 Se presta atención a todos los artículos y documentos que se presentan simultáneamente con o antes de esta memoria descriptiva en relación con esta solicitud y que están disponibles para la inspección pública con esta memoria descriptiva, y los contenidos de todos de tales artículos y documentos se incorporan al presente documento mediante referencia.

20 Todas las características dadas a conocer en esta memoria descriptiva (incluyendo cualquier reivindicación, resumen y dibujo adjunto), y/o todas las etapas de cualquier método o proceso dado a conocer así, pueden combinarse en cualquier combinación, excepto combinaciones en las que al menos algunas de tales características y/o etapas sean mutuamente excluyentes.

25 Cada característica dada a conocer en esta memoria descriptiva (incluyendo cualquier reivindicación, resumen y dibujo adjunto) puede reemplazarse por características alternativas que sirvan para el mismo propósito, o uno equivalente o similar, a menos que se establezca expresamente lo contrario. Por tanto, a menos que se establezca expresamente lo contrario, cada característica dada a conocer es un ejemplo solo de una serie genérica de características equivalentes o similares.

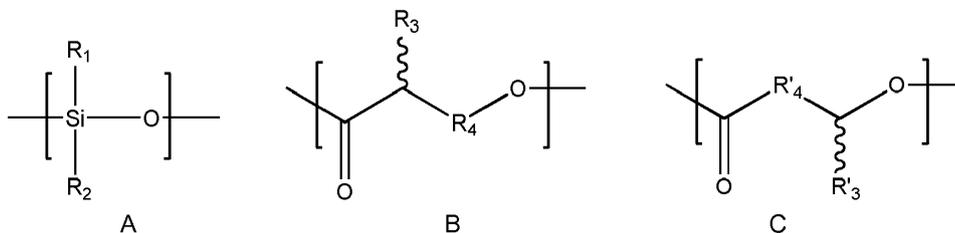
30 La invención no se restringe a los detalles de la(s) realización/realizaciones anterior(es). La invención se refiere a cualquier característica novedosa, o cualquier combinación novedosa de las características dadas a conocer en esta memoria descriptiva (incluyendo cualquier reivindicación, resumen y dibujo adjunto), o a cualquier etapa novedosa, o cualquier combinación novedosa de las etapas de cualquier método o proceso dado a conocer así.

35 Tal como se usa en el presente documento, a menos que se especifique expresamente lo contrario, todos los números tales como los que expresan valores, intervalos, cantidades o porcentajes pueden interpretarse como si fuesen precedidos por la palabra "aproximadamente", incluso si el término no aparece expresamente. Cualquier intervalo numérico citado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos incluidos en el mismo. El plural abarca el singular y viceversa. Cuando se facilitan intervalos, cualquier punto de extremo de estos intervalos y/o números dentro de esos intervalos pueden combinarse dentro del alcance de la presente invención. Incluir y términos similares significan "incluir pero sin limitarse a". De manera similar, tal como se usa en el presente documento, los términos "sobre", "aplicado en/sobre", "formado en/sobre", "depositado en/sobre", "superpuesto" y "proporcionado en/sobre" significan formado, superpuesto, depositado o proporcionado en, pero no necesariamente en contacto con la superficie. Por ejemplo, una capa de recubrimiento "formada sobre" un sustrato no excluye la presencia de una o más de otras capas de recubrimiento de la misma composición o una diferente ubicadas entre la

capa de recubrimiento formada y el sustrato. Incluir, por ejemplo, y términos similares significan incluir pero sin limitarse a, por ejemplo, sin limitarse a, y similares.

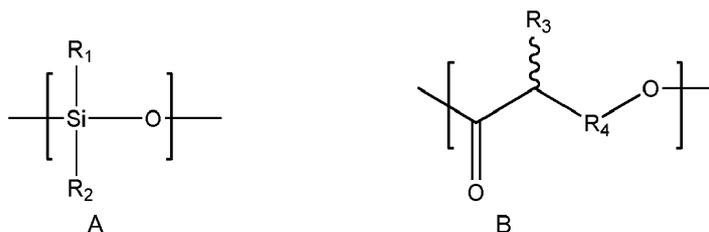
REIVINDICACIONES

1.- Una composición de recubrimiento autopulimentable y/o antiincrustante que comprende uno o más biocidas y un aglutinante, en la que el aglutinante comprende un copolímero que comprende (i) unidades de A y (ii) unidades de B y/o C:



