

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 013 070**

51 Int. Cl.:

C09D 5/00 (2006.01)

C09D 5/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.11.2017** **E 23175504 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2025** **EP 4234643**

54 Título: **Composición antiincrustante**

30 Prioridad:

11.11.2016 GB 201619149

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
10.04.2025

73 Titular/es:

**JOTUN A/S (100.00%)
P.O. Box 2021
3202 Sandefjord, NO**

72 Inventor/es:

**DAHLING, MARIT y
AXELSSON, MARTIN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 3 013 070 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

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones de recubrimiento antiincrustantes marinas, más específicamente a composiciones de recubrimiento antiincrustantes marinas que comprenden un copolímero de éster silílico que comprende metacrilato de triisopropilsililo y por lo menos un (meta)acrilato hidrofílico como comonómeros. La composición contiene adicionalmente medetomidina como un biocida y colofonia o un derivado de la misma, y presenta un contenido calculado de compuestos orgánicos volátiles (COV) (norma ASTM D5201-01) inferior a 400 g/l. La invención se refiere, además, a un método de protección de objetos frente a la incrustación, y a objetos recubiertos con la composición antiincrustante de la invención.

15 Antecedentes de la invención

Las superficies que están sumergidas en el medio marino están sujetas a la incrustación de organismos incrustantes, tales como bacterias, diatomeas, algas, gusanos tubícolas, cirrípedos y bivalvos incrustantes. De todos los organismos marinos que crecen sobre las superficies, los cirrípedos son los más tenaces. Dadas las condiciones correctas, los cirrípedos pueden crecer con extrema rapidez. Los cirrípedos tienen una distribución global y son el organismo incrustante más habitual en las aguas costeras.

El riesgo de incrustación y de la adhesión de cirrípedos sobre las embarcaciones normalmente es máximo durante los periodos de equipamiento de nuevas construcciones y en embarcaciones que permanecen largos periodos fondeadas o inactivas durante la navegación. Las incrustaciones pueden afectar gravemente a la eficiencia operativa de una embarcación. Causan un incremento de la resistencia hidrodinámica, lo que resulta en un mayor consumo de combustible, reducción de la velocidad y disminución del alcance operativo. Un casco con muchas incrustaciones y una superficie muy rugosa puede incrementar el consumo de combustible hasta en un 40 %. También existen costes adicionales asociados al varado en dique seco. La eliminación de organismos calcáreos adheridos, tales como los cirrípedos, debe realizarse mediante raspado mecánico. Las incrustaciones en las embarcaciones también puede facilitar la propagación de especies no autóctonas. Todos estos son factores económicos importantes que exigen la prevención de las bioincrustaciones.

Para evitar el asentamiento y crecimiento de organismos marinos, se utilizan recubrimientos antiincrustantes. Estos recubrimientos generalmente comprenden un aglutinante formador de película y sustancias biológicamente activas, junto con diferentes componentes, tales como pigmentos, cargas y solventes.

Los sistemas antiincrustantes autopulimentables en el mercado actualmente están basados en copolímeros de éster silílico. La matriz de aglutinante consiste en copolímeros de éster silílico con frecuencia junto con otros aglutinantes, tales como acrilatos y colofonia, o derivados de colofonia, para ajustar las propiedades autopulimentables y las propiedades mecánicas de las películas de recubrimiento antiincrustante. Estas composiciones de recubrimiento se describen, por ejemplo, en los documentos n.º EP 0 646 630, n.º EP 0 802 243, n.º EP 1 342 756, n.º EP 1 641 862, n.º 1 695 956, n.º EP 2 781 567, n.º WO 00/77102, n.º WO 03/070832 y n.º WO 2009/007276.

La medetomidina resulta eficaz para evitar el asentamiento de cirrípedos sobre la superficie sumergida en agua marina. Es un compuesto heterocíclico de nitrógeno. Es conocido que dichos compuestos afectan negativamente a la estabilidad de almacenamiento de las composiciones de recubrimiento antiincrustantes y a las propiedades mecánicas a largo plazo de las películas de recubrimiento antiincrustante que contienen aglutinantes hidrolizables, y en particular, copolímeros de éster silílico.

Los presentes inventores ahora ha establecido inesperadamente que un copolímero de éster silílico que incorpora, por ejemplo, tanto metacrilato de triisopropilsililo como un comonómero de (meta)acrilato hidrofílico en combinación con medetomidina proporciona un sistema antiincrustante autopulimentable con un rendimiento antiincrustante mejorado, en particular en términos de la prevención de la incrustación de cirrípedos sobre superficies marinas. Además, la composición antiincrustante de la invención presenta excelente resistencia al agrietamiento y excelentes propiedades de autopulimentado.

Se han descrito composiciones de recubrimiento antiincrustantes que contienen medetomidina. El documento n.º WO2011/118526 reivindica copolímeros hidrolizables, tales como copolímeros de éster silílico, en formulaciones de recubrimiento antiincrustante que contienen medetomidina. Únicamente se ejemplifica un copolímero de acrilato de triisopropilsililo sin comonómero hidrofílico.

Los documentos n.º WO2007/015676, n.º WO2006/096129 y n.º WO00/42851 describen la utilización de medetomidina (en combinación con otros compuestos biológicamente activos) para evitar el asentamiento de cirrípedos. Dichos documentos no especifican la tecnología del aglutinante.

Se conocen composiciones de recubrimiento antiincrustante que contienen metacrilato de triisopropilsililo y comonómeros hidrofílicos. El documento n.º WO2010/071180 reivindica composiciones de recubrimiento antiincrustante que comprenden copolímero de sililo que contienen metacrilato de triisopropilsililo y metacrilato de metoxialquilo y sal de cobre de colofonia o sal de cobre de derivados de colofonia. El agente antiincrustante preferente es el óxido cuproso en combinación con algicidas. Dicha composición de recubrimiento tiene un mal rendimiento en términos de prevención de la incrustación de cirrípedos.

El documento n.º JP2016089167A reivindica composiciones de recubrimiento antiincrustante libres de cobre que contienen copolímero de sililo que contiene metacrilato de triisopropilsililo y (meta)acrilato de metoxietilo y Tralopyril, proporcionando excelente estabilidad de almacenamiento y formando una película de recubrimiento antiincrustante que presenta una excelente resistencia al agua a largo plazo (p. ej., resistencia al agrietamiento).

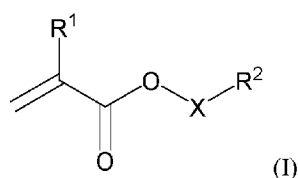
El documento n.º WO2013/073580 reivindica copolímeros de sililo que comprenden unidades estructurales tanto de acrilato de triisopropilsililo como de metacrilato de triisopropilsililo en proporciones específicas, proporcionando composiciones de recubrimiento antiincrustante que presentan estabilidad de almacenamiento a largo plazo y películas de recubrimiento antiincrustante que presenten propiedades mecánicas a largo plazo. Los ejemplos comparativos muestran las malas propiedades mecánicas del copolímero de acrilato de triisopropilsililo y del copolímero de metacrilato de triisopropilsililo, respectivamente. Ninguno de los copolímeros de sililo ejemplificados contienen ningún comonómero hidrofílico.

Por lo tanto, existe una necesidad de copolímeros de éster silílico (y, por lo tanto, composiciones antiincrustantes) que puedan combinarse con medetomidina para proporcionar una degradación controlada del recubrimiento antiincrustante, resistencia al agrietamiento y excelentes propiedades antiincrustantes, especialmente excelentes propiedades anticirrípedos. También se desea la estabilidad de almacenamiento a largo plazo.

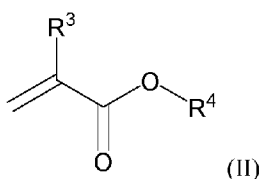
Descripción resumida de la invención

En un aspecto, la invención se refiere a una composición de recubrimiento antiincrustante que comprende: (i) un copolímero de éster silílico que comprende como comonómeros:

- (a) metacrilato de triisopropilsililo,
- (b) un compuesto de Fórmula (I):

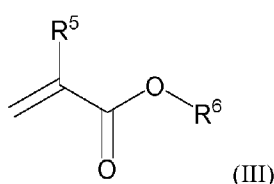


en la que R^1 es hidrógeno o metilo, R^2 es un éter cíclico (tal como oxolano, oxano, dioxolano, dioxano opcionalmente sustituido con alquilo) y X es un alquileo $\text{C}_1\text{-C}_4$, y/o un compuesto de Fórmula (II):



en la que R^3 es hidrógeno o metilo, y R^4 es un sustituyente $\text{C}_3\text{-C}_{18}$ con por lo menos un átomo de oxígeno o nitrógeno, preferentemente por lo menos un átomo de oxígeno, y opcionalmente:

- (c) uno o más comonómeros de Fórmula (III):



en la que R^5 es hidrógeno o metilo, y R^6 es hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_8$,

- (ii) medetomidina, y
- (iii) colofonia o un derivado de la misma,

en donde la composición de recubrimiento antiincrustante presenta un contenido calculado de COV (según la norma ASTM D5201-01) inferior a 400 g/l.

Resulta preferente que el copolímero de éster silílico presente una temperatura de transición vítrea (T_v) de por lo menos 20 °C según medición mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC, por sus siglas en inglés) según el método de la sección de ejemplo descrita en la presente memoria.

La composición de recubrimiento antiincrustante comprende medetomidina y opcionalmente agentes antiincrustantes adicionales. Los agentes antiincrustantes adicionales pueden ser óxido cuproso, piritiona de cobre, Tralopyril o piritiona de zinc. En una realización, además de la medetomidina, la composición de recubrimiento antiincrustante comprende óxido cuproso y piritiona de cobre. En una realización alternativa, además de la medetomidina, la composición de recubrimiento antiincrustante comprende Tralopyril y piritiona de zinc. En este aspecto, la composición de recubrimiento antiincrustante puede estar, por lo tanto, libre de un agente antiincrustante inorgánico basado en cobre.

