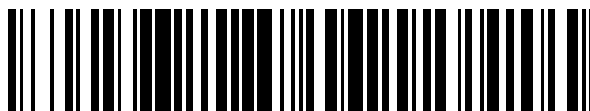


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 436**

51 Int. Cl.:
C07C 61/22 (2006.01)
C07C 61/29 (2006.01)
C07C 61/35 (2006.01)
C07C 403/02 (2006.01)
C07C 67/347 (2006.01)
C07C 69/75 (2006.01)
C07C 51/353 (2006.01)
C09D 5/16 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04819462 .5**
96 Fecha de presentación: **26.11.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1695956**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.08.2006**

54 Título: **Compuestos de ácido carboxílico cíclico y uso del mismo**

30 Prioridad:
27.11.2003 JP 2003397921

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.10.2012

73 Titular/es:
CHUGOKU MARINE PAINTS, LTD.
1-7, MEIJISHINKAI
OHTAKE-SHI, HIROSHIMA 739-0652, JP

72 Inventor/es:
NISHIGUCHI, Takahiro;
NAKAMURA, Naoya y
TSUBOI, Makoto

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 388 436 T3

DESCRIPCIÓN

Compuesto de ácido carboxílico cíclico y uso del mismo

Campo técnico

La presente invención se refiere al uso de un ácido cicloalquencilcarboxílico, ácido bicicloalquencilcarboxílico o una de sus sales en un agente de mezcla para un agente antiincrustante, un agente de mezcla para una pintura antiincrustante que comprende dicho ácido o dicha sal, una composición de pintura antiincrustante, una película de revestimiento antiincrustante, un buque, una estructura subacuática, un aparejo de pesca o una red de pesca revestidos de una película de revestimiento antiincrustante y un procedimiento antiincrustante para ellos.

Más concretamente, la presente invención se refiere al uso de un ácido cicloalquencilcarboxílico, ácido bicicloalquencilcarboxílico o una de sus sales, un agente de mezcla para pintura antiincrustante que comprende dicho ácido o dicha sal, una composición de pintura antiincrustante que tiene una excelente estabilidad de almacenamiento y que puede formar una película de revestimiento antiincrustante que es poco nociva para el medio ambiente, que se erosiona uniformemente a una velocidad dada durante un largo periodo de tiempo, que puede mantener un excelente rendimiento antiincrustante durante un largo periodo de tiempo, que presenta un excelente rendimiento antiincrustante en la zona marina con una alta presencia de organismos incrustantes o en el medio estático y que tiene un equilibrio excelente de estas propiedades, una película de revestimiento antiincrustante, un buque, una estructura subacuática, un aparejo de pesca o una red de pesca revestidos de una película de revestimiento antiincrustante y un procedimiento antiincrustante para ellos.

Antecedentes de la técnica

Los cascos de los buques, las estructuras subacuáticas, las redes de pesca, etc. están expuestas al agua durante largos periodos de tiempo, de manera que diversos organismos acuáticos, p. ej., animales tales como ostras, mejillones y percebes, y plantas tales como algas marinas y bacterias tienden a adherirse a sus superficies y propagarse por las mismas. Con la adherencia y propagación de dichos animales y plantas, no sólo se deteriora el aspecto de los cascos de los buques, de las estructuras subacuáticas, de las redes de pesca, etc., sino también su funcionamiento.

En el caso concreto de la adherencia y propagación de dichos organismos acuáticos por el casco de los buques, se produce un aumento de la rugosidad superficial de todo el buque, lo que algunas veces provoca una disminución de la velocidad del buque y un aumento del consumo de combustible. Además, cuando la adherencia y propagación de bacterias, limo (sustancias del lodo) u organismos superiores se produce sobre las superficies de estructuras subacuáticas, tales como estructuras de acero, pueden corroer las estructuras o pueden dañar las películas de revestimiento anticorrosivo de las estructuras subacuáticas. Es decir, se teme que se produzca una disminución notable de la resistencia, el funcionamiento y la duración de las estructuras subacuáticas. La retirada de dichos organismos acuáticos de las estructuras subacuáticas requiere un gran esfuerzo y mucho tiempo de trabajo.

Para evitar dichos daños, hasta el momento, se ha llevado a cabo el revestimiento de los materiales base de buques, estructuras subacuáticas, etc., con pinturas antiincrustantes. Los mecanismos antiincrustantes existentes de las pinturas antiincrustantes se dividen, en términos generales, en un mecanismo de tipo extractivo (tipo difusión), en el que se extrae un agente antiincrustante de una película de revestimiento, y un mecanismo de tipo autopulido, en el que se renueva una superficie de una película de revestimiento para poner en contacto un nuevo agente antiincrustante con el agua marina. El tipo extractivo tiene las desventajas del aumento de la rugosidad superficial y de una breve duración del efecto antiincrustante.

Por lo tanto, es preferible emplear las pinturas antiincrustante de tipo autopulido para los materiales base de los buques, de las estructuras subacuáticas, etc. que requieren una propiedad antiincrustante de larga duración. En el caso de las pinturas antiincrustantes de tipo autopulido, la superficie de la película de revestimiento resultante se va disolviendo poco a poco, de manera que la superficie de la película de revestimiento se puede mantener uniforme. Además, existe la ventaja de que mediante el control de la velocidad de disolución de la película de revestimiento, es posible controlar la velocidad de elución del agente antiincrustante durante un largo periodo de tiempo y, por tanto, es posible mantener una excelente propiedad antiincrustante durante un periodo de tiempo prolongado.

Como dicha pintura antiincrustante de tipo autopulido, se conoce una composición de pintura antiincrustante que comprende colofonia extraída de pino natural y una resina sintética que sirve para aumentar la resistencia de una película de revestimiento basada en colofonia.

La colofonia es un compuesto natural que contiene ácido abiético y su isómero como ingredientes principales, y se sabe que la colofonia es ligeramente soluble en agua marina. Dicha colofonia se emplea ampliamente como resina para las pinturas antiincrustantes.

Por ejemplo, en la publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 30071/1998 (Documento de patente 1), se describe una composición de pintura que contiene, como ingredientes esenciales, uno o más compuestos seleccionados entre compuestos basados en colofonia, tales como colofonia, derivados de colofonia y

sales metálicas de colofonia, un polímero que contiene un grupo de sililéster orgánico y un agente antiincrustante. En dicha publicación, se describe que una película de revestimiento de la composición de pintura no provoca la formación de una capa residual sobre la superficie de la película, incluso tras un prolongado periodo de inmersión, no presenta defectos tales como craqueo y descamación, ejerce una función de prevención de la adherencia de organismos marinos durante un largo periodo de tiempo, y presenta una excelente propiedad de recubrimiento y función de prevención de la adherencia de organismos marinos durante el periodo de equipamiento.

Sin embargo, los compuestos basados en colofonia proceden de sustancias naturales, de manera que se teme que esto suponga un suministro inestable y el agotamiento de los recursos en el futuro. Además, existe el problema de que los compuestos basados en colofonia tienen una variabilidad de su calidad y composición atribuible a la zona de crecimiento, al tipo de árbol, a las condiciones de purificación, a las condiciones de almacenamiento, etc., de manera que resulta difícil obtener composiciones de pintura antiincrustante de calidades excelentes y uniformes.

En las circunstancias descritas anteriormente, los presentes inventores han estudiado a fondo con el objeto de desarrollar una nueva composición de pintura antiincrustante capaz de formar una película de revestimiento antiincrustante que tenga una solubilidad adecuada y una propiedad antiincrustante a largo plazo.

En el desarrollo de una composición de pintura antiincrustante, se han de tener en cuenta los siguientes problemas.

En primer lugar, ha crecido el interés por encontrar una composición de pintura antiincrustante capaz de formar una película de revestimiento que pueda ejercer una alta función antiincrustante durante un largo periodo de tiempo, incluso en un entorno con una alta presencia de organismos incrustantes. Esto se debe a que, en los últimos años, la contaminación medioambiental está empeorando y la contaminación del agua marina cercana a la costa se ha convertido en algo terrible y, por ejemplo, los buques deben permanecer en dicha zona marina terriblemente contaminada durante un largo periodo de tiempo al detenerse en los puertos para cargar o durante el periodo de equipamiento (periodo de tiempo para la construcción del interior de un buque en el mar tras la construcción de la plataforma exterior del buque en el muelle).