10 en las que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son cada uno independientemente H, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o fenilo, R<sub>3</sub> es H, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o fenilo, R<sub>4</sub> es opcional y, cuando está presente, es un grupo alquilenos C<sub>1-3</sub>, R'<sub>3</sub> es H, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o fenilo, y R'<sub>4</sub> es opcional y, cuando está presente, es un grupo alquilenos C<sub>1-3</sub> y en la que el copolímero tiene una razón en peso de unidades de B con respecto a unidades de A de desde 67:33 hasta 94:6, o tiene una razón en peso de unidades de C con respecto a unidades de A de desde 67:33 hasta 94:6.

15 2.- Una composición de recubrimiento autopulimentable y/o antiincrustante según la reivindicación 1, en la que el copolímero comprende unidades de A y B:



20 en las que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son cada uno independientemente H, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o fenilo, R<sub>3</sub> es H, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o fenilo y R<sub>4</sub> es opcional y, cuando está presente, es un grupo alquilenos C<sub>1-3</sub>.

25 3.- Una composición de recubrimiento autopulimentable y/o antiincrustante según la reivindicación 2, en la que el copolímero comprende bloques de A y bloques de B, preferiblemente en la que el copolímero es un copolímero tribloque.

30 4.- Una composición de recubrimiento autopulimentable y/o antiincrustante según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son ambos metilo.

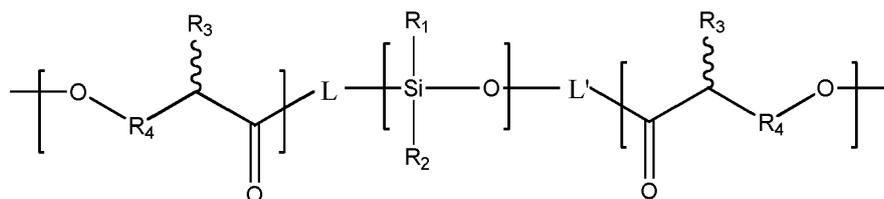
5.- Una composición de recubrimiento autopulimentable y/o antiincrustante según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que R<sub>3</sub> es metilo y R<sub>4</sub> no está presente.

35 6.- Una composición de recubrimiento autopulimentable y/o antiincrustante según la reivindicación 5, en la que la unidad B representa poli(D,L-lactida).

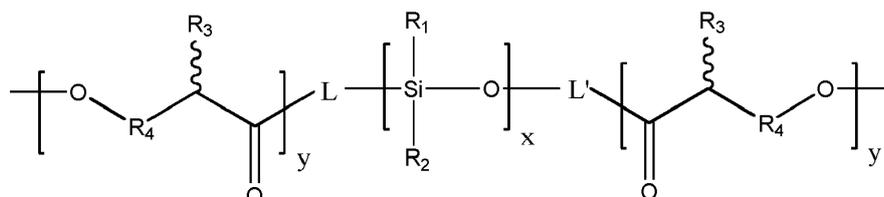
7.- Una composición de recubrimiento autopulimentable y/o antiincrustante según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que R<sub>3</sub> es H y R<sub>4</sub> no está presente.

40 8.- Una composición de recubrimiento autopulimentable y/o antiincrustante según la reivindicación 1, en la que el copolímero consiste esencialmente en unidades de A y B y/o C, preferiblemente en unidades de A y B.

45 9.- Una composición de recubrimiento autopulimentable y/o antiincrustante según la reivindicación 1, en la que el copolímero tiene la estructura:



o la estructura:



5

en las que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  son tal como se definen en la reivindicación 1,  $L$  y  $L'$  representan cada uno independientemente un enlace directo o un grupo de unión, en la que cuando  $L$  y/o  $L'$  es un grupo de unión,  $L$  y/o  $L'$  pueden representar cada uno independientemente un grupo  $-(CR_5R_6)_n-$  u  $-O-(CR_7R_8)_m-Si(R_9R_{10})-$  en los que  $R_5$  y  $R_6$  son cada uno independientemente H o un grupo alquilo  $C_1-C_6$ ,  $n$  es de 1 a 5,  $R_7$  y  $R_8$  son cada uno independientemente H o un grupo alquilo  $C_1-C_6$ ,  $m$  es de 1 a 5 y  $R_9$  y  $R_{10}$  son cada uno independientemente un grupo alquilo  $C_1-C_6$ , y  $x$  e  $y$  son cada uno mayor de 10, preferiblemente  $x$  e  $y$  representan cada uno independientemente un número entero de desde 10 hasta 500.