En otro aspecto, la invención proporciona un procedimiento para proteger un objeto frente a la incrustación, en donde dicho procedimiento comprende recubrir por lo menos una parte de dicho objetivo que está sujeto a incrustación, con una composición de recubrimiento antiincrustante tal como se define en la presente memoria.

la invención se refiere, además, a objetos recubiertos con la composición de recubrimiento antiincrustante tal como se define en la presente memoria.

Visto desde otro aspecto, la invención se refiere a la utilización del copolímero de éster vinílico definida en la presente memoria, en una composición de recubrimiento antiincrustante que comprende medetomidina, es decir, como un aglutinante para dicha composición.

Definiciones

Las expresiones "composición de recubrimiento antiincrustante marina", "composición de recubrimiento antiincrustante" o simplemente "composición de recubrimiento", se refieren a una composición que resulta adecuada para la utilización en medios marinos.

La expresión "grupo hidrocarbilo" se refiere a cualquier grupo que contenga átomos de C y átomos de H únicamente y, por lo tanto, cubre los grupos alquilo, alquenilo, arilo, cicloalquilo, arilalquilo, etc.

El término "(meta)acrilato" se refiere a un metacrilato o acrilato.

El término "colofonia" utilizado en el texto a continuación se utiliza para cubrir "colofonia o derivados de la misma".

El término "aglutinante" define parte de la composición que incluye el copolímero de éster silílico y cualesquiera otros componentes que juntos forman una matriz que proporciona sustancia y resistencia a la composición. Normalmente, el término "aglutinante" utilizado en la presente memoria se refiere al copolímero de éster silílico junto con cualquier colofonia que pueda incluirse.

Descripción detallada de la invención

En una realización, la composición de recubrimiento antiincrustante de la invención comprende un copolímero de éster silílico que incluye por lo menos los comonómeros metacrilato de triisopropilsililo y un (meta)acrilato hidrofílico. Pueden encontrarse presentes adicionalmente comonómeros de (meta)acrilato de éster silílico, comonómeros de (meta)acrilato hidrofílicos y/o comonómeros de (meta)acrilato no hidrofílicos, tal como se indica en la presente memoria.

Comonómeros de copolímero de éster silílico

En una realización, el copolímero de éster silílico incluye por lo menos los comonómeros metacrilato de triisopropilsililo (a) y por lo menos un monómero hidrofílico (b).

Donde se proporciona un % en peso de un comonómero dado en el copolímero de éster silílico, el % en peso es respecto a la suma total (en peso) de cada monómero presente en el copolímero. De esta manera, si el metacrilato de triisopropilsililo (a) y el monómero (meta)acrilato hidrofílico (b) son los únicos monómeros en el copolímero de éster silílico, el % en peso de metacrilato de triisopropilsililo se calcula como $[\text{metacrilato de triisopropilsililo (a) (peso)} / (\text{metacrilato de triisopropilsililo (en peso)} + \text{monómero (meta)acrilato hidrofílico (b) (peso)})] \times 100 \%$. En el caso de que solo estén presentes metacrilato de triisopropilsililo (a), monómero de (meta)acrilato hidrofílico (b) y metacrilato

de metilo, el % en peso de metacrilato de triisopropilsililo se calcula como [metacrilato de triisopropilsililo (a) (peso) / (metacrilato de triisopropilsililo (peso) + monómero de (meta)acrilato hidrofílico (b) (peso) + metacrilato de metilo (peso))] x 100 %.

El copolímero preferentemente comprende >80 % en peso, preferentemente >90 % en peso, más preferentemente >95 % en peso, especialmente >98 % en peso de la combinación de metacrilato de triisopropilsililo (a), uno o más comonómeros de (meta)acrilato hidrofílico (b) y uno o más comonómeros de (meta)acrilato no hidrofílicos (c).

El componente (a) es metacrilato de triisopropilsililo, que preferentemente forma 5 % a 80 % en peso del copolímero, preferentemente 25 % a 75 % en peso, especialmente 30 % a 70 % en peso.

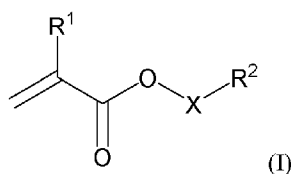
El componente (b) (total) preferentemente forma 2 % a 50 % en peso del copolímero, preferentemente 2 % a 40 % en peso del copolímero, especialmente 5 % a 40 % en peso del copolímero, más especialmente 5 % a 35 % en peso. Estos valores de % en peso se refieren al total de comonómeros componente (b) presente.

La proporción (a):(b) (peso/peso) preferentemente está comprendida en el intervalo de 40:60 a 95:5, preferentemente en el intervalo de 50:50 a 95:5, especialmente en el intervalo de 50:50 a 90:10, lo más preferentemente en el intervalo de 50:50 a 85:15. Resulta preferente que la fracción en peso de (a) en el copolímero sea superior a la del componente (b).

La cantidad de (a)+(b) en el copolímero es preferentemente como máximo 95 % en peso, tal como, como máximo, 90 % en peso, especialmente como máximo 85 % en peso. La cantidad de (a)+(b) en el copolímero puede estar comprendida en el intervalo de 30 % a 95 % en peso o 40 % a 85 % en peso.

Componente (b) de uno o más comonómeros de (meta)acrilato hidrofílico

En determinadas realizaciones, el copolímero de éster silílico contiene por lo menos un comonómero de Fórmula (I):



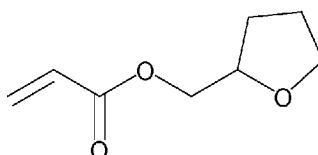
en la que R¹ es hidrógeno o metilo, R² es éter cíclico (tal como oxolano, oxano, dioxolano, dioxano opcionalmente sustituido con alquilo) y X es un alquileo C₁-C₄, preferentemente un alquileo C₁-C₂.

El éter cíclico puede contener un único átomo de oxígeno en el anillo o 2 o 3 átomos de oxígeno en el anillo. El éter cíclico puede contener un anillo que comprende entre 2 y 8 átomos de carbono, tal como entre 3 y 5 átomos de carbono. El anillo completo podría comprender entre 4 y 8 átomos, tal como 5 o 6 átomos.

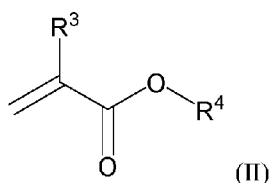
El anillo de éter cíclico puede sustituirse, tal como con uno o más, tal como un, grupo alquilo C₁-C₆. Ese grupo sustituyente puede encontrarse en cualquier posición en el anillo, incluyendo la posición que se une al grupo X.

Entre los compuestos adecuados de fórmula (I) se incluyen acrilato de tetrahydrofurfurilo, metacrilato de tetrahydrofurfurilo, metacrilato de isopropilidén-glicerol, metacrilato de glicerolformal y acrilato de trimetilolpropano-formal cíclico.

La Fórmula (I) lo más preferentemente representa acrilato de tetrahydrofurfurilo que presenta la estructura siguiente:



En una realización adicional, el copolímero puede incluir uno o más comonómeros de Fórmula (II):



en la que R^3 es hidrógeno o metilo, y R^4 es un sustituyente C_3 - C_{18} que contiene por lo menos un átomo de oxígeno o nitrógeno, preferentemente por lo menos un átomo de oxígeno.

Tal como se ha indicado en la fórmula anterior, la expresión "(meta)acrilato hidrofílico" requiere que el grupo R^4 en la Fórmula (II) incluya por lo menos un átomo de oxígeno o nitrógeno, preferentemente por lo menos un átomo de oxígeno. Tal como se explica en detalle posteriormente, también pueden estar presentes comonómeros de (meta)acrilato no hidrofílico adicionales de Fórmula (III), en la que la unidad R^6 consiste en solo átomos de C y H.

En una realización, el copolímero de éster silílico contiene por lo menos un comonómero de Fórmula (II), anteriormente, en la que el grupo R^4 es de fórmula $-(CH_2CH_2O)_m-R^7$, donde R^7 es un sustituyente hidrocarbilo C_1 - C_{10} , preferentemente un sustituyente alquilo C_1 - C_{10} o arilo C_6 - C_{10} , y "m" es un número entero comprendido en el intervalo de 1 a 6, preferentemente de 1 a 3. Preferentemente, R^4 es de fórmula $-(CH_2CH_2O)_m-R^7$, en la que R^7 es un sustituyente alquilo, preferentemente metilo o etilo, y "m" es un número entero comprendido en el intervalo de 1 a 3, preferentemente es 1 o 2.

En una realización, el copolímero de éster silílico incluye uno o más de metacrilato de 2-metoxietilo, acrilato de 2-metoxietilo, metacrilato de 2-etoxietilo, metacrilato de 2-(2-etoxietoxi) etilo y acrilato de 2-(2-etoxietoxi) etilo.

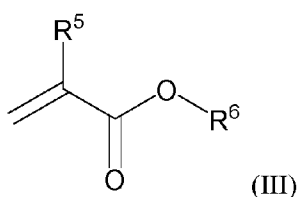
El comonómero o comonómeros particularmente preferentes incluyen acrilato de 2-metoxietilo, metacrilato de 2-metoxietilo, metacrilato de 2-etoxietilo, acrilato de 2-(2-etoxietoxi) etilo, metacrilato de 2-(2-etoxietoxi) etilo, acrilato de tetrahydrofurfurilo y metacrilato de tetrahydrofurfurilo.

Tal como se utiliza en la presente memoria, la Fórmula (I) y la Fórmula (II) definen un comonómero de (meta)acrilato "polar" o un comonómero de (meta)acrilato "hidrofílico". La utilización de dichos comonómeros con metacrilato de triisopropilsililo garantiza la formación de un aglutinante que presente una degradación controlada.

Resulta preferente que el copolímero de éster silílico comprenda un comonómero de Fórmula (I) o un comonómero de Fórmula (II). Generalmente no resulta preferente que un monómero de ambas de dichas fórmulas esté presente.

Uno o más comonómeros de (meta)acrilato no hidrofílicos (c).