Además, en ocasiones, la pintura antiincrustante permanece almacenada durante un largo periodo de tiempo tras ser puesta en el mercado y, también en dicho caso, es necesario que no cambien las propiedades ni se deteriore la pintura.

Los presentes inventores han estudiado a fondo con el objetivo de desarrollar una composición de pintura que satisfaga todos los requisitos anteriores, y como resultado de ello, han descubierto que un ácido carboxílico cíclico específico formado mediante la reacción de adición de un ácido carboxílico insaturado específico con un compuesto de dienos conjugados específico y una sal metálica del mismo son nuevos compuestos, y que se prefieren como agente de mezcla uno o más compuestos (A) seleccionados entre el nuevo ácido carboxílico cíclico, la sal metálica del mismo y una sal metálica de un derivado del ácido carboxílico cíclico para una pintura antiincrustante que funcione como agente de control de la hidrólisis para una película de revestimiento antiincrustante o un coadyuvante de elución para un agente antiincrustante. Los presentes inventores han descubierto además que una composición de pintura antiincrustante que comprende el compuesto (A), tal como el ácido carboxílico cíclico, y un copolímero (B) para una pintura antiincrustante de tipo autopulido, particularmente, un copolímero de sililéster, tiene una excelente estabilidad de almacenamiento a largo plazo, y que una película de revestimiento formada mediante la aplicación y el endurecimiento de la composición tiene una velocidad de hidrólisis favorable, tiene una propiedad antiincrustante excelente a largo plazo en el medio estático o el medio dinámico y presenta un excelente equilibrio de estas propiedades. La presente invención se ha realizado en base a este descubrimiento.

Documento de patente 1: publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 30071/1998.

Revelación de la invención

Problema por resolver mediante la invención

La presente invención pretende resolver dichos problemas asociados con la técnica anterior descritos anteriormente, y es un objeto de la presente invención proporcionar un uso de un ácido cicloalquenilcarboxílico, ácido bicicloalquenilcarboxílico o una de sus sales, cada uno de los cuales se puede emplear como agente de mezcla para una pintura antiincrustante similar a la colofonia y, preferentemente, se puede emplear como agente de mezcla para una pintura antiincrustante porque se puede suministrar de manera más estable que la colofonia y tiene una calidad más uniforme que la colofonia. Es otro objeto de la presente invención proporcionar un agente de mezcla para una pintura antiincrustante que comprende el ácido cicloalquenilcarboxílico, el ácido bicicloalquenilcarboxílico o una de sus sales y que tenga las propiedades anteriores.

Es otro objeto de la presente invención proporcionar una composición de pintura antiincrustante que tenga una excelente estabilidad de almacenamiento y que pueda formar una película de revestimiento antiincrustante que sea poco nociva para el medio ambiente, se erosione uniformemente a una velocidad dada durante un largo periodo de tiempo (erosionabilidad uniforme de la película de revestimiento), que pueda mantener una excelente función antiincrustante durante un periodo prolongado de tiempo (propiedad de mantenimiento de la función antiincrustante a largo plazo), que presente una excelente función antiincrustante, particularmente, en una zona marina con una alta

presencia de organismos incrustantes o en el medio estático y que presente un excelente equilibrio de estas propiedades, una película de revestimiento antiincrustante que tenga las propiedades anteriores, un buque, una estructura subacuática, un aparejo de pesca o una red de pesca revestidos con la película de revestimiento antiincrustante y un procedimiento antiincrustante para ellos.

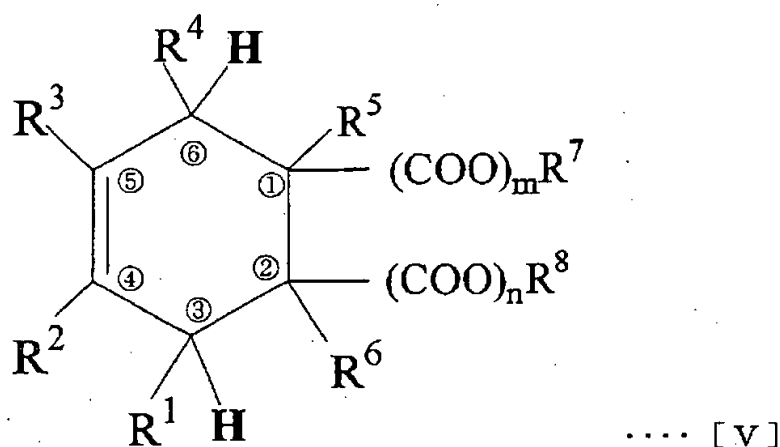
5 **Procedimientos para resolver el problema**

El uso en el ácido cicloalquenilcarboxílico usado en la presente invención se representa mediante la siguiente fórmula [V] y el ácido bicicloalquenilcarboxílico usado en la presente invención se representa mediante la siguiente fórmula [VI].

Nuevo ácido cicloalquenilcarboxílico [V]:

10

[Compuesto 1]



15

en la que R^1 es un átomo de hidrógeno, un grupo 3-metil-2-butenilo (también denominado "grupo 2-metil-2-buten-4-ilo") o un grupo 2-metil-1-propenilo (también denominado "grupo 2-metil-2-propen-3-ilo"), cuando R^1 es un átomo de hidrógeno, R^2 es un grupo 4-metil-3-pentenilo (también denominado "grupo 2-metil-2-penten-5-ilo"), y R^3 y R^4 son cada uno un átomo de hidrógeno, cuando R^1 es un grupo 3-metil-2-butenilo (grupo 2-metil-2-buten-4-ilo), R^2 es un grupo metilo, y R^3 y R^4 son cada uno un átomo de hidrógeno,

20

cuando R^1 es un grupo 2-metil-1-propenilo (grupo 2-metil-2-propen-3-ilo), R^2 es un átomo de hidrógeno, y R^3 y R^4 son cada uno un grupo metilo,

R^5 y R^6 son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono,

m y n son cada uno un número de 0 ó 1 (con la condición de que no ocurra que m y n sean 0 a la vez),

R^7 y R^8 son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo,

25

cuando m es 0, R^7 es un átomo de hidrógeno,

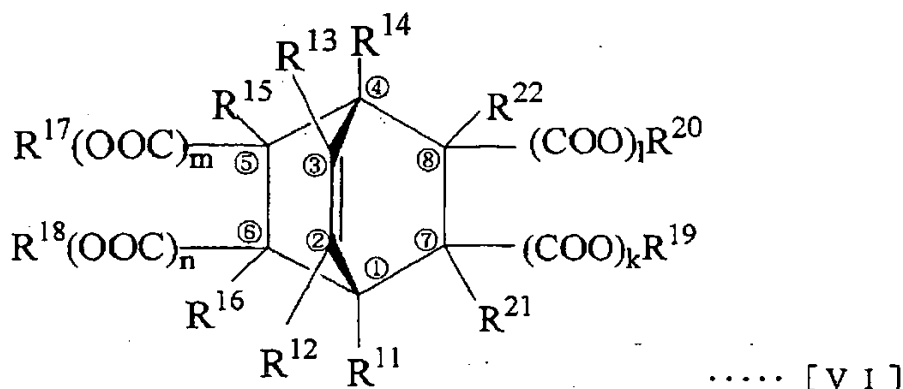
cuando m es 1, R^7 es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo,

cuando n es 0, R^8 es un átomo de hidrógeno, y

cuando n es 1, R^8 es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo (con la condición de que no ocurra que R^7 y R^8 sean grupos hidrocarburo a la vez).