10

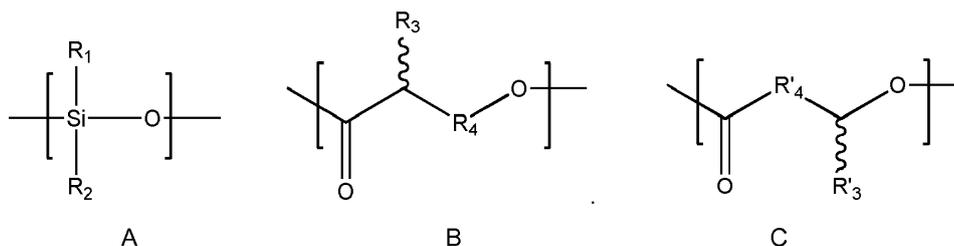
15 10.- Un método de reducción y/o impedimento de la adhesión de organismos marinos sobre al menos una parte de una superficie, comprendiendo el método las etapas de aplicar una composición de recubrimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 a al menos una parte de la superficie.

20 11.- Uso de una composición de recubrimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en la reducción y/o impedimento de la adhesión de organismos marinos sobre al menos una parte de una superficie a la que se aplica la composición de recubrimiento.

25 12.- Un buque marino o estructura marina recubierta en al menos una parte de la misma con una composición de recubrimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

25

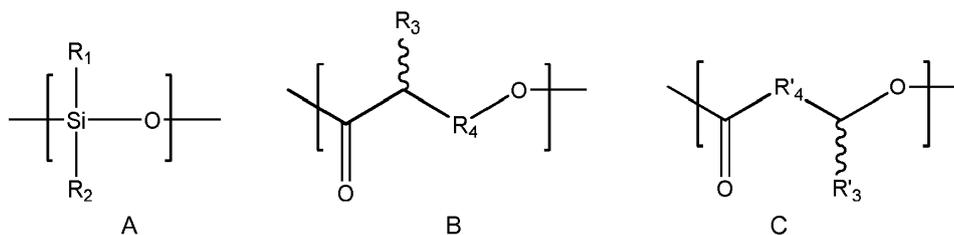
13.- Uso de un copolímero que comprende (i) unidades de A y (ii) unidades de B y/o C:



30 en las que  $R_1$  y  $R_2$  son cada uno independientemente H, un grupo alquilo  $C_1-C_6$  o fenilo,  $R_3$  es H, un grupo alquilo  $C_1-C_6$  o fenilo,  $R_4$  es opcional y, cuando está presente, es un grupo alquilenos  $C_{1-3}$ ,  $R'_3$  es H, un grupo alquilo  $C_1-C_6$  o fenilo, y  $R'_4$  es opcional y, cuando está presente, es un grupo alquilenos  $C_{1-3}$ , y en el que el copolímero tiene una razón en peso de unidades de B con respecto a unidades de A de desde 67:33 hasta 94:6, o tiene una razón en peso de unidades de C con respecto a unidades de A de desde 67:33 hasta 94:6, como aglutinante en una composición de recubrimiento autopulimentable y/o antiincrustante.