El copolímero de éster silílico puede incluir uno o más comonómeros de (meta)acrilato no hidrofílicos adicionales de Fórmula (III):



en la que R^5 es hidrógeno o metilo, y R^6 es un sustituyente hidrocarbilo C_1 - C_8 , preferentemente un sustituyente alquilo C_1 - C_8 , lo más preferentemente metilo, etilo, n-butilo o 2-etilhexilo. Los comonómeros según la fórmula (III) se denominan comonómeros "no hidrofílicos" en la presente memoria.

En todas las realizaciones de la invención, el copolímero de éster silílico preferentemente incluye por lo menos un metacrilato no hidrofílico adicional y/o comonómero de acrilato no hidrofílico. En donde está presente uno o más comonómeros de (meta)acrilato no hidrofílicos, la suma de estos comonómeros de (meta)acrilato no hidrofílico en el copolímero de éster silílico es preferentemente como máximo de 60 % en peso, preferentemente superior a 55 % en peso, tal como en el intervalo de entre 10 % y 55 % en peso, especialmente en el intervalo de entre 10 % y 50 % en peso.

En una realización preferente, los comonómeros metacrilato de triisopropilsililo (a), el componente (b) y uno o más comonómeros de (meta)acrilato no hidrofílicos cualesquiera según la Fórmula (III) juntos forman >80 % en peso, preferentemente >90 % en peso, especialmente >95 % en peso de los comonómeros en el copolímero de éster silílico.

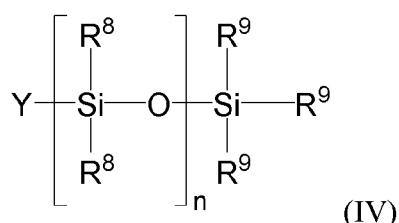
En una realización preferente, el copolímero de éster silílico incluye uno o más de los comonómeros no hidrofílicos metacrilato de metilo y/o acrilato de n-butilo.

En todas las realizaciones de la invención resulta preferente la inclusión de metacrilato de metilo. En caso de estar presente, el metacrilato de metilo está presente preferentemente en una cantidad de entre 2 % y 60 % en peso, preferentemente de entre 5 % y 50 % en peso del copolímero. En una realización preferente, el metacrilato de triisopropilsililo (a), el componente (b) y metacrilato de metilo juntos forman >50 % en peso, preferentemente >55 % en peso, especialmente >60 % en peso de los comonómeros en el copolímero éster silílico.

En caso de estar presente, el acrilato de n-butilo está presente preferentemente en una cantidad de entre 1 % y 30 % en peso, especialmente de entre 2 % y 25 % en peso.

Comonómeros de (meta)acrilato de sililo adicionales

El copolímero de éster silílico puede incluir comonómeros de (meta)acrilato de sililo adicionales. En caso de estar presente, cualquier comonómero de (meta)acrilato de sililo adicional aparte de metacrilato de triisopropilsililo preferentemente no forma más de 20 % en peso del copolímero, preferentemente no más de 10 % en peso del copolímero. En caso de estar presente, los comonómeros de (meta)acrilato de sililo adecuados son preferentemente de Fórmula (IV):



en la que:

R^8 se seleccionan, cada uno independientemente, de grupos de alquilo C_1 - C_4 lineales o ramificados,
 R^9 se seleccionan, cada uno independientemente, del grupo que consiste en grupos de alquilo C_1 - C_{20} lineales o ramificados, grupos cicloalquilo C_3 - C_{12} , grupos arilo C_6 - C_{20} sustituidos opcionalmente y grupos $-OSi(R^{10})_3$,
 cada R^{10} es, independientemente, un grupo de alquilo C_1 - C_4 lineal o ramificado,
 "n" es un número entero entre 0 y 5,
 Y es un grupo etilénicamente instaurado, tal como grupo acrililoilo, grupo metacrililoilo, grupo (metacrililoilo)alquilencarbonilo y grupo (acrililoilo)alquilencarbonilo. Se apreciará que el metacrilato de triisopropilsililo debe considerarse excluido de la Fórmula (IV) ya que siempre está presente en el copolímero de éster silílico de la invención.

El término "alquilo" pretende cubrir grupos de alquilo tanto lineales como ramificados, tales como metilo, etilo, isopropilo, propilo y butilo. Entre los grupos de cicloalquilo particularmente preferentes se incluyen ciclohexilo y ciclohexilo sustituido.

Entre los ejemplos de los grupos de arilo sustituido se incluyen grupos arilo sustituidos con por lo menos un sustituyente seleccionado de halógenos, grupos alquilo que presentan entre 1 y aproximadamente 8 átomos de carbono, grupos acilo o un grupo nitro. Entre los grupos arilo particularmente preferentes se incluyen fenilo, bencilo, fenalquilo o naftilo sustituidos o no sustituidos.

Idealmente, los monómeros de éster silílico preferentes están basados en compuestos de Fórmula (IV) en la que "n" es 0, es decir, aquellos de fórmula $Y-Si(R^9)_3$.

Los ejemplos de monómeros que contienen una funcionalidad de éster silílico son bien conocidos.

Entre los monómeros tal como se definen mediante la Fórmula general (IV) se incluyen:

monómeros de éster silílico de ácido acrílico y ácido metacrílico, tales como acrilato de triisopropilsililo, (meta)acrilato de trietilsililo, (meta)acrilato de tri-n-propilsililo, (meta)acrilato de trietilsililo, (meta)acrilato de tri-n-propilsililo, (meta)acrilato de tri-n-butilsililo, (meta)acrilato de triisobutilsililo, (meta)acrilato de tri-terc-butilsililo, (meta)acrilato de tri-sec-butilsililo, (meta)acrilato de tri-n-pentilsililo, (meta)acrilato de triisopentilsililo, (meta)acrilato de tri-n-hexilsililo, (meta)acrilato de tri-n-octilsililo, (meta)acrilato de tri-n-dodecilsililo, (meta)acrilato de trifenilsililo, (meta)acrilato de tri-(p-metilfenil)sililo, (meta)acrilato de tribencilsililo, (meta)acrilato de etildimetilsililo, (meta)acrilato de n-propildimetilsililo, (meta)acrilato de isopropildimetilsililo, (meta)acrilato de n-butildimetilsililo, (meta)acrilato de isobutildimetilsililo, (meta)acrilato de terc-butildimetilsililo, (meta)acrilato de n-pentildimetilsililo, (meta)acrilato de n-hexildimetilsililo, (meta)acrilato de neohexildimetilsililo, (meta)acrilato de t-hexildimetilsililo, (meta)acrilato de n-octildimetilsililo, (meta)acrilato de n-decildimetilsililo, (meta)acrilato de dodecildimetilsililo, (meta)acrilato de n-octadecildimetilsililo,

(meta)acrilato de ciclohexildimetilsililo, (meta)acrilato de fenildimetilsililo, (meta)acrilato de bencildimetilsililo, (meta)acrilato de fenetildimetilsililo, (meta)acrilato de (3-fenilpropil)dimetilsililo, (meta)acrilato de p-tolidimetilsililo, (meta)acrilato de isopropildietilsililo, (meta)acrilato de n-butildiisopropilsililo, (meta)acrilato de n-octildiisopropilsililo, (meta)acrilato de metildi-n-butilsililo, (meta)acrilato de metildiciclohexilsililo, (meta)acrilato de metildifenilsililo, (meta)acrilato de terc-butildifenilsililo, (meta)acrilato de nonametiltetrasiloxi, (meta)acrilato de bis(trimetilsiloxi)metilsililo, (meta)acrilato de tris(trimetilsiloxi)sililo y otros descritos en los documentos n.º WO2014/064048 y n.º WO03/080747.

El copolímero de éster silílico puede comprender tanto acrilato de triisopropilsililo como metacrilato de triisopropilsililo.

Propiedades del copolímero de éster silílico

El polímero que contiene grupos de éster organosilílico puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla de monómeros en la presencia de un iniciador de polimerización mediante cualquiera de diversos métodos, tales como la polimerización en solución, la polimerización en masa, la polimerización en emulsión y la polimerización en suspensión, de una manera convencional o mediante técnicas de polimerización controlada. Durante la preparación de una composición de recubrimiento utilizando dicho polímero que contiene grupos de éster organosilílico, el polímero preferentemente se diluye con un solvente orgánico para obtener una solución de polímero con una viscosidad apropiada. Desde este punto de vista, resulta deseable utilizar la polimerización en solución.

Entre los ejemplos de iniciadores de polimerización se incluyen compuestos azo, tales como dimetil-2,2'-azobis(2-metilpropionato), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(isobutironitrilo) y 1,1'-azobis(cianociclohexano), y peróxidos, tales como peroxipivalato de terc-amilo, peroxipivalato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxidietilacetato de terc-butilo, peroxiisobutirato de terc-butilo, peroxibenzoato de terc-butilo, 1,1-di(terc-amilperoxi)ciclohexano, 2-etilhexilcarbonato de terc-amilperoxi, isopropilcarbonato de terc-butilperoxi, 2-etilhexilcarbonato de terc-butilperoxi, poli-terc-butilperoxycarbonato de poliéter, peróxido de di-terc-butilo y peróxido de dibenzoilo. Estos compuestos se utilizan solos o en forma de una mezcla de dos o más de los mismos.

Entre los ejemplos del solvente orgánico se incluyen hidrocarburos aromáticos, tales como xileno, tolueno, mesitileno; cetonas, tales como metiletilcetona, metilisobutilcetona, metilamilcetona, metilisoamilcetona, ciclopentanona y ciclohexanona; ésteres, tales como acetato de butilo, acetato de terc-butilo, acetato de amilo, acetato de éter metílico de etilenglicol, éter dimetílico de dietilenglicol, éter dibutílico, dioxano y tetrahidrofurano; alcoholes, tales como n-butanol, isobutanol y alcohol bencílico; éteres alcoholes, tales como butoxietanol y 1-metoxi-2-propanol; hidrocarburos alifáticos, tales como trementina mineral, y opcionalmente una mezcla de dos o más solventes. Dichos compuestos se utilizan solos o en forma de una mezcla de dos o más de los mismos. El copolímero es preferentemente un copolímero aleatorio.