Ácido bicicloalquenilcarboxílico [VI]:

[Compuesto 2]

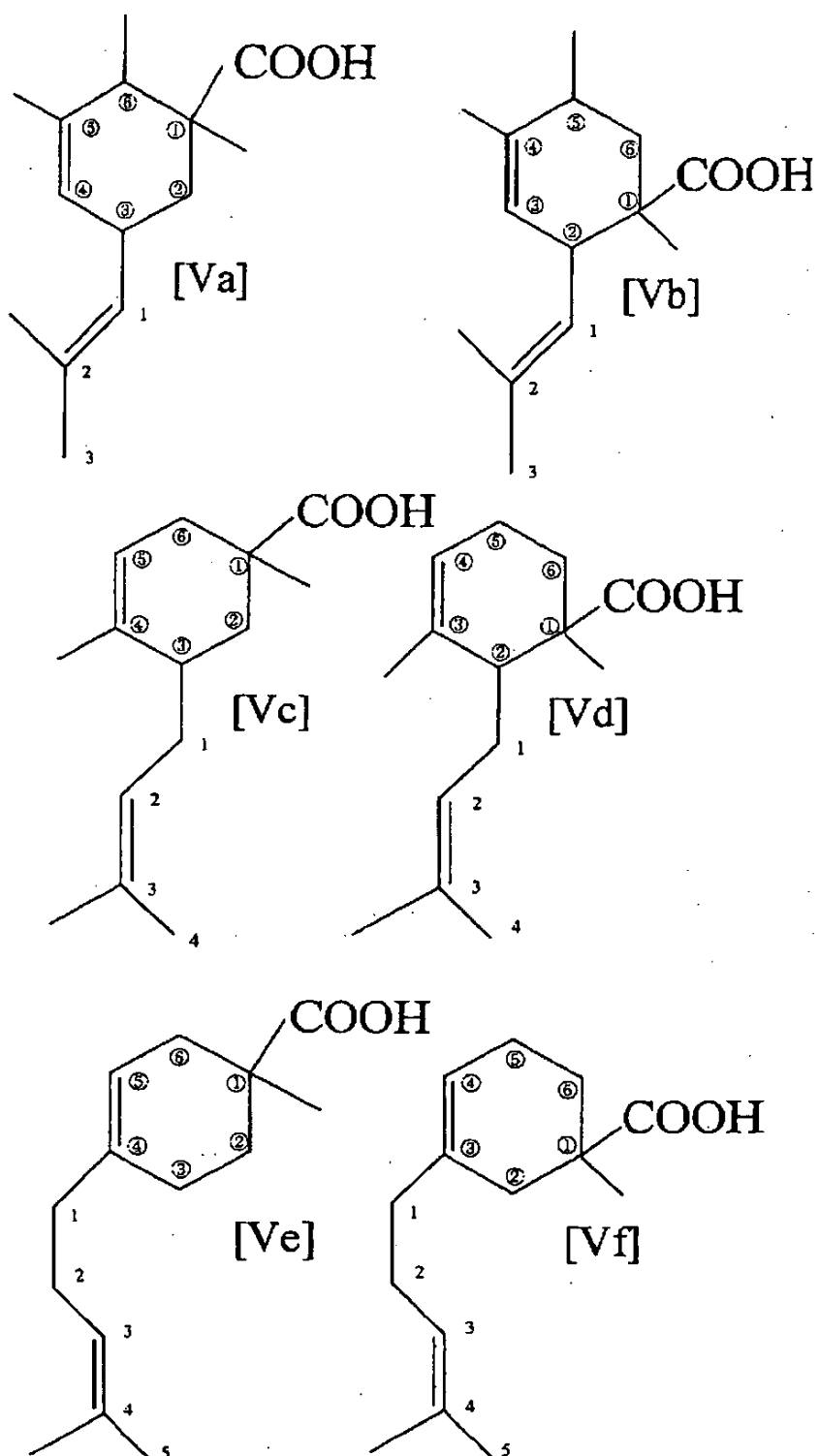


en la que uno cualquiera de R^{11} y R^{16} es un grupo isopropilo,

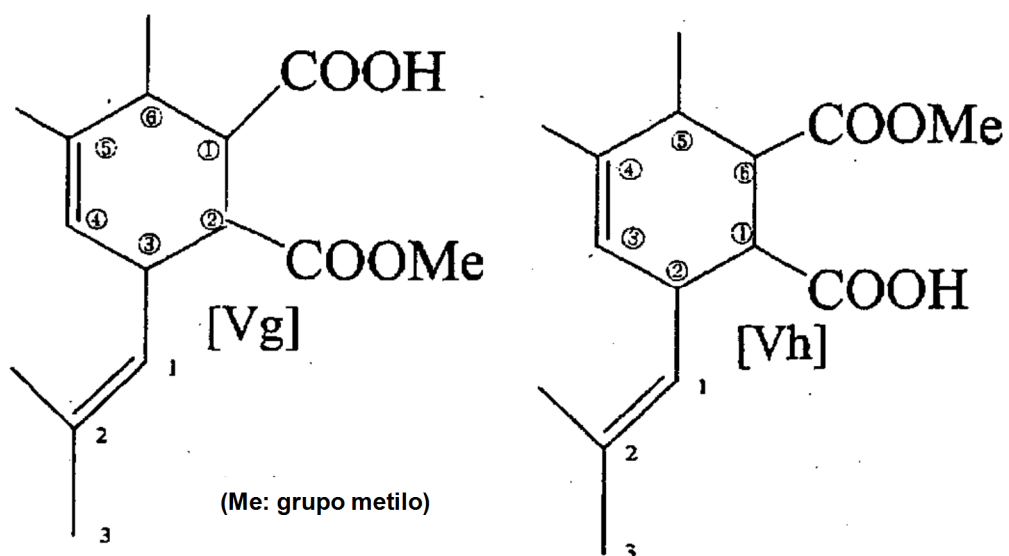
[A] en caso de que R^{11} sea un grupo isopropilo,
 R^{12} y R^{13} son cada uno un átomo de hidrógeno,
 R^{14} es un grupo metilo,
 R^{15} y R^{16} son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono,
 m y n son cada uno un número de 0 ó 1 (con la condición de que no ocurra que m y n sean 0 a la vez),
preferentemente, uno de ellos es 0 y el otro es 1,
 R^{17} y R^{18} son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo,
 k y l son cada uno 0,
 R^{19} y R^{20} son cada uno un átomo de hidrógeno,
 R^{21} y R^{22} son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono,
cuando m es 0, R^{17} es un átomo de hidrógeno,
cuando m es 1, R^{17} es un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo o un átomo de metal,
cuando n es 0, R^{18} es un átomo de hidrógeno y
cuando n es 1, R^{18} es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo (con la condición de que no ocurra que R^{17}
y R^{18} sean grupos hidrocarburo a la vez), y
[B] en caso de que R^{16} sea un grupo isopropilo,
 R^{11} y R^{12} son cada uno un átomo de hidrógeno,
 R^{13} es un grupo metilo,
 R^{14} es un átomo de hidrógeno,
 R^{15} es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono,
 m y n son cada uno 0,
 R^{17} y R^{18} son cada uno un átomo de hidrógeno,
 k y l son cada uno un número de 0 ó 1 (con la condición de que no ocurra que k y l sean 0 a la vez),
preferentemente, uno de ellos es 0 y el otro es 1,
 R^{19} y R^{20} son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo,
 R^{21} y R^{22} son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono,
cuando k es 0, R^{19} es un átomo de hidrógeno,
cuando k es 1, R^{19} es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo,
cuando l es 0, R^{20} es un átomo de hidrógeno, y
cuando l es 1, R^{20} es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo (con la condición de que no ocurra que R^{19}
y R^{20} sean grupos hidrocarburo a la vez).

En una realización preferida de la presente invención, es deseable que el ácido cicloalquenilcarboxílico representado por la fórmula [V] esté representado por las siguientes fórmulas [Va], [Vb], [Vc], [Vd], [Ve], [Vf], [Vg] o [Vh], y es deseable que el ácido bicicloalquenilcarboxílico representado por la fórmula [VI] esté representado por las siguientes fórmulas [VIa], [VIb], [VIc] o [VId]. (Si el átomo o el grupo unido a un átomo de carbono en las fórmulas [Va] a [Vh] y las fórmulas [VIa] a [VId] es un átomo de hidrógeno (H), el átomo de hidrógeno se omite en estas fórmulas. Esto mismo se aplicará de aquí en adelante).