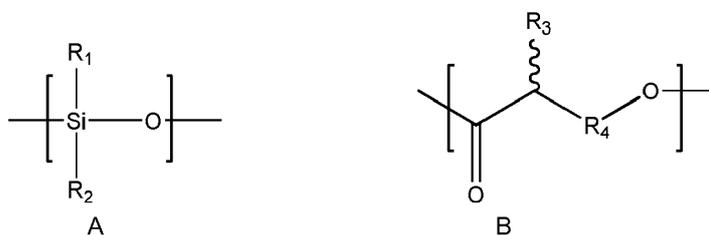
35

14.- Uso de un aglutinante en una composición de recubrimiento de autopulimentación y/o antiincrustante marina, en el que el aglutinante comprende un copolímero que comprende (i) unidades de A y (ii) unidades de B y/o C:



5 en las que  $R_1$  y  $R_2$  son cada uno independientemente H, un grupo alquilo  $C_1-C_6$  o fenilo,  $R_3$  es H, un grupo alquilo  $C_1-C_6$  o fenilo,  $R_4$  es opcional y, cuando está presente, es un grupo alquileno  $C_{1-3}$ ,  $R'_3$  es H, un grupo alquilo  $C_1-C_6$  o fenilo, y  $R'_4$  es opcional y, cuando está presente, es un grupo alquileno  $C_{1-3}$  y en el que el copolímero tiene una razón en peso de unidades de B con respecto a unidades de A de desde 67:33 hasta 94:6, o tiene una razón en peso de unidades de C con respecto a unidades de A de desde 67:33 hasta 94:6.

10 15.- Uso según la reivindicación 13 o 14, en el que el copolímero comprende unidades de A y B:

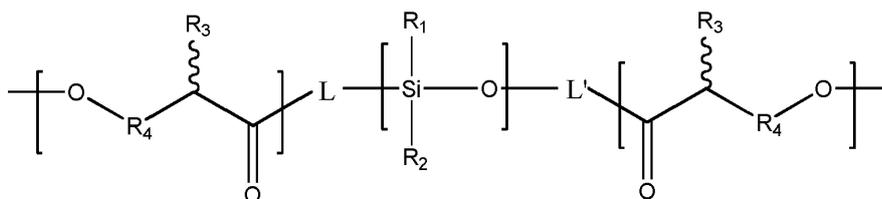


15 en las que  $R_1$  y  $R_2$  son cada uno independientemente H, un grupo alquilo  $C_1-C_6$  o fenilo,  $R_3$  es H, un grupo alquilo  $C_1-C_6$  o fenilo y  $R_4$  es opcional y, cuando está presente, es un grupo alquileno  $C_{1-3}$ .

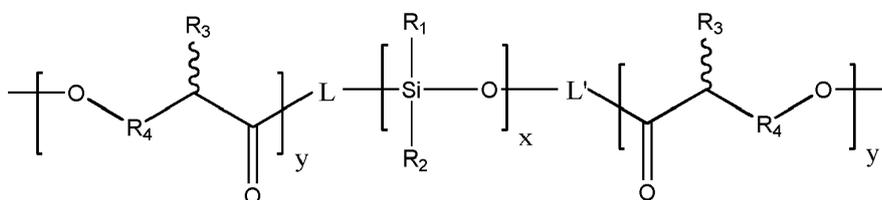
16.- Uso según la reivindicación 15, en el que el copolímero comprende bloques de A y bloques de B, preferiblemente en el que el copolímero es un copolímero tribloque.

20 17.- Uso según la reivindicación 13 o 14, en el que el copolímero consiste esencialmente en unidades de A y B y/o C, preferiblemente de unidades de A y B.

18.- Uso según la reivindicación 13 o 14, en el que el copolímero tiene la estructura:



25 o la estructura:



30 en las que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  son tal como se definen en la reivindicación 13 o 14, L y L' representan cada uno independientemente un enlace directo o un grupo de unión, en el que cuando L y/o L' es un grupo de unión, L y/o L' pueden representar cada uno independientemente un grupo  $-O-(CR_5R_6)_n-$  u  $-O-(CR_7R_8)_m-Si(R_9R_{10})-$  en los que  $R_5$  y  $R_6$  son cada uno independientemente H o un grupo alquilo  $C_1-C_6$ , n es de 1 a 5,  $R_7$  y  $R_8$  son cada uno independientemente H o un grupo alquilo  $C_1-C_6$ , m es de 1 a 5 y  $R_9$  y  $R_{10}$  son cada uno independientemente un grupo alquilo  $C_1-C_6$ , y x e y son cada uno mayor de 10, preferiblemente x e y representan cada uno independientemente un número entero de desde 10 hasta 500.