El polímero obtenido de esta manera que contiene grupos de éster organosilílico preferentemente presenta un peso molecular medio en peso de entre 5.000 y 100.000, preferentemente de entre 10.000 y 80.000, más preferentemente de entre 20.000 y 60.000. El peso molecular (Pm) se mide tal como se describe en la sección de ejemplos.

El copolímero presenta una temperatura de transición vítrea (T_v) de por lo menos 15 °C, preferentemente de por lo menos 20 °C, tal como de por lo menos 22 °C, en donde todos los valores se miden según el ensayo de T_v descrito en la sección de ejemplos. Los valores inferiores a 80 °C resultan preferentes, tal como inferiores a 75 °C, p. ej., inferiores a 60 °C.

El copolímero de éster silílico puede proporcionarse en forma de una solución de polímero. La solución de polímero se regula deseablemente para presentar un contenido de sólidos de entre 30 % y 90 % en peso, preferentemente de entre 40 % y 85 % en peso, más preferentemente de entre 40 % y 75 % en peso.

La composición de recubrimiento antiincrustante final de la invención preferentemente comprende entre 0,5 % y 45 % en peso del copolímero de éster silílico, tal como de entre 1 % y 30 % en peso, en particular de entre 5 % y 25 % en peso respecto a la composición de recubrimiento total.

Una composición de recubrimiento antiincrustante de la invención puede comprender opcionalmente una mezcla del copolímero de éster silílico de la invención y otros copolímeros de éster silílico, por ejemplo tal como se describe en los documentos n.º US 4.593.055, n.º EP 0 646 630, n.º WO 2009/007276 y n.º EP 2 781 567.

Componente colofonia

Se utilizó colofonia par ajustar las propiedades de autopulimentación y las propiedades mecánicas de la película de recubrimiento antiincrustante. Las composiciones de recubrimiento antiincrustante de la invención preferentemente comprenden por lo menos 0,5 % en peso de colofonia, tal como por lo menos 1 % en peso. El límite superior de componentes de colofonia puede ser de 25 % en peso, tal como de 15 % en peso.

La colofonia utilizada en la invención puede ser una colofonia o un derivado de la misma, tal como una sal de la misma, p. ej., tal como se indica posteriormente. Entre los ejemplos de materiales de colofonia se incluyen colofonia de madera, colofonia de aceite de sebo y colofonia de goma; derivados de colofonia, tales como colofonia hidrogenada y parcialmente hidrogenada, colofonia desproporcionada, colofonia dimerizada, colofonia polimerizada, ésteres de ácido maleico, ésteres de ácido fumárico, ésteres de glicerol, ésteres de metilo, ésteres de pentaeritritol y otros ésteres de colofonia y colofonia hidrogenada, resinato de cobre, resinato de zinc, resinato de calcio, resinato de magnesio y otros resinatos metálicos de colofonia y colofonia polimerizada, y otros, tal como se describe en el documento n.º WO 97/44401. Resultan preferentes la colofonia de goma y los derivados de colofonia de goma.

En la presente invención, la composición antiincrustante preferentemente comprende entre 0,5 % y 25 % en peso, preferentemente entre 1 % y 20 % en peso de un material de colofonia, preferentemente entre 2 % y 15 % en peso.

Las propiedades del recubrimiento antiincrustante pueden ajustarse mediante modificación de las cantidades relativas de copolímero de éster silílico y componentes de colofonia.

Otros componentes aglutinantes

Además del copolímero de éster silílico y opcionalmente la colofonia, puede utilizarse un aglutinante adicional para ajustar las propiedades de la película de recubrimiento antiincrustante. Entre los ejemplos de aglutinantes que pueden utilizarse además de los copolímeros de éster silílico y colofonias de la invención se incluyen:

polímeros y copolímeros (meta)acrílicos, en particular aglutinantes acrilato, tales como poli(*n*-butil-acrilato), poli(acrilato de *n*-butilo-*co*-éter vinílico de isobutilo) y otros, tal como se indican en los documentos n.º WO03/070832 y n.º EP2128208;

polímeros y copolímeros de éter vinílico, tales como poli(éter metilvinílico), poli(éter etilvinílico), poli(éter isobutylvinílico), poli(cloruro de vinilo-*co*-éter vinílico de isobutilo);

polímeros funcionales ácidos en los que se bloquea el grupo ácido con metales divalentes unidos a un residuo orgánico monovalente, por ejemplo tal como se describe en los documentos n.º EP 0 204 456 y n.º EP 0 342 276; o metales divalentes unidos a un residuo hidroxilo, por ejemplo tal como se describe en los documentos n.º GB 2 311 070 y n.º EP 0 982 324, o amina, por ejemplo tal como se describe en el documento n.º EP 0 529 693;

copolímeros hidrofílicos, por ejemplo, copolímeros de (meta)acrilato tal como se indican en el documento n.º GB 2 152 947 y copolímeros de poli(N-vinilpirrolidona) y otros copolímeros, tal como se indica en el documento n.º EP 0 526 441; poliésteres alifáticos, tales como poli(ácido láctico), poli(ácido glicólico), poli(ácido 2-hidroxibutírico), poli(ácido 3-hidroxibutírico), poli(ácido 4-hidroxivalérico), policaprolactona y copolímero de poliéster alifático que contiene dos o más de las unidades seleccionadas de las unidades anteriormente indicadas;

poliésteres que contienen metal, por ejemplo tal como se indica en los documentos n.º EP 1 033 392 y n.º EP 1 072 625;

polioxalatos, tal como se indica en el documento n.º WO2009/100908 y otros polímeros de condensación, tal como se indica en el documento n.º WO 96/14362;

resinas alquídicas y resinas alquídicas modificadas;

resina de hidrocarburo, p. ej., tal como se indica en el documento n.º WO2011/092143, tal como resina de hidrocarburo formada únicamente a partir de la polimerización de por lo menos un monómero seleccionado de un monómero alifático C5, un monómero aromático C9, un monómero de indeno-cumarona, o un terpeno, o mezclas de los mismos.

En el caso de que, además de la colofonia y copolímero de éster silílico, esté presente un aglutinante adicional, la proporción en peso de uno o más copolímeros de sililo:aglutinante puede estar comprendida entre 30:70 y 95:5, preferentemente entre 35:65 y 90:10, especialmente entre 40:60 y 80:20. Estas proporciones preferentes se refieren a la cantidad de uno o más copolímeros de sililo y aglutinante adicional únicamente, es decir, la colofonia no está incluida.

Son aglutinantes adicionales especialmente adecuados, los polímeros y copolímeros (meta)acrílicos.

Biocida

El recubrimiento antiincrustante comprende adicionalmente un compuesto capaz de prevenir o eliminar la incrustación marina sobre o de una superficie. En este aspecto, debe estar presente el 4-[1-(2,3-dimetilfenil)etil]-1H-imidazol [medetomidina].

Además de dicho biocida, pueden estar presentes otros compuestos antiincrustantes. Las expresiones agente antiincrustante, antiincrustante, biocida y tóxico se utilizan en la industria para describir compuestos conocidos que actúan evitando las incrustaciones marinas sobre una superficie. Los agentes antiincrustantes de la invención son agentes antiincrustantes marinos.

La composición de recubrimiento puede incluir un biocida de cobre, preferentemente óxido cuproso (Cu₂O) y/o piritiona de cobre. El material de óxido cuproso presenta una distribución típica de diámetro de partícula de entre 0,1 y 70 µm

y un tamaño de partícula medio (d50) de entre 1 y 25 µm. El material de óxido cuproso puede contener un agente estabilizante para evitar la oxidación superficial y la aglomeración. Entre los ejemplos de óxido cuproso disponibles comercialmente se incluyen Nordox Cuprous Oxide Red Paint Grade, Nordox, XLT de Nordox AS, óxido cuproso de Furukawa Chemicals Co., Ltd.; Red Copp 97N, Purple Copp, Lolo Tint 97N, Chemet CDC, Chemet LD de American Chemet Corporation; rojo óxido cuproso de Spiess-Urania; Cuprous oxide Roast, Cuprous oxide Electrolytic de Taixing Smelting Plant Co., Ltd.

Las composiciones de recubrimiento de la invención pueden contener otros biocidas, tal como se describe en el documento n.º WO2014/064048. Son agentes biológicamente activos adicionales preferentes, óxido cuproso, tiocianato de cobre, piritiona de zinc, piritiona de cobre, etilén-bis(ditiocarbamato de zinc [Zineb], 2-(terc-butilamino)-4-(ciclopropilamino)-6-(metiltio)-1,3,5-triazina [Cubutryne], 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolín-3-ona [DCOIT], N-diclorofluorometiltio-N',N'-dimetil-N-fenilsulfamida [diclorofluanida], N-diclorofluorometiltio-N',N'-dimetil-N-p-tolilsulfamida [tolilfluana], trifenilborano-piridina [TPBP] y 4-bromo-2-(4-clorofenil)-5-(trifluorometil)-1H-pirrol-3-carbonitrilo [Tralopyril].

Puede utilizarse una mezcla de biocidas tal como es conocido de la técnica, ya que diferentes biocidas actúan contra diferentes organismos incrustantes marinos.

Resulta más preferente una mezcla de biocidas activos contra invertebrados marinos, tales como cirrípedos, gusanos tubícolas, briozoos e hidroides; plantas, tales como algas macroscópicas, algas planctónicas y diatomeas, y bacterias.

En una realización, la composición está libre de un biocida de cobre inorgánico. En este aspecto, la opción más preferente es una combinación de medetomidina, Tralopyril y uno o más biocidas seleccionados de piritiona de zinc, Zineb y 4,5-dicloro-2-octil-4-isotiazolín-3-ona.

En una realización alternativa, además de la medetomidina, la composición de recubrimiento antiincrustante comprende óxido cuproso y/o tiocianato de cobre, y uno o más biocidas seleccionados de piritiona de cobre, Zineb y 4,5-dicloro-2-octil-4-isotiazolín-3-ona.