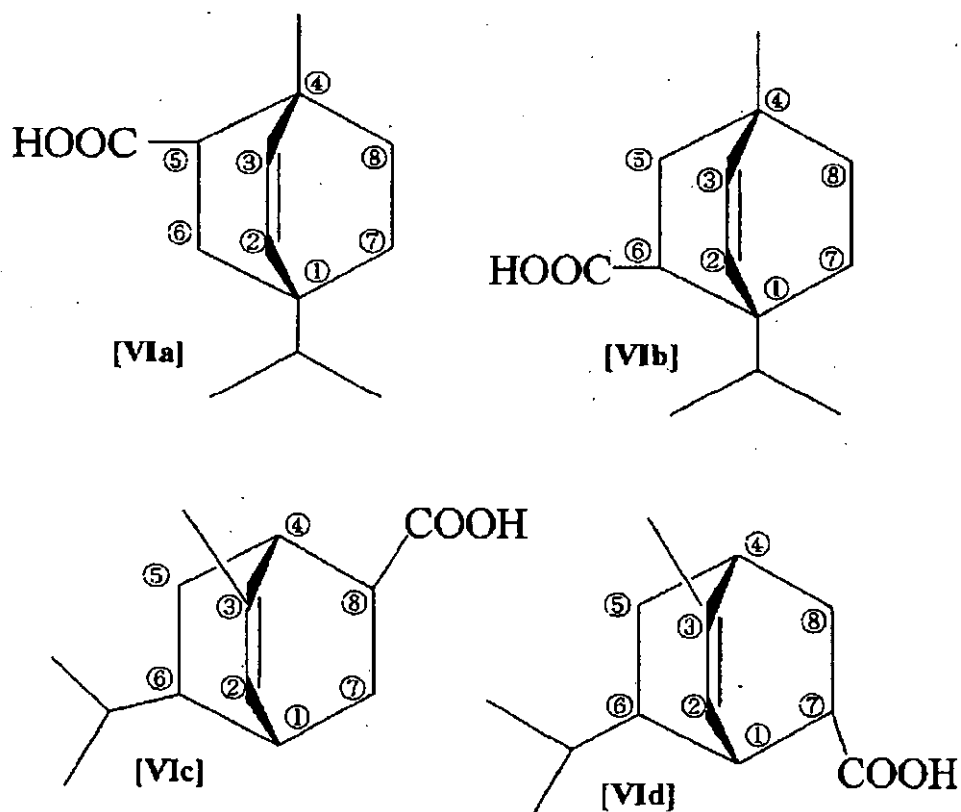
[Compuesto 3]



[Compuesto 4]



[Compuesto 5]



El procedimiento para preparar el ácido cicloalquenilcarboxílico o el ácido bicicloalquenilcarboxílico usado en la presente invención comprende someter [J] al menos un compuesto de dienos basado en terpeno (compuesto de dienos conjugados) seleccionado del grupo que consiste en aloocimeno, ocimeno, mirceno, α -terpeno y α -felandreno, y [K] al menos un ácido carboxílico insaturado seleccionado entre ácidos monocarboxílicos α,β -insaturados y monoésteres de ácidos dicarboxílicos α,β -insaturados a una reacción de adición.

Una sal metálica del ácido cicloalquenilcarboxílico o una sal metálica del ácido bicicloalquenilcarboxílico es una sal metálica de ácido monocarboxílico obtenida mediante la reacción de un ácido monocarboxílico representado por la fórmula [V] o [VI] con un compuesto metálico y, en general, se representa por la fórmula $(RCOO)_xM$ (M: átomo de metal, x: valencia de átomo de metal).

Más adelante, se describen la estructura, el procedimiento de producción y otros detalles de la sal metálica.

El agente de mezcla (A) para una pintura antiincrustante según la invención comprende una o más sustancias seleccionadas entre el ácido cicloalquenilcarboxílico representado por la fórmula [V] o el ácido bicicloalquenilcarboxílico representado por la fórmula [VI] o una de sus sales.

La composición de pintura antiincrustante según la presente invención comprende (A) el agente de mezcla para una pintura antiincrustante y (B) un copolímero para una pintura antiincrustante de tipo autopulido.

La composición de pintura antiincrustante de la invención comprende además, preferentemente, un agente antiincrustante (C), y como agente antiincrustante (C), contiene deseablemente cobre o un compuesto de cobre (C1).

En la presente invención, puede haber un agente antiincrustante orgánico (C2) (excepto cobre o un compuesto de cobre (C1)) como agente antiincrustante (C).

En la presente invención, el copolímero (B) para una pintura antiincrustante de tipo autopulido es preferentemente un copolímero basado en una sal hidroximetálica de ácido carboxílico insaturado polimerizable.

En la presente invención, es deseable que el copolímero (B) para la pintura antiincrustante de tipo autopulido sea un copolímero que tenga, en una molécula, una unidad constituyente derivada de un compuesto hidroximetálico de ácido carboxílico insaturado polimerizable representado por la siguiente fórmula [I]:



en la que R^1 es un grupo orgánico que contiene enlaces insaturados de $CH_2=C(CH_3)-$, $CH_2=CH-$, $HOOC-CH=CH-$ o $HOOC-CH=C(CH_3)-$, $-COOH$ puede formar una sal metálica o un éster y M es un átomo de metal, preferentemente, una unidad constituyente derivada de una sal hidroximetálica de ácido (met)acrílico, más preferentemente, una unidad constituyente derivada de una sal hidróxido de cinc o de cobre de ácido (met)acrílico.

En la presente invención, es deseable que el copolímero (B) para una pintura antiincrustante de tipo autopulido sea un copolímero basado en un compuesto metálico de ácido carboxílico insaturado polimerizable que tenga una unidad constituyente derivada de un compuesto metálico de ácido carboxílico insaturado polimerizable que no contiene grupo hidroxilo unido a un átomo de metal, preferentemente, una unidad constituyente derivada de un compuesto metálico de ácido carboxílico insaturado polimerizable representado por la siguiente fórmula [II], más preferentemente, una unidad constituyente derivada de un compuesto metálico de ácido (met)acrílico que no contenga grupo hidroxilo unido a un átomo de metal, siendo particularmente preferente una unidad constituyente derivada de una sal cinc o sal cobre de ácido (met)acrílico que no contenga grupo hidroxilo unido a un átomo de cinc o un átomo de cobre.



en la que R^1 es un grupo orgánico que contiene enlaces insaturados de $CH_2=C(CH_3)-$, $CH_2=CH-$, $HOOC-CH=CH-$ o $HOOC-CH=C(CH_3)-$, $-COOH$ puede formar una sal metálica o un éster, M es un átomo de metal, L es un residuo de ácido orgánico $-OCOR^2$ (R^2 es un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo hidrocarburo aromático que puede tener un sustituyente o un grupo aralquilo) y n es un número de "valencia del metal M(-1)".

En la presente invención, el copolímero (B) para una pintura antiincrustante de tipo autopulido es, preferentemente, un copolímero basado en sal metálica de ácido carboxílico insaturado polimerizable que se obtiene mediante la copolimerización de (a) un monómero de sal cinc o sal cobre de ácido (met)acrílico y de (b) otro monómero copolimerizable con el monómero (a), y contiene unidades constituyentes derivadas del monómero (a) de sal cobre o sal cinc de ácido (met)acrílico en cantidades del 2 al 50% en peso y unidades constituyentes derivadas del otro monómero copolimerizable (b) en cantidades del 50 al 98% en peso (unidades constituyentes (a) + unidades constituyentes (b) = 100% en peso).

En la presente invención, el copolímero (B) para una pintura antiincrustante de tipo autopulido es, preferentemente, un copolímero basado en sililéster de ácido carboxílico insaturado polimerizable, más preferentemente, un copolímero que tiene, en una molécula, una unidad constituyente derivada de un monómero de carboxilato insaturado de sililo representado por la siguiente fórmula [IIIA] y una unidad constituyente derivada de un monómero insaturado copolimerizable con el monómero de carboxilato insaturado de sililo, siendo particularmente preferentes un copolímero

obtenido mediante la copolimerización de silil(met)acrilato y un monómero insaturado copolimerizable con el silil(met)acrilato.

Fórmula [IIIA]



en la que R^1 es un grupo orgánico que contiene enlaces insaturados de $CH_2=C(CH_3)-$, $CH_2=CH-$, $HOOC-CH=CH-$ o $HOOC-CH=C(CH_3)-$, $-COOH$ puede formar una sal metálica o un éster, L^1 , L^2 y L^3 pueden ser iguales o diferentes, y son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo hidrocarburo aromático, un grupo aralquilo o un grupo alquilsililoxilo, y estos grupos pueden tener un sustituyente. La película de revestimiento antiincrustante según la presente invención se forma a partir de la composición de pintura antiincrustante anteriormente mencionada.

Tanto el buque como la estructura subacuática según la presente invención están revestidos de una película de revestimiento formada a partir de la composición de pintura antiincrustante anteriormente mencionada.

Tanto el aparejo de pesca como la red de pesca según la presente invención están revestidos de una película de revestimiento formada a partir de la composición de pintura antiincrustante anteriormente mencionada.

El procedimiento antiincrustante para un buque, una estructura subacuática, un aparejo de pesca o una red de pesca según la presente invención comprende revestir una superficie de un buque, una estructura subacuática, un aparejo de pesca o una red de pesca con una película de revestimiento que comprende la composición de pintura antiincrustante anteriormente mencionada.