En una realización alternativa, el recubrimiento antiincrustante está libre de cobre.

Las cantidades agrupadas de biocidas pueden formar hasta 70 % en peso de la composición de recubrimiento, tal como entre 0,1 % y 60 % en peso, p. ej., entre 0,2 % y 60 % en peso. En el caso de que estén presentes compuestos de cobre inorgánico, una cantidad adecuada de biocida podría ser de entre 20 % y 60 % en peso en la composición de recubrimiento. En el caso de que se eviten los compuestos inorgánicos de cobre, podrían utilizarse cantidades menores, tales como 0,1 % a 20 % en peso, p. ej., 0,2 % a 15 % en peso. Se apreciará que la cantidad de biocida variará dependiendo del uso final y el biocida utilizado.

La cantidad de medetomidina utilizada es pequeña. Las cantidades habituales en la composición son de entre 0,02 % y 1,0 % en peso, tal como de entre 0,05 % y 0,5 % en peso, especialmente de entre 0,1 % y 0,4 % en peso.

Algunos biocidas pueden encapsularse o adsorberse sobre un vehículo inerte o unirse a otros materiales para la liberación controlada. Estos porcentajes se refieren a la cantidad de biocida activo presente y, por lo tanto, no a cualquier vehículo utilizado.

Otros componentes

Además, del copolímero de éster silílico y cualquiera de los componentes opcionales indicados anteriormente, la composición de recubrimiento antiincrustante según la presente invención opcionalmente puede comprender, además, uno o más componentes seleccionados de otros aglutinantes, pigmentos inorgánicos u orgánicos, extensores y cargas, aditivos, solventes y diluyentes.

Son ejemplos de pigmentos, pigmentos inorgánicos tales como dióxido de titanio, óxidos de hierro, óxido de zinc, fosfato de zinc y grafito; pigmentos orgánicos, tales como los compuestos de ftalocianina, los pigmentos azo y el negro de carbono.

Son ejemplos de extensores y cargas, minerales tales como dolomita, plastorita, calcita, cuarzo, barita, magnesita, aragonita, sílice, wollastonita, talco, clorita, mica, caolín y feldespato; compuestos inorgánicos sintéticos, tales como carbonato cálcico, carbonato de magnesio, sulfato de bario, silicato cálcico y sílice; microesferas poliméricas e inorgánicas, tales como perlas de vidrio huecas y macizas no recubiertas o recubiertas, perlas cerámicas huecas y macizas no recubiertas o recubiertas, perlas porosas y compactas de materiales poliméricos, tales como poli(metacrilato de metilo), poli(metacrilato de metilo-co-dimetacrilato de etilenglicol), poli(estireno-codimetacrilato de etilenglicol), poli(estireno-co-divinilbenceno), poliestireno y poli(cloruro de vinilo).

Son ejemplos de aditivos que pueden añadirse a una composición de recubrimiento antiincrustante, agentes de refuerzo, agentes tixotrópicos, agentes espesantes, agentes antisedimentación, agentes humectantes y dispersantes, plastificadores y solventes.

Son ejemplos de agentes de refuerzo, escamas y fibras. Entre las fibras se incluyen fibras inorgánicas naturales y sintéticas, tales como fibras que contienen silicio, fibras de carbono, fibras de óxido, fibras de carburo, fibras de nitrato, 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 polivinilcloruro, fibras de polietileno y otras, tal como se describe en el documento n.º WO00/77102. Preferentemente, las fibras presentan una longitud media de entre 25 y 2.000 µm y un grosor medio de entre 1 y 50 µm, con una proporción entre la longitud media y el grosor medio de por lo menos 5.

Son ejemplos de agentes tixotrópicos, agentes espesantes y agentes antisedimentación, sílices, tales como sílices ahumadas, arcillas organo-modificadas, ceras de amida, ceras de poliamida, derivados de amida, ceras de polietileno, ceras de polietileno oxidado, cera de aceite de ricino hidrogenado, etilcelulosa, estearatos de aluminio y mezclas de los mismos.

Son ejemplos de plastificadores, los plastificadores poliméricos, parafinas cloradas, ftalatos, ésteres de fosfato, sulfonamidas, adipatos, aceites vegetales epoxidados e isobutirato de acetato de sacarosa.

Entre los ejemplos de agentes deshidratantes y agentes de secado se incluyen sulfato de calcio anhidro, hemihidrato de sulfato cálcico, sulfato de magnesio anhidro, sulfato sódico anhidro, sulfato de zinc anhidro, tamices moleculares y zeolitas; ortoésteres, tales como ortoformato de trimetilo, ortoformato de trietilo, ortoformato de tripropilo, ortoformato de triisopropilo, ortoformato de tributilo, ortoacetato de trimetilo y ortoacetato de trietilo; cetales, acetales, éteres de enol; ortoboratos, tales como borato de trimetilo, borato de trietilo, borato de tripropilo, borato de triisopropilo, borato de tributilo y borato de tri-terc-butilo; silanos, tales como tetraetoxisilano, trimetoximetilsilano, trietoximetilsilano, feniltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano y polisilicato de etilo, e isocianatos, tales como isocianato de p-toluenosulfonilo.

Los agentes deshidratantes y agentes de secado preferentes son silanos, tales como tetraetoxisilano, y compuestos inorgánicos. La utilización de un silano y una colofonia o derivado de la misma resulta especialmente preferente.

Son ejemplos de estabilizantes que contribuyen a la estabilidad de almacenamiento de la composición de recubrimiento antiincrustante, compuestos de carbodiimida, tales como bis(2,6-diisopropilfenil)carbodiimida y 1,3-di-p-tolilcarbodiimida y otros, tal como se describe en el documento n.º EP 2 725 073.

En general, puede estar presente cualquiera de dichos componentes opcionales, en una cantidad comprendida entre 0,1 % y 20 % en peso, habitualmente de entre 0,5 % y 20 % en peso, preferentemente de entre 0,75 % y 15 % en peso de la composición antiincrustante. Se apreciará que la cantidad de dichos componentes opcionales variará dependiendo del uso final.

Resulta altamente preferente que la composición antiincrustante contenga un solvente. Este solvente preferentemente es volátil y preferentemente es orgánico. Son ejemplos de solventes y diluyentes orgánicos, hidrocarburos aromáticos tales como xileno, tolueno y mesitileno; cetonas, tales como metiletilcetona, metilisobutilcetona, metilisoamilcetona, metilamilcetona, diisobutilcetona, metilpropilcetona, ciclopentanona y ciclohexanona; ésteres, tales como acetato de butilo, acetato de terc-butilo, acetato de amilo, acetato de isoamilo, acetato de éter metílico de etilenglicol, propionato de propilo y propionato de butilo; éteres, tales como éter dimetílico de etilenglicol, éter dimetílico de dietilenglicol, éter dibutílico, dioxano y tetrahidrofurano; alcoholes, tales como n-butanol, isobutanol y alcohol bencílico; éteres alcoholes, tales como butoxietanol y 1-metoxi-2-propanol; hidrocarburos alifáticos, tales como trementina mineral, y opcionalmente una mezcla de dos o más solventes y diluyentes.

Los solventes preferentes son solventes aromáticos, especialmente xileno y mezclas de hidrocarburos aromáticos.

La cantidad de solvente es preferentemente lo más baja posible. El contenido de solvente puede ser de hasta 50 % en peso de la composición, preferentemente de hasta 45 % en peso de la composición, tal como de hasta 40 % en peso, aunque puede ser de tan solo 15 % en peso o menos, p. ej., de 10 % en peso o menos. Nuevamente, el experto en la materia apreciará que el contenido de solvente variará dependiendo de los demás componentes presentes y el uso final de la composición de recubrimiento.

Alternativamente, el recubrimiento puede dispersarse en un no solvente orgánico para los componentes formadores de película en la composición de recubrimiento o en una dispersión acuosa.

La composición de recubrimiento antiincrustante de la invención preferentemente debería presentar un contenido de sólidos superior a 40 % vol., p. ej., superior a 45 % vol., tal como superior a 50 % vol., preferentemente superior a 55 % vol.

La composición de recubrimiento antiincrustante de la invención presentará un contenido de compuestos orgánicos volátiles (COV) inferior a 400 g/l, p. ej., inferior a 390 g/l. El contenido de COV se calcula de acuerdo con la norma ASTM D5201-01.

La composición de recubrimiento antiincrustante de la invención puede aplicarse en la totalidad o parte de cualquier superficie del objeto que está sujeta a incrustaciones. La superficie puede encontrarse permanente o intermitentemente bajo el agua (p. ej., por el movimiento de las mareas, una carga variable o el oleaje). La superficie del objeto normalmente será el casco de una embarcación o la superficie de un objeto marino fijo, tal como una plataforma petrolífera o una boya. La aplicación de la composición de recubrimiento puede llevarse a cabo mediante cualesquiera medios convenientes, p. ej., mediante pintado (p. ej., con brocha o rodillo) o pulverizando el recubrimiento sobre el objeto. Normalmente, la superficie necesitará separarse del agua marina para permitir el recubrimiento. La aplicación del recubrimiento puede llevarse a cabo tal como es conocido convencionalmente de la técnica.

Al aplicar el recubrimiento antiincrustante en un objetivo (p. ej., el casco de una embarcación), la superficie del objeto no está protegida únicamente por una sola capa de antiincrustante. Dependiendo de la naturaleza de la superficie, el recubrimiento antiincrustante puede aplicarse directamente en un sistema de recubrimiento existente, que comprende varias capas de pintura de diferentes tipos genéricos (p. ej., epoxi, poliéster, vinilo o acrílico, o mezclas de los mismos). Partiendo de una superficie no recubierta (p. ej., acero, aluminio, plástico, composite, fibra de vidrio o fibra de carbono), el sistema de recubrimiento completo normalmente comprenderá una o dos capas de un recubrimiento anticorrosión, una capa de recubrimiento de unión y una o dos capas de pintura antiincrustante. En casos excepcionales, pueden aplicarse capas adicionales de pintura antiincrustante. En el caso de que la superficie sea un recubrimiento antiincrustante limpio e intacto de una aplicación previa, la nueva pintura antiincrustante puede aplicarse directamente, normalmente como una o dos capas, y más capas en casos excepcionales.