Efecto de la invención

Según la presente invención, se proporciona el uso de un determinado ácido cicloalquenilcarboxílico específico, ácido bicicloalquenilcarboxílico o una de sus sales, cada uno de los cuales se puede emplear como agente controlador de la hidrólisis para una película de revestimiento antiincrustante o como coadyuvante de elución para un agente antiincrustante similar a la colofonia, se puede suministrar de manera más estable que la colofonia, tiene una calidad más uniforme que la colofonia y se puede emplear preferentemente como un agente de mezcla para una pintura antiincrustante.

Según la presente invención, se proporciona además un agente de mezcla para una pintura antiincrustante que comprende el ácido cicloalquenilcarboxílico específico, el ácido bicicloalquenilcarboxílico o una de sus sales, se puede emplear como agente controlador de la hidrólisis para una película de revestimiento antiincrustante o como coadyuvante de elución para un agente antiincrustante similar a la colofonia, se puede suministrar de manera más estable que la colofonia, tiene una calidad más uniforme que la colofonia y es preferentemente para una película de revestimiento antiincrustante.

Según la presente invención, se proporciona además una composición de pintura antiincrustante que tiene una excelente estabilidad de almacenamiento y es capaz de formar una película de revestimiento antiincrustante que es poco nociva para el medio ambiente, se erosiona uniformemente a una velocidad dada durante un largo periodo de tiempo (erosionabilidad uniforme de la película de revestimiento), puede mantener una excelente función antiincrustante durante un periodo prolongado de tiempo (propiedad de mantenimiento de la función antiincrustante a largo plazo), presenta una excelente función antiincrustante, particularmente, en una zona marina con una alta presencia de organismos incrustantes o en el medio estático y presenta un excelente equilibrio de estas propiedades, una película de revestimiento antiincrustante que tiene las propiedades anteriores, un buque, una estructura subacuática, un aparejo de pesca o una red de pesca revestidos con la película de revestimiento antiincrustante y un procedimiento antiincrustante para ellos.

Breve descripción de las figuras

La Fig. 1 muestra un espectro de IR de un agente de mezcla (AD-1) para una pintura antiincrustante, siendo dicho agente de mezcla usado en un ejemplo de la invención o en un ejemplo comparativo.

La Fig. 2 muestra un espectro de IR de un agente de mezcla (AD-2) para una pintura antiincrustante, siendo dicho agente de mezcla usado en un ejemplo de la invención o en un ejemplo comparativo.

La Fig. 3 muestra un espectro de IR de un agente de mezcla (AD-3) para una pintura antiincrustante, siendo dicho agente de mezcla usado en un ejemplo de la invención o en un ejemplo comparativo.

La Fig. 4 muestra un espectro de EM de un agente de mezcla (AD-3) para una pintura antiincrustante, siendo dicho agente de mezcla usado en un ejemplo de la invención o en un ejemplo comparativo.

La Fig. 5 muestra un espectro de IR de un agente de mezcla (AD-4) para una pintura antiincrustante, siendo dicho agente de mezcla usado en un ejemplo de la invención o en un ejemplo comparativo.

La Fig. 6 muestra un espectro de IR de un agente de mezcla (AD-5, compuesto A-3) para una pintura antiincrustante, siendo dicho agente de mezcla usado en un ejemplo de la invención o en un ejemplo comparativo.

La Fig. 7 muestra un espectro de EM de un agente de mezcla (AD-5, compuesto A-3) para una pintura antiincrustante, siendo dicho agente de mezcla usado en un ejemplo de la invención o en un ejemplo comparativo.

La Fig. 8 muestra un espectro de IR de un agente de mezcla (AD-6) para una pintura antiincrustante, siendo dicho agente de mezcla usado en un ejemplo de la invención o en un ejemplo comparativo.

La Fig. 9 muestra un espectro de IR de un agente de mezcla (AD-7) para una pintura antiincrustante, siendo dicho agente de mezcla usado en un ejemplo de la invención o en un ejemplo comparativo.

La Fig. 10 muestra un espectro de EM de un agente de mezcla (AD-7) para una pintura antiincrustante, siendo dicho agente de mezcla usado en un ejemplo de la invención o en un ejemplo comparativo.

La Fig. 11 muestra un espectro de IR de un agente de mezcla (AD-8) para una pintura antiincrustante, siendo dicho agente de mezcla usado en un ejemplo de la invención o en un ejemplo comparativo.

La Fig. 12 muestra un espectro de EM de un agente de mezcla (AD-8) para una pintura antiincrustante, siendo dicho agente de mezcla usado en un ejemplo de la invención o en un ejemplo comparativo.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

De aquí en adelante, se describen detalladamente el ácido cicloalquenilcarboxílico, el ácido bicicloalquenilcarboxílico, la sal de los mismos, el agente de mezcla para un agente antiincrustante que comprende el ácido o el derivado, la composición de pintura antiincrustante, la película de revestimiento antiincrustante, el buque, la estructura subacuática, el aparejo de pesca o la red de pesca revestidos de una película de revestimiento antiincrustante, etc. según la presente invención.

<Ácido cicloalquenilcarboxílico, ácido bicicloalquenilcarboxílico, derivado de los mismos y agente de mezcla (A) para pintura antiincrustante>

(Ácido (bi)cicloalquenilcarboxílico y su derivado)

El ácido cicloalquenilcarboxílico, el ácido bicicloalquenilcarboxílico (el ácido cicloalquenilcarboxílico y el ácido bicicloalquenilcarboxílico se denominan conjuntamente "ácido (bi)cicloalquenilcarboxílico") o uno de sus derivados es un ácido carboxílico cíclico formado mediante la reacción de adición (reacción de adición de Diels-Alder) de un compuesto de dienos conjugados específico con un ácido carboxílico insaturado específico, uno derivado del ácido carboxílico cíclico (excepto una sal metálica), una sal metálica del ácido carboxílico cíclico o una sal metálica de un derivado del ácido carboxílico cíclico.

De los compuestos anteriores, el ácido cicloalquenilcarboxílico [V] o una de sus sales (el ácido y la sal se denominan conjuntamente "compuesto basado en ácido cicloalquenilcarboxílico [V]") se representa mediante la siguiente fórmula [V], y el ácido bicicloalquenilcarboxílico [VI] o una de sus sales (el ácido y la sal se denominan conjuntamente "compuesto basado en ácido bicicloalquenilcarboxílico [VI]") se representa mediante la siguiente fórmula [VI].

Los compuestos [V] y [VI] anteriores se obtienen sometiendo:

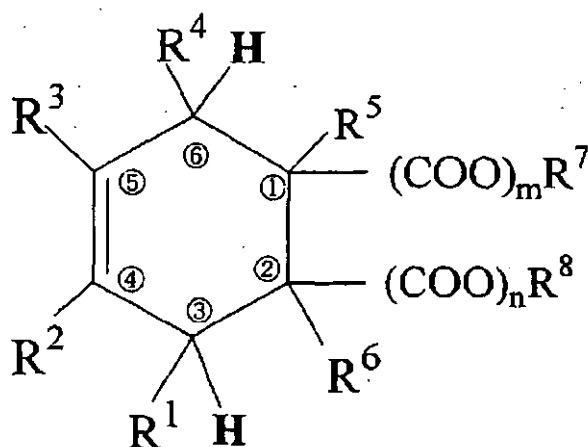
[J] al menos un compuesto de dienos basado en terpeno (compuesto de dienos conjugados) seleccionado del grupo que consiste en aloocimeno, ocimeno, mirceno, α -terpeno y α -felandreno, que son componentes dieno contenidos en aceite de terpeno natural y

[K] al menos un ácido carboxílico insaturado seleccionado entre ácidos monocarboxílicos α,β -insaturados, ácidos dicarboxílicos α,β -insaturados y sus monoésteres a una reacción de adición (reacción de Diels-Alder).

Los compuestos basados en ácido (bi)cicloalquenilcarboxílico [V] y [VI] se pueden obtener, por ejemplo, mediante la formación de sales de los ácidos (bi)cicloalquenilcarboxílicos.

Compuesto basado en ácido cicloalquenilcarboxílico [V]:

[Compuesto 6]



.... [V]

En la fórmula [V], R¹ es un átomo de hidrógeno, un grupo 3-metil-2-butenilo (grupo 2-metil-2-buten-4-ilo) o un grupo 2-metil-1-propenilo (grupo 2-metil-2-propen-3-ilo),

R² es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo 4-metil-3-pentenilo (grupo 2-metil-2-penten-5-ilo),

R³ y R⁴ son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,

cuando R¹ es un átomo de hidrógeno, R² es un grupo 4-metil-3-pentenilo (grupo 2-metil-2-penten-5-ilo), y R³ y R⁴ son cada uno un átomo de hidrógeno,

cuando R¹ es un grupo 3-metil-2-butenilo (grupo 2-metil-2-buten-4-ilo), R² es un grupo metilo, y R³ y R⁴ son cada uno un átomo de hidrógeno,

cuando R¹ es un grupo 2-metil-1-propenilo (grupo 2-metil-2-propen-3-ilo), R² es un átomo de hidrógeno, y R³ y R⁴ son cada uno un grupo metilo,

R⁵ y R⁶ son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono,

m y n son cada uno un número de 0 ó 1 (con la condición de que no ocurra que m y n sean 0 a la vez),

R⁷ y R⁸ son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo,

cuando m es 0, R⁷ es un átomo de hidrógeno,

cuando m es 1, R⁷ es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo,

cuando n es 0, R⁸ es un átomo de hidrógeno y

cuando n es 1, R⁸ es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo (con la condición de que no ocurra que R⁷ y R⁸ sean grupos hidrocarburo a la vez).

Más detalladamente, R¹ de la fórmula [V] es un átomo de hidrógeno, un grupo 3-metil-2-butenilo (grupo 2-metil-2-buten-4-ilo) o un grupo 2-metil-1-propenilo (grupo 2-metil-2-propen-3-ilo).

Cuando R¹ es un átomo de hidrógeno, R² es un grupo 4-metil-3-pentenilo (grupo 2-metil-2-penten-5-ilo), y R³ y R⁴ son cada uno un átomo de hidrógeno, como se indica en la siguiente fórmula [Ve](5a) o [Vf](5b).

Cuando R¹ es un grupo 3-metil-2-butenilo (grupo 2-metil-2-buten-4-ilo), R² es un grupo metilo, y R³ y R⁴ son cada uno un átomo de hidrógeno, como se indica en la siguiente fórmula [Vc] (4a) o [Vd] (4b).

Cuando R¹ es un grupo 2-metil-1-propenilo (grupo 2-metil-2-propen-3-ilo), R² es un átomo de hidrógeno, y R³ y R⁴ son cada uno un grupo metilo, como se indica en la siguiente fórmula [Va](3a) o [Vb](3b).

R⁵ y R⁶ son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente, 1 a 5 átomos de carbono, siendo particularmente preferentes de 1 a 3 átomos de carbono.

El grupo alquilo es, por ejemplo, un grupo alquilo ramificado, un grupo alquilo de cadena o un grupo alquilo cíclico (6 o más átomos de carbono) que puede tener un sustituyente tal como el grupo alquilo anterior. Por encima de todo, se prefiere un grupo alquilo de cadena desde los puntos de vista de la facilidad de preparación, el bajo precio, la optimización de la velocidad de hidrólisis de una película de revestimiento antiincrustante que lo contenga, la optimización de la velocidad de elución de un agente antiincrustante, etc. Los ejemplos de dichos grupos alquilo incluyen metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *t*-butilo, *n*-pentilo, *n*-hexilo y ciclohexilo. Entre estos, se prefieren los grupos alquilo que cumplan los requisitos anteriores.

m y n son cada uno un número de 0 ó 1 (con la condición de que no ocurra que m y n sean 0 a la vez, como se describe más adelante).

Es decir, cuando m o n son 0, $-(\text{COO})_m$ y $-(\text{COO})_n$ son cada uno un enlace sencillo (-), y cuando m o n es 1, $-(\text{COO})_m$ y $-(\text{COO})_n$ son cada uno un grupo carboniloilo (-COO-). (Esto mismo se aplica también en el caso de k y l que se describen más adelante).

R^7 y R^8 son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo.

Más detalladamente, R^7 y R^8 son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo, tal como un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente, un grupo alquilo de 1 a 5 átomos de carbono.

En la presente invención, cuando m de la parte $-(\text{COO})_m R^7$ de la fórmula [V] es 0, R^7 es un átomo de hidrógeno (H), y cuando m es 1, R^7 es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo (p. ej., grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente, grupo alquilo de 1 a 5 átomos de carbono).

Es decir, cuando m es 0 y R^7 es H (átomo de hidrógeno), el $-(\text{COO})_m R^7$ de la fórmula [V] es -H, cuando m es 1 y R^7 es H (átomo de hidrógeno), es un grupo carboxilo (-COOH), y cuando m es 1 y R^7 es un grupo hidrocarburo, es $-\text{COOR}^7$ (éster).

Sin embargo, en la presente invención, no ocurre que m y n de la fórmula [V] sean 0 a la vez, como se describe anteriormente. Si m y n son 0 a la vez ($m = n = 0$), $-(\text{COO})_m R^7$ y $-(\text{COO})_n R^8$ son cada uno -H, y el compuesto [V] no es ni ácido carboxílico ni un derivado del mismo (p. ej., éster, sal). Dicho compuesto no se incluye en el compuesto [V] de la invención.

El $-(\text{COO})_m R^8$ de la fórmula [V] es similar al $-(\text{COO})_m R^7$ anteriormente mencionado. Es decir, cuando n es 0, R^8 es un átomo de hidrógeno (H), y cuando n es 1, R^8 es un átomo de hidrógeno o el mismo grupo hidrocarburo descrito anteriormente.

Por consiguiente, cuando n es 0 y R^8 es H (átomo de hidrógeno), el $-(\text{COO})_n R^8$ es -H, cuando n es 1 y R^8 es H (átomo de hidrógeno), es un grupo carboxilo (-COOH), y cuando n es 1 y R^8 es un grupo hidrocarburo, es $-\text{COOR}^8$ (éster).

En la presente invención, no ocurre que R^7 y R^8 de la fórmula [V] sean grupos hidrocarburo a la vez.

Es decir, el compuesto basado en ácido cicloalquencilcarboxílico [V] es un ácido carboxílico o un derivado del mismo, y los ejemplos de ácidos carboxílicos incluyen dichos ácidos monocarboxílicos representados por las fórmulas (3a) a (5b) y dichos ácidos monocarboxílicos (monoésteres de ácidos dicarboxílicos) representados por las fórmulas (8a) y (8b). Los ejemplos de los derivados de ácido carboxílico incluyen sales metálicas de estos ácidos carboxílicos.

Las realizaciones preferidas de los compuestos basados en ácido cicloalquencilcarboxílico [V] representados por la fórmula [V] incluyen los compuestos representados por las siguientes fórmulas:

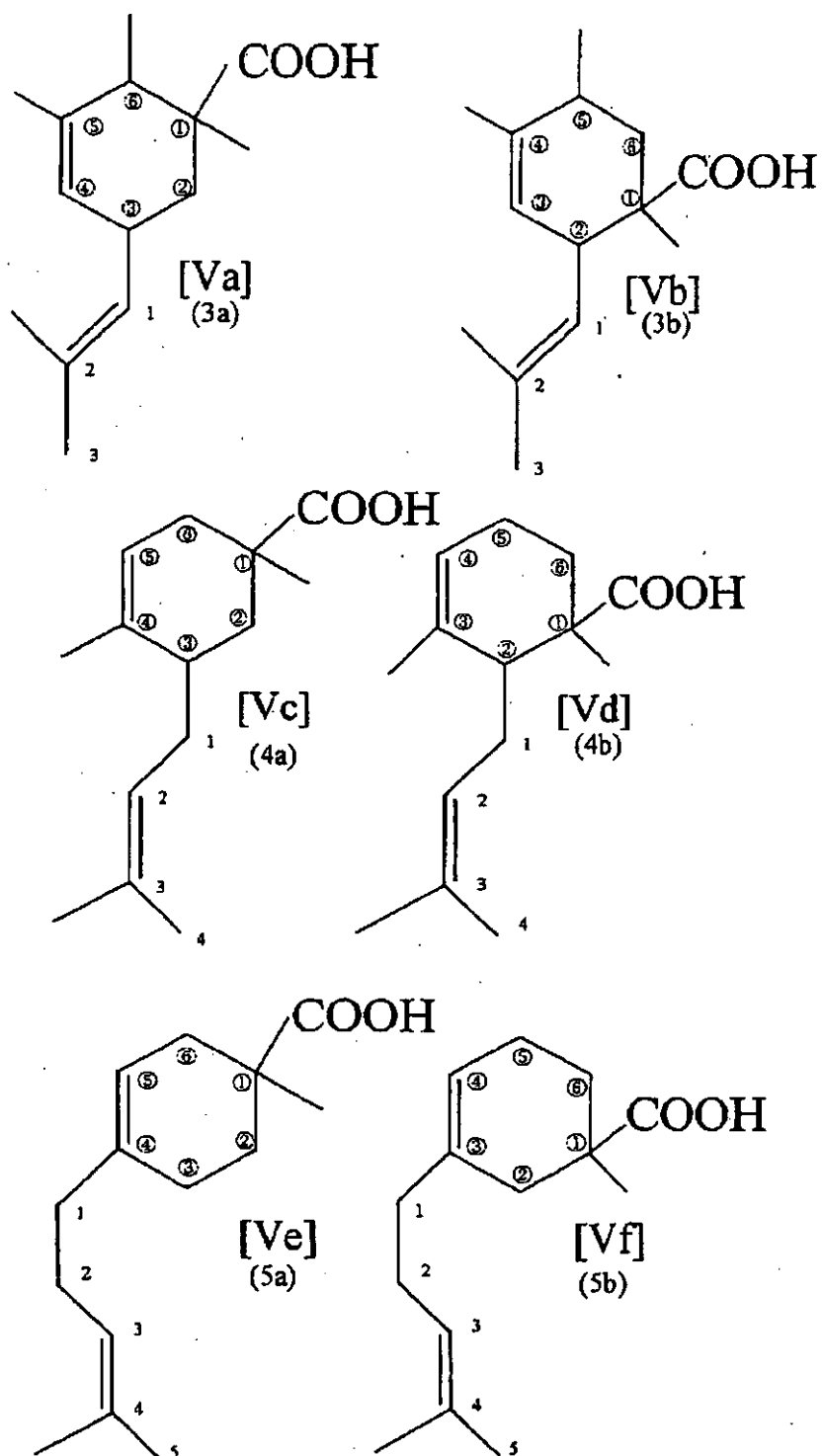
- [Va] (ácido 1,5,6-trimetil-3-(2-metil-1-propenil)-4-ciclohexen-1-il-carboxílico),
- [Vb] (ácido 1,4,5-trimetil-2-(2-metil-1-propenil)-3-ciclohexen-1-il-carboxílico),
- [Vc] (ácido 1,4-dimetil-3-(3-metil-2-butenil)-3-ciclohexen-1-il-carboxílico),
- [Vd] (ácido 1,3-dimetil-2-(3-metil-2-butenil)-3-ciclohexen-1-il-carboxílico),
- [Ve] (ácido 1-metil-4-(4-metil-3-pentenil)-4-ciclohexen-1-il-carboxílico),
- [Vf] (ácido 1-metil-3-(4-metil-3-pentenil)-3-ciclohexen-1-il-carboxílico),
- [Vg] (ácido 2-metoxycarbonil-3-(2-metil-1-propenil)-5,6-dimetil-4-ciclohexen-1-il-carboxílico) y
- [Vh] (2-carboxi-3-(2-metil-1-propenil)-5,6-dimetil-4-ciclohexen-1-il-carboxilato de metilo).

Estos compuestos basados en ácido cicloalquencilcarboxílico [V] representados por las fórmulas anteriores [Va] a [Vh] se producen fácilmente, se pueden producir de manera barata con calidades uniformes, se pueden añadir a una pintura antiincrustante como agente de control de la velocidad de elución de un agente antiincrustante y se pueden usar como un agente de mezcla para una pintura antiincrustante. Es deseable que el compuesto [V] esté contenido en una película de revestimiento antiincrustante desde los puntos de vista de la optimización de la velocidad de hidrólisis de la película de revestimiento antiincrustante, la optimización de la velocidad de elución de un agente antiincrustante y la mejora de la propiedad antiincrustante.

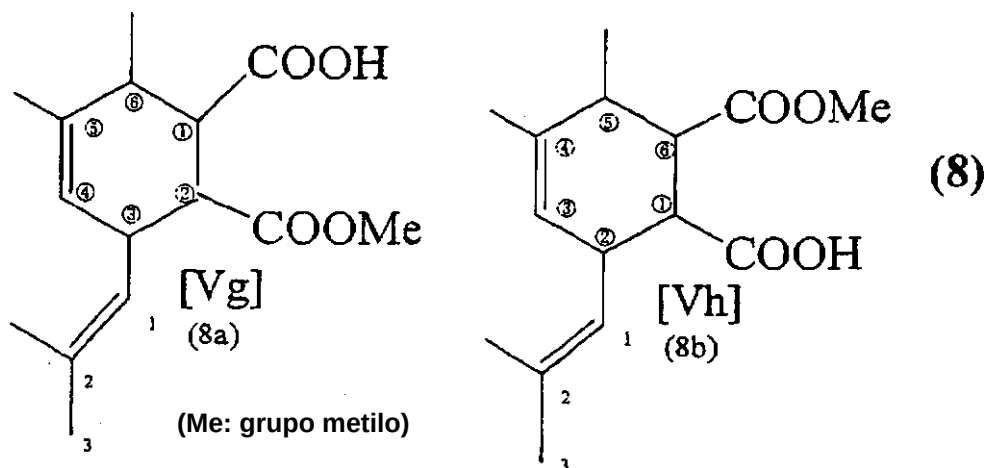
Los compuestos anteriores se obtienen cada uno como una mezcla de isómeros durante la reacción de producción y resulta muy difícil aislarlos. En la mezcla, hay diversos isómeros y, por tanto, en el uso del compuesto como agente de mezcla para una pintura antiincrustante, existen las ventajas de la inhibición de la cristalización del compuesto de la pintura de revestimiento o una película de revestimiento, y la obtención de una película de revestimiento que tenga una adhesión excelente a un adherente y que tenga plasticidad.

La colofonia que se ha usado ampliamente hasta la fecha es una sustancia compuesta por muchas clases de isómeros similares al compuesto basado en ácido cicloalquencilcarboxílico [V] (agente de mezcla para la pintura antiincrustante) y se caracteriza por tener las ventajas anteriormente mencionadas. El compuesto basado en ácido cicloalquencilcarboxílico [V] se asemeja a la colofonia.

[Compuesto 7]



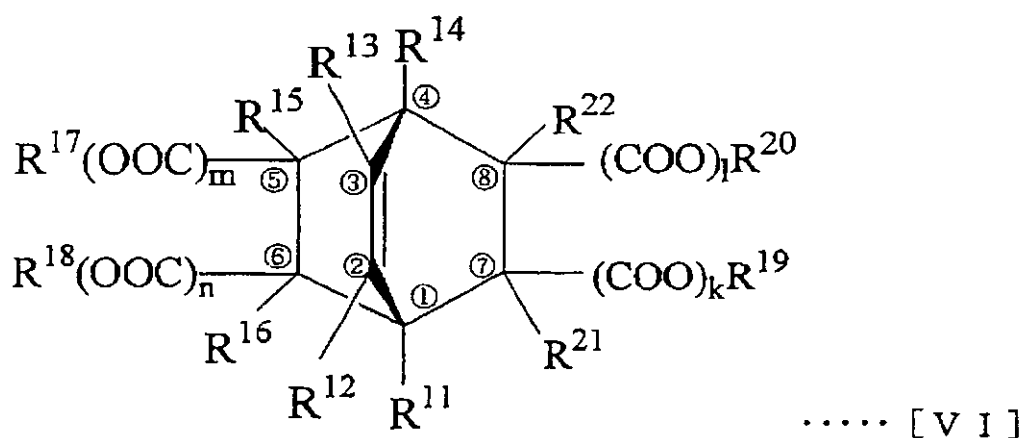
[Compuesto 8]



El ácido bicicloalquenilcarboxílico [VI] (compuesto basado en ácido bicicloalquenilcarboxílico [VI]) está representado por la siguiente fórmula [VI].