A continuación, se define la invención en referencia a los ejemplos no limitativos siguientes.

Ejemplos

Materiales y métodos

Ensayos

Determinación de la viscosidad de la solución de polímero

La viscosidad de los polímeros se determinó de acuerdo con la norma ASTM D2196 utilizando un viscosímetro Brookfield DV-I con husillo LV-2 o LV-4 a 12 rpm. Los polímeros se templaron a $23,0\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ antes de las mediciones.

Determinación del contenido de sólidos de las soluciones de polímero

Se determinó el contenido de sólidos en las soluciones de polímero de acuerdo con la norma ISO 3251. Se extrajo una muestra de ensayo de $0,5\text{ g} \pm 0,1\text{ g}$ y se secó en un horno ventilado a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos. Se consideró que el peso del material residual era la materia no volátil (MNV). El contenido de materia no volátil se expresa en porcentaje en peso. El valor se expresa como la media de tres mediciones paralelas.

Determinación de la distribución de pesos moleculares medios de polímero

Los polímeros se caracterizaron mediante medición por cromatografía de permeación en gel (CPG). Se determinó la distribución de pesos moleculares (DPM) utilizando un instrumento PL-GPC 50 de Polymer Laboratories, con dos columnas PLgel 5 μm Mixed-D 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 (IR). Las columnas se calibraron utilizando patrones de poliestireno Easivials PSH de Polymer Laboratories. Los datos se procesaron utilizando el software Cirrus de Polymer Labs. Las muestras se prepararon mediante disolución de una cantidad de solución de polímero correspondiente a 25 mg de polímero seco en 5 ml de THF. Las muestras se conservaron durante un mínimo de 3 horas a temperatura ambiente antes del muestreo para la medición de CPG. En las tablas se proporciona el peso molecular medio en peso (P_w), el peso molecular medio en número (P_n) y el índice de polidispersidad (IPD), proporcionado como P_w/P_n .

Determinación de la temperatura de transición vítrea

La temperatura de transición vítrea (T_g) se obtuvo mediante mediciones de calorimetría de barrido diferencial (DSC). Las mediciones de DSC se llevaron a cabo en un DSC Q200 de TA Instruments. Las muestras se prepararon mediante transferencia de una pequeña cantidad de solución de polímero a una cápsula de aluminio y se secaron las muestras durante como mínimo 10 h a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ con 3 h posteriormente a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Las muestras, de aprox. 10 mg de material de polímero seco, se midieron en cápsulas de aluminio abiertas y se registraron los barridos a una tasa de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y una tasa de enfriamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, dentro del intervalo de temperatura de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, con

una cápsula vacía como referencia. Se procesaron los datos utilizando el software Universal Analysis de TA Instruments. El punto de inflexión del intervalo de transición vítrea, tal como se define en la norma ASTM E1356-08, del segundo calentamiento se informa como la T_v de los polímeros.

5 Procedimiento general para la preparación de composiciones de recubrimiento antiincrustante

Se mezclaron los componentes en las proporciones mostradas en la Tabla 2. La mezcla se dispersó en la presencia de microesferas de vidrio (de aprox. 2 mm de diámetro) en una lata de pintura de 250 ml utilizando un agitador vibratorio durante 15 minutos. Se filtraron las microesferas de vidrio antes de los ensayos.

10

Determinación de la viscosidad de la pintura utilizando un viscosímetro de cono y plato

Se determinó la viscosidad de las composiciones de recubrimiento antiincrustante de acuerdo con la norma ISO 2884-1:1999 utilizando un viscosímetro digital de cono y plato configurado a una temperatura de 23 °C, operando a una tasa de cizalla de 10.000 s⁻¹ y proporcionando una medición de viscosidad en el intervalo de 0 a 10 P. El resultado se proporciona como la media de tres mediciones.

15

Cálculo del contenido de compuestos orgánicos volátiles (COV) de la composición de recubrimiento antiincrustante

20 El contenido de compuestos orgánicos volátiles (COV) de la composición de recubrimiento antiincrustante se calculó de acuerdo con la norma ASTM D5201.

Ensayos de agrietamiento acelerado de las películas de recubrimiento

25 Se recubrieron paneles de PVC con un cebador anticorrosión apropiado. Se aplicaron los recubrimientos antiincrustantes en los paneles utilizando un aplicador de película con un tamaño de hueco de 800 µm. Los paneles se secaron durante 72 h a 52 °C antes de la inmersión en agua marina a 40 °C. A intervalos periódicos se sacaron los paneles y se evaluaron. Se evaluaron los paneles para agrietamiento visualmente y bajo una ampliación de 10x tras el secado a temperatura ambiente (TA) durante 24 h y nuevamente después del secado a 52 °C durante 24 h. A continuación, se sumergieron de nuevo los paneles. Las evaluaciones después del secado a 52 °C se muestran en la Tabla 3.

30

Los paneles se evaluaron del modo siguiente:

- 0 – Ausencia de grietas
- 35 1 – Muy pocas grietas
- 2 – Número moderado de grietas
- 3 – Número considerable de grietas
- 4 – Agrietamiento denso

40 Determinación de las tasas de pulimentación de las películas de recubrimiento antiincrustante sobre un disco giratorio en agua marina

Se determinó la tasa de pulimentación mediante medición de la reducción del grosor de la película de recubrimiento durante el tiempo. Para este ensayo, se utilizaron discos de PVC. Se aplicaron las composiciones de recubrimiento en forma de bandas radiales sobre el disco utilizando un aplicador de película con un tamaño de hueco de 300 µm. Se midió el grosor de las películas de recubrimiento secas con un perfilador de superficie. La película seca inicial típica dependerá del contenido de sólidos de la composición de recubrimiento antiincrustante aplicada y de la velocidad de la aplicación. El grosor de película inicial típico para los recubrimientos sometidos a ensayo en la parte de ejemplo era de 100 ± 10 µm. Los discos de PVC se montaron en un eje y se hicieron girar en un recipiente por el que fluía agua marina. La velocidad del eje giratorio proporcionó una velocidad media simulada de 16 nudos sobre el disco. Se utilizó agua marina natural que había sido filtrada, de temperatura ajustada a 25 °C ± 2 °C. Se sacaron los discos de PVC a intervalos periódicos para medir el grosor de la película. Se enjuagaron los discos y se dejaron secar durante la noche a temperatura ambiente antes de medir el grosor de la película. Los resultados se proporcionan como reducción de la película, es decir, la diferencia entre el grosor inicial de la película y el grosor medido en el tiempo dado. La película de recubrimiento se considera que se ha pulimentado totalmente en el caso de que quede sobre la superficie una capa lixiviada y no pulimentada delgada, normalmente de 10 a 20 µm de grosor, o en el caso de que la película haya sido totalmente eliminada por el pulimentado de la superficie. Esto se denota como "PF" en las tablas de resultados.

45

50

55

Determinación de la resistencia a cirrípedos mediante ensayos de inmersión estática en agua marina

60

Se prepararon paneles de PVC mediante la aplicación de una capa de recubrimiento de unión de epóxido de vinilo (Safeguard Plus, fabricado por Jotun) y una capa de un recubrimiento antiincrustante (SeaQuantum Ultra S, fabricado por Jotun). Las composiciones de recubrimiento antiincrustante de la invención se aplicaron mediante la utilización de un aplicador de película con un tamaño de hueco de 400 µm, proporcionando una superficie de ensayo total de aprox. 120 cm². Los paneles de ensayo secos se sumergieron en el mar en aguas subtropicales próximas a Florida, EE. UU. y se inspeccionaron a intervalos regulares. Se evaluó la resistencia a cirrípedos del modo siguiente:

65

- 1: <5 % de cobertura de incrustaciones de cirrípedos
- 2: 5 % a 10 % de cobertura de incrustaciones de cirrípedos
- 3: 10 % a 15 % de cobertura de incrustaciones de cirrípedos
- 4: >15 % de cobertura de incrustaciones de cirrípedos.

La escala de evaluación solo es válida para superficies de ensayo de 100 a 150 cm². Se excluyeron los efectos de borde en el panel, tal como se describe en la norma ASTM D6990-05, sección 7.5, durante las evaluaciones de la película de recubrimiento.

Procedimiento de preparación de las soluciones de copolímero S1 y S9

Se cargaron 53 partes en peso de xileno en un reactor de temperatura controlada dotado de un agitador, un condensador, una admisión de nitrógeno y una admisión de alimentación. El reactor se calentó y mantuvo a la temperatura de reacción de 85 °C. Se preparó una premezcla de metacrilato de triisopropilsililo, metacrilato de 2-metoxietilo, acrilato de n-butilo y metacrilato de metilo en las proporciones mostradas en la Tabla 1 y 1,0 partes de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo). La premezcla se cargó en el reactor a una tasa constante durante 2 horas bajo una atmósfera de nitrógeno. A continuación, se añadieron 0,5 partes de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo. El reactor se mantuvo a la temperatura de reacción durante 2 horas adicionales. Seguidamente, se calentó el reactor a 110 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. Se añadieron 30 partes de xileno para la dilución y el reactor se enfrió hasta la temperatura ambiente.

Procedimiento general de preparación de solución de copolímero S2-S8 y solución de copolímero comparativa CS3-CS4

Se cargó cierta cantidad de solvente en un reactor de temperatura controlada dotado de un agitador, un condensador, una admisión de nitrógeno y una admisión de alimentación. Se calentó el reactor y se mantuvo a la temperatura de reacción proporcionada en la Tabla 1. Se preparó una premezcla de monómeros, iniciador, solventes y agente de transferencia de cadena opcional. La premezcla se cargó en el reactor a una tasa constante durante 2 horas bajo una atmósfera de nitrógeno. Tras 30 minutos adicionales, se realizó una postadición de una solución iniciadora de refuerzo. El reactor se mantuvo a la temperatura de reacción durante 2 horas adicionales. A continuación, se calentó el reactor a 110 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. Se añadió solvente adicional para la dilución y el reactor se enfrió hasta la temperatura ambiente.

Procedimiento para la preparación de solución de copolímero comparativa CS1

Se repitió el ejemplo de producción 4 del documento n.º EP 2 551 309 para la producción de copolímero éster silílico (a3-1) a fin de preparar la solución de copolímero comparativo CS1.

En un reactor de temperatura controlada dotada de un agitador, un condensador, una admisión de nitrógeno y una admisión de alimentación, se introdujeron 100 partes en peso de xileno y se llevó a cabo el calentamiento y la agitación en una corriente de nitrógeno a una temperatura de 85 °C. Manteniendo esta temperatura, se cargó una mezcla de 60 partes de acrilato de triisopropilsililo, 40 partes de metacrilato de metilo y 0,3 partes de 2,2'-azobis(isobutironitrilo) en el reactor a lo largo de 2 horas. Después, se llevó a cabo la agitación durante 4 horas a dicha temperatura y seguidamente se añadieron 0,4 partes de 2,2'-azobis(isobutironitrilo) y se llevó a cabo una agitación adicional durante 4 horas a dicha temperatura, obteniendo una mezcla de reacción incolora y transparente que contenía un copolímero de éster silílico.

Procedimiento para la preparación de solución de copolímero comparativo CS2

Se preparó solución de copolímero CS2 utilizando el procedimiento descrito para la preparación de solución de copolímero CS1. Los ingredientes se utilizaron en las proporciones mostradas en la Tabla 1.

Tabla 1. Ingredientes en partes en peso y propiedades de las soluciones de copolímero.

	Polímero de ejemplo														Ejemplo comparativo			
	Polímero	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	CS1	CS2	CS3	CS4				
Carga del reactor	Xileno	53,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	53,0	100,0	100,0	60,0	60,0				
	Metacrilato de triisopropilsililo	50,0	55,0	50,0	55,0	50,0	55,0	50,0	45,0	60,0	-	-	-	55,0				
	Acrilato de triisopropilsililo	-	-	-	-	-	-	5,0	-	-	60,0	50,0	60,0	-				
	Metacrilato de 2-metoxietilo	30,0	-	-	-	-	-	-	-	25,0	-	-	-	-				
	Acrilato de 2-metoxietilo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,0	7,0	-				
	Acrilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo	-	10,0	-	6,0	-	-	-	10,0	-	-	-	-	-				
	Acrilato de tetrahydrofurilo	-	-	20,0	-	20,0	15,0	17,0	-	-	-	-	-	-				
	Acrilato de n-butilo	10,0	5,0	5,0	15,0	10,0	10,0	8,0	10,0	5,0	-	-	-	20,0				
	Metacrilato de metilo	10,0	30,0	25,0	24,0	20,0	20,0	20,0	35,0	10,0	40,0	45,0	33,0	25,0				
	2,2'-Azobis(2-metilbutironitrilo)	1,00	1,20	1,20	1,20	1,00	1,00	1,00	1,20	1,00	-	-	1,00	1,20				
Carga de refuerzo	2,2'-Azobis(isobutironitrilo)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,30	0,50	-	-				
	2,2'-Azobis(2-metilbutironitrilo)	-	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	-	-	-	0,20	0,20				
	2,2'-Azobis(isobutironitrilo)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,40	0,40	-	-				
	Peroxi-2-etilhexanoato de <i>terc</i> -butilo	0,50	-	-	-	-	-	-	-	0,50	-	-	-	-				
	Xileno	-	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	-	-	-	7,5	7,5				
	Xileno	30,0	15,5	15,5	15,5	15,3	15,3	15,3	15,5	30,0	-	-	15,3	15,5				
	Temperatura de polimerización (°C)	85	85	85	95	95	95	95	85	85	85	85	85	95				
Propiedades de la solución de copolímero	Materia no volátil (% p)	55,4	54,6	55,6	54,4	55,6	55,1	54,8	55,4	53,5	50,4	50,6	55,2	54,6				
	Viscosidad (cP)	665	624	815	284	372	335	303	885	512	460	477	385	340				
	P _m (x1000)	37,4	32,5	38,1	23,4	25,9	24,9	23,9	35,7	37,8	46,8	35,9	29,8	24,7				
	IPD	3,14	2,93	3,32	2,61	2,74	2,71	2,69	2,89	3,05	5,14	3,94	3,56	2,58				
	T _v (°C)	30	45	43	32	34	38	38	33	31	59	47	39	37				

Tabla 2. Formulaciones de pintura; ingredientes en partes en peso.

	P1	P2	CP1	CP2	CP3	CP4
Solución de copolímero de éster silílico	23,0	23,0	23,0	-	-	-
CS3	-	-	-	25,3	25,3	25,3
Otros aglutinantes						
Biocidas						
Solución de colofonia (al 60 % en xileno)	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Óxido cuproso	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0
Pirritona de cobre	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Medetomidina	0,2	0,4	-	0,2	0,4	-
Pigmentos y extensores						
Óxido de hierro rojo	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Dióxido de titanio	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Óxido de zinc	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Talco	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Aditivos						
Tetraetoxisilano	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Cera de poliamida (al 20 % en xileno)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Cera de polietileno oxidado (al 25 % en xileno)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Solvente						
Xileno	8,0	8,0	8,0	5,7	5,7	5,7

Tabla 3. Resistencia al agrietamiento de películas de recubrimiento.

Formulación	Resistencia al agrietamiento	
	2 meses	6 meses
P1	0	0
P2	0	0
CP1	0	0
CP2	4	n.d.
CP3	4	n.d.
CP4	0	n.d.

Tabla 4. Ingredientes en partes en peso de composiciones de recubrimiento antiincrustante

		Ejemplos de pinturas												Ejemplos comparativos			
		PA1	PA2	PA3	PA4	PA5	PA6	PA7	PA8	PA9	CPA1	CPA2	CPA3	CPA4			
Solución de copolímero de éster silílico	S1	24,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
	S2	-	24,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
	S3	-	-	24,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
	S4	-	-	-	-	-	-	24,5	-	-	-	-	-	-			
	S5	-	-	-	-	-	-	-	24,5	-	-	-	-	-			
	S6	-	-	-	24,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
	S7	-	-	-	-	24,5	-	-	-	-	-	-	-	-			
	S8	-	-	-	-	-	-	-	-	24,5	-	-	-	-			
	S9	-	-	-	-	-	24,5	-	-	-	-	-	-	-			
	CS1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	27,0	-	-	-			
Otros aglutinantes	CS2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	24,5	-	-			
	CS3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	24,5			
	CS4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
	Solución de colofonia (al 60 % p en xileno)	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	24,5	12,5	12,5
	Poli(n-butilacrilato)	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
	Piritiona de zinc	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
	Tralopyril	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
	Solución de metotomidina (al 20 % p en 1-metoxi-2-propanol)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Oxido de hierro rojo	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
	Talco	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Pigmentos y extensores	Fosfato de zinc	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0
	Oxido de zinc	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
	Cera de pollamida (al 20 % p en xileno)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Solventes	Tetraetoxisilano	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Xileno	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
	1-Metoxi-2-propanol	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Total		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabla 5. Resultados de propiedades de recubrimiento antiincrustante.

		Ejemplos de pinturas									Ejemplos comparativos			
		PA1	PA2	PA3	PA4	PA5	PA6	PA7	PA8	PA9	CPA1	CPA2	CPA3	CPA4
Estabilidad de almacenamiento (cP)	Inicio	381	378	423	287	279	331	258	309	412	450	342	321	308
	1 semana	432	429	485	317	365	456	298	389	504	>1000	800	736	350
	2 semanas	551	561	568	425	442	543	419	379	509	gel	gel	gel	443
Reducción de la película (µm)	7 meses	50	26	41	21	33	40	12	30	19	PF después de 5 meses	PF después de 4 meses	PF después de 3 meses	7
Resistencia a cirripodos	7 meses	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

PF=pulimentado hasta el fondo

Los resultados en la Tabla 5 muestran que los recubrimientos antiincrustantes preparados con copolímeros que comprenden metacrilato de triisopropilsililo (PA1-PA9) muestran una mejor estabilidad de almacenamiento y un pulimentado (consumo de película) más controlado que los recubrimientos antiincrustantes comparativos preparados con polímeros que comprenden acrilato de triisopropilsililo (CPA1-CPA3). La ausencia de un comonomero hidrofílico en los copolímeros que comprenden metarilato de triisopropilsililo tal como en la composición de recubrimiento antiincrustante (CPA4) proporciona un pulimentado (consumo de película) extremadamente lento. Tanto los ejemplos de pinturas como los ejemplos comparativos mostraron buena resistencia a los cirrípedos debido a la presencia de medetomidina.

Tabla 6. Ingredientes en partes en peso de composiciones de recubrimiento antiincrustante.

		Ejemplos de pinturas															
		PB1	PB2	PB3	PB4	PB5	PB6	PB7	PB8	PB9	PB10	PB11	PB12	PB13			
Solución de copolímero de éster silílico	S1	24,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
	S2	-	24,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
	S3	-	-	24,0	-	-	-	-	-	-	24,0	24,0	24,0	21,0			
	S4	-	-	-	-	-	-	24,0	-	-	-	-	-	-			
	S5	-	-	-	24,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
	S6	-	-	-	-	-	-	-	24,0	-	-	-	-	-			
	S7	-	-	-	-	24,0	-	-	-	-	-	-	-	-			
	S8	-	-	-	-	-	-	-	-	24,0	-	-	-	-			
	S9	-	-	-	-	-	24,0	-	-	-	-	-	-	-			
Otros aglutinantes	Solución de colonia (al 60 % p en xileno)	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	10,0			
	Poli(n-butilacrilato)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
Biocidas	Óxido cuproso	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0			
	Pirritona de cobre	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0			
	Solución de metetomidina (al 20 % p en 1-metoxi-2-propanol)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,25	0,5	2,0	1,0			
	Óxido de hierro rojo	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0			
Pigmentos y extensores	Dióxido de titanio	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0			
	Talco	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5			
Aditivos	Óxido de zinc	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5			
	Cera de poliamida (al 20 % p en xileno)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0			
	Cera de óxido de polietileno (al 25 % p en xileno)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5			
	Tetraetoxisilano	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5			
Solventes	Xileno	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,75	6,5	5,0	6,0			
	Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0			

Tabla 7. Ingredientes en partes en peso para composiciones de recubrimiento antiincrustante comparativas.

		Ejemplos comparativos			
		CPB1	CPB2	CPB3	CPB4
	S3	-	-	-	31,0
	CS1	26,5	-	-	-
	CS2	-	24,0	-	-
	CS3	-	-	24,0	-
	CS4	-	-	-	-
Otros aglutinantes	Solución de colofonia (al 60 % p en xileno)	7,0	7,0	7,0	-
	Poli(n-butilacrilato)	-	-	-	-
Biocidas	Óxido cuproso	45,0	45,0	45,0	45,0
	Pirritona de cobre	3,0	3,0	3,0	3,0
	Solución de medetomidina (al 20 % p en 1-metoxi-2-propanol)	1,0	1,0	1,0	1,0
	Óxido de hierro rojo	2,0	2,0	2,0	2,0
Pigmentos y extensores	Dióxido de titanio	1,0	1,0	1,0	1,0
	Talco	4,5	4,5	4,5	4,5
Aditivos	Óxido de zinc	4,5	4,5	4,5	4,5
	Cera de poliamida (al 20 % p en xileno)	1,0	1,0	1,0	1,0
	S3	-	-	-	31,0
	CS1	26,5	-	-	-
	CS2	-	24,0	-	-
	CS3	-	-	24,0	-
	CS4	-	-	-	-
	Cera de óxido de polietileno (al 25 % en xileno)	0,5	0,5	0,5	0,5
	Tetraetoxisilano	0,5	0,5	0,5	0,5
Solventes	Xileno	3,5	6,0	6,0	6,0
	Total	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabla 8. Resultados de propiedades de recubrimiento antiincrustante.

		Ejemplos de pinturas												
		PB1	PB2	PB3	PB4	PB5	PB6	PB7	PB8	PB9	PB10	PB11	PB12	PB13
Viscosidad de la pintura (cP)		399	367	513	368	275	387	273	327	482	571	467	561	470
COV calc. (g/l)		394	393	393	393	397	399	398	395	394	395	394	390	391
Resistencia al agrietamiento	7 meses	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
Resistencia a los cirrípedos	7 meses	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0

Tabla 9. Resultados de propiedades de recubrimiento antiincrustante.

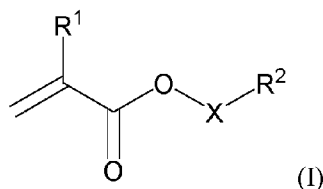
	Ejemplos comparativos			
	CPB1	CPB2	CPB3	CPB4
Viscosidad de la pintura (cP)	596	390	363	596
COV calc. (g/l)	393	415	395	398
Resistencia al agrietamiento	4	4	4	4
Resistencia a los cirripedos	0	0	0	0

Los resultados en las Tablas 8 y 9 muestran que los recubrimientos antiincrustantes preparados con copolímeros que comprendían metacrilato de triisopropilsililo (PB1-PB13) mostraban mejor resistencia al agrietamiento que los recubrimientos antiincrustantes comparativos preparados con copolímeros que comprendían acrilato de triisopropilsililo (CPB1-CPB3). La ausencia de un ácido carboxílico, tal como colofonia, en los copolímeros que comprendían metacrilato de triisopropilsililo tal como en la composición de recubrimiento antiincrustante (CPB4) también proporcionaba una resistencia al agrietamiento menor. Tanto los ejemplos de pinturas como los ejemplos comparativos mostraron buena resistencia a los cirripedos debido a la presencia de medetomidina.

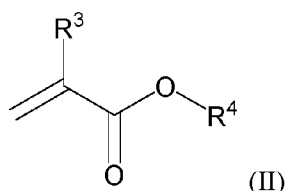
REIVINDICACIONES

1. Composición de recubrimiento antiincrustante que comprende (i) un copolímero de éster silílico que comprende como comonómeros:

(a) metacrilato de triisopropilsililo,
(b) un compuesto de Fórmula (I):

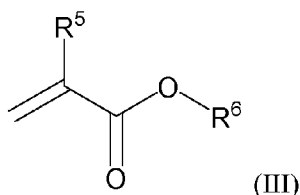


en la que R¹ es hidrógeno o metilo, R² es un éter cíclico (tal como oxolano, oxano, dioxolano, dioxano opcionalmente sustituido con alquilo) y X es un alquilenos C₁-C₄, y/o un compuesto de Fórmula (II):



en la que R³ es hidrógeno o metilo, y R⁴ es un sustituyente C₃-C₁₈ con por lo menos un átomo de oxígeno o nitrógeno, y opcionalmente

(c) uno o más comonómeros de Fórmula (III):



en la que R⁵ es hidrógeno o metilo, y R⁶ es un hidrocarbilo C₁-C₈,

(ii) medetomidina, y

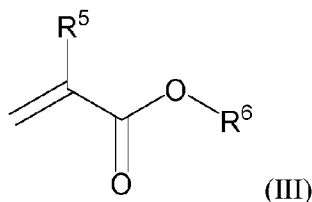
(iii) colofonia o un derivado de la misma,

en donde la composición de recubrimiento antiincrustante presenta un contenido calculado de COV (ASTM D5201-01) inferior a 400 g/l.

2. Composición de recubrimiento antiincrustante según se reivindica en cualquier reivindicación anterior, en la que la cantidad de uno o más componentes (b) en el copolímero de éster silílico está comprendida en el intervalo de entre 2 % y 50 % en peso, preferentemente en el intervalo de entre 2 % y 40 % en peso, más preferentemente en el intervalo de entre 5 % y 35 % en peso.
3. Composición de recubrimiento antiincrustante según se reivindica en cualquier reivindicación anterior, en la que la cantidad de (a) en el copolímero de éster silílico está comprendida en el intervalo de entre 5 % y 80 % en peso del copolímero, preferentemente de entre 25 % y 75 % en peso, especialmente de entre 30 % y 70 % en peso.
4. Composición de recubrimiento antiincrustante según se reivindica en cualquier reivindicación anterior, en la que, en la Fórmula (II), R⁴ es un grupo de fórmula $-(CH_2CH_2O)_m-R^7$, en la que R⁷ es un sustituyente alquilo C₁-C₁₀ o arilo C₆-C₁₀ y "m" es un número entero comprendido en el intervalo de entre 1 y 6, preferentemente de entre 1 y 3.
5. Composición de recubrimiento antiincrustante según se reivindica en la reivindicación 4, en la que R⁴ es un grupo de fórmula $-(CH_2CH_2O)_m-R^7$, en la que R⁷ es un sustituyente alquilo C₁-C₁₀, preferentemente metilo o etilo, y "m" es un número entero comprendido en el intervalo de entre 1 y 3, preferentemente es igual a 1 o 2.

6. Composición de recubrimiento antiincrustante según se reivindica en cualquier reivindicación anterior, en la que el componente (b) comprende uno o más de acrilato de 2-metoxietilo, metacrilato de 2-metoxietilo, metacrilato de 2-etoxietilo, acrilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo, metacrilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo y metacrilato de tetrahidrofurfurilo.

7. Composición de recubrimiento antiincrustante según se reivindica en cualquier reivindicación anterior, que comprende uno o más comonómeros no hidrofílicos de Fórmula (III):



en la que R⁵ es hidrógeno o metilo, y R⁶ es un sustituyente hidrocarbilo C₁-C₈.

8. Composición de recubrimiento antiincrustante según se reivindica en cualquier reivindicación anterior, que comprende uno o más de metacrilato de metilo y acrilato de n-butilo.

9. Composición de recubrimiento antiincrustante según se reivindica en cualquier reivindicación anterior, que comprende metacrilato de metilo como comonómero en una cantidad de entre 2 % y 60 % en peso, preferentemente de entre 5 % y 50 % en peso.

10. Composición de recubrimiento antiincrustante según se reivindica en cualquier reivindicación anterior que comprende acrilato de n-butilo como comonómero en una cantidad de entre 1 % y 30 % en peso, preferentemente de entre 2 % y 25 % en peso.

11. Composición de recubrimiento antiincrustante según se reivindica en cualquier reivindicación anterior, en la que el metacrilato de triisopropilsililo (a), uno o más comonómeros (b) y uno o más comonómeros (c) juntos forman >95 % en peso de los comonómeros en el copolímero de éster silílico.

12. Composición de recubrimiento antiincrustante según se reivindica en cualquier reivindicación anterior, que comprende adicionalmente Tralopyril y/o piritona de zinc.

13. Composición de recubrimiento antiincrustante según se reivindica en cualquier reivindicación anterior, que comprende colofonia.

14. Composición de recubrimiento antiincrustante según se reivindica en cualquier reivindicación anterior, que comprende además óxido cuproso y/o piritona de cobre o está libre de compuestos de cobre inorgánicos.

15. Composición de recubrimiento antiincrustante según se reivindica en cualquier reivindicación anterior, en la que el aglutinante utilizado en la composición de recubrimiento antiincrustante comprende (i) el copolímero de éster silílico, (ii) la colofonia y un aglutinante adicional, tal como un polímero (meta)acrílico o copolímero (meta)acrílico.

16. Procedimiento para proteger un objeto frente a las incrustaciones, en donde dicho procedimiento comprende el recubrimiento de por lo menos una parte de dicho objeto que está sujeta a incrustaciones con una composición de recubrimiento antiincrustante según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.

17. Objeto recubierto con la composición de recubrimiento antiincrustante según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.