Compuesto basado en ácido bicicloalquenilcarboxílico [VI]:

[Compuesto 9]



5

En la fórmula [VI], R^{11} es un átomo de hidrógeno o un grupo isopropilo, R^{12} es un átomo de hidrógeno, R^{13} y R^{14} son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,

R^{15} y R^{16} son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono (particularmente, R^{16} a veces es un grupo isopropilo),

10 m, n, k y l son cada uno un número de 0 ó 1,

R^{17}, R^{18}, R^{19} y R^{20} son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo (preferentemente, grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, más preferentemente, grupo alquilo de 1 a 5 átomos de carbono, siendo particularmente preferente un grupo alquilo de 1 a 3 átomos de carbono; esto mismo se aplica de aquí en adelante respecto al grupo hidrocarburo),

15 cuando m, n, k o l es 0, R^{17}, R^{18}, R^{19} o R^{20} es un átomo de hidrógeno correspondiente al mismo
cuando m, n, k o l es 1, R^{17}, R^{18}, R^{19} o R^{20} es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo (preferentemente, el grupo anteriormente mencionado) correspondiente al mismo, y

se cumplen los siguientes requisitos (i) y (ii):

20 (i) en caso de que R^{11} sea un grupo isopropilo, R^{12} y R^{13} son cada uno un átomo de hidrógeno (H), R^{14} es un grupo metilo, $k = l = 0$, y R^{19} y R^{20} son cada uno un átomo de hidrógeno (H), y

(ii) en caso de que R^{16} sea un grupo isopropilo, R^{11} , R^{12} y R^{14} son cada uno un átomo de hidrógeno (H), R^{13} es un grupo metilo, y $m = n = 0$ (en cada realización, no ocurre que R^{17} y R^{18} sean grupos hidrocarburo a la vez, y no ocurre que R^{19} y R^{20} sean grupos hidrocarburo a la vez, y no ocurre que m , n , k y l sean 0 a la vez).

R^{21} y R^{22} son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono.

- 5 En una realización preferida de la invención, uno cualquiera de R^{11} y R^{16} de la fórmula [VI] es un grupo isopropilo, y R^{11} a R^{22} (excepto R^{11}), m , n , k y l de la fórmula [VI] cumplen deseablemente las siguientes relaciones.

A continuación, se describen detalladamente las realizaciones preferidas de la invención en un caso [A], en el que el R^{11} de la fórmula [VI] es un grupo isopropilo, y en un caso [B], en el que el R^{16} de la fórmula [VI] es un grupo isopropilo.

[A] Caso en el que R^{11} es grupo isopropilo

- 10 Cuando R^{11} es un grupo isopropilo, R^{12} a R^{22} , m , n , k y l de la fórmula [VI] son como se explica a continuación.

Es decir, en la fórmula [VI], R^{12} y R^{13} son cada uno un átomo de hidrógeno, R^{14} es un grupo metilo,

- 15 R^{15} y R^{16} son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono de manera similar a R^5 y R^6 de la fórmula [V], preferentemente, el mismo grupo descrito para R^5 y R^6 ,
 m y n son cada uno un número de 0 ó 1 (con la condición de que no ocurra que m y n sean 0 a la vez), preferentemente, uno de ellos es 0 y el otro es 1, y
 R^{17} y R^{18} son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo (preferentemente, el grupo anteriormente mencionado) de manera similar a R^7 y R^8 de la fórmula [V] (con la condición de que no ocurra que R^{17} y R^{18} sean grupos hidrocarburo a la vez).

- 20 En la fórmula [VI], k y l son cada uno 0, y R^{19} y R^{20} son cada uno un átomo de hidrógeno.

Es decir, $-(COO)_k R^{19}$ y $-(COO)_l R^{20}$ de la fórmula [VI] son cada uno -H. Por lo tanto, teniendo en cuenta que no ocurra que m y n sean 0 a la vez como se describe anteriormente, el número de grupos carbonilo (COO) o grupos carboxilo (COOH) presentes en la fórmula [VI] es hasta 1 ó 2, y no se incluye una realización que contenga 3 ó 4 grupos.

- 25 Por consiguiente, cuando R^{11} es un grupo isopropilo, el compuesto basado en ácido bicicloalquenilcarboxílico [VI] es un ácido monocarboxílico o una sal metálica del mismo de manera similar al compuesto basado en ácido cicloalquenilcarboxílico [V].

- (Cuando $m = n = 0$, tanto $-(COO)_m R^{17}$ como $-(COO)_n R^{18}$ se convierten en -H, y teniendo en cuenta que $-(COO)_k R^{19}$ y $-(COO)_l R^{20}$ son cada uno -H como se describe anteriormente, el compuesto [VI] no es ácido carboxílico, y dicho compuesto no se incluye en el compuesto [VI] de la invención).

- 30 R^{21} y R^{22} son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono de manera similar a R^5 y R^6 de la fórmula [V].

- 35 En la presente invención, cuando m de la parte $-(COO)_m R^{17}$ de la fórmula [VI] es 0, R^{17} es un átomo de hidrógeno, y cuando m es 1, R^{17} es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo (preferentemente, el grupo anteriormente mencionado).

Por consiguiente, cuando m es 0 y R^{17} es H (átomo de hidrógeno), el $-(COO)_m R^{17}$ es -H, cuando m es 1 y R^{17} es H (átomo de hidrógeno), es un grupo carboxilo (-COOH), y cuando m es 1 y R^{17} es un grupo hidrocarburo, es $-COOR^{17}$ (éster), de manera similar al $-(COO)_m R^7$ de la fórmula [V].

- 40 Cuando n de la parte $-(COO)_n R^{18}$ de la fórmula [VI] es 0, R^{18} es un átomo de hidrógeno, y cuando n es 1, R^{18} es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo (preferentemente, el grupo anteriormente mencionado).

Por consiguiente, el $-(COO)_n R^{18}$ es -H, un grupo carboxilo (-COOH) o un éster ($-COOR^8$), de manera similar al $-(COO)_n R^8$ (o $-(COO)_m R^7$) de la fórmula [V].

(Sin embargo, no ocurre que R^{17} y R^{18} sean grupos hidrocarburo a la vez).

- 45 Como se describe anteriormente, en el caso [A], en el que R^{11} es un grupo isopropilo, las partes $-(COO)_k R^{19}$ y $-(COO)_l R^{20}$ de las cuatro partes $-(COO)_m R^{17}$, $-(COO)_n R^{18}$, $-(COO)_k R^{19}$ y $-(COO)_l R^{20}$ que pueden tener un grupo carbonilo (COO) de la fórmula [VI] son cada una -H, de manera que el compuesto basado en ácido bicicloalquenilcarboxílico [VI] se puede convertir en un ácido monocarboxílico o su derivado (sal), pero no se convierte en un ácido di-, tri- o tetracarboxílico.

- 50 Además, en la fórmula [VI], no ocurre que R^{17} y R^{18} sean grupos hidrocarburo a la vez, como se describe anteriormente. Por lo tanto, cuando el compuesto basado en ácido bicicloalquenilcarboxílico [VI] es un éster, se trata de un éster de ácido monocarboxílico o un monoéster de un ácido dicarboxílico, y no se incluye un diéster (excepto

diéster cíclico) de un ácido dicarboxílico.

[B] Caso en el que R¹⁶ es grupo isopropilo

Cuando R¹⁶ es un grupo isopropilo, R¹² a R²² (excepto R¹⁶), m, n, k y l de la fórmula [VI] son como se explica a continuación.

- 5 Es decir, en la fórmula [VI], R¹¹ y R¹² son cada uno un átomo de hidrógeno, R¹³ es un grupo metilo, R¹⁴ es un átomo de hidrógeno, y R¹⁵ es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono de manera similar al anterior.

En la fórmula [VI], m y n son cada uno 0, y R¹⁷ y R¹⁸ son cada uno un átomo de hidrógeno.

- 10 k y l son cada uno un número de 0 ó 1 (con la condición de que no ocurra que k y l sean 0 a la vez), preferentemente, uno de ellos es 0 y el otro es 1.

Es decir, -(COO)_mR¹⁷ y -(COO)_mR¹⁸ de la fórmula [VI] son cada uno -H. Por lo tanto, teniendo en cuenta que no ocurra que k y l sean 0 a la vez como se describe previamente, el número de grupos carbonilo (COO) o grupos carboxilo (COOH) presentes en la fórmula [VI] es de hasta 1 ó 2, y no se incluye la realización que contiene 3 ó 4 grupos, no sólo en el caso de que R¹¹ sea un grupo isopropilo, sino también en el caso de que R¹⁶ sea un grupo isopropilo.

- 15 Por consiguiente, también en caso de que R¹⁶ sea un grupo isopropilo, el compuesto basado en ácido bicicloalquenilcarboxílico [VI] es el mismo compuesto descrito previamente, tal como un ácido monocarboxílico o una sal del mismo.

- 20 R¹⁹ y R²⁰ son cada uno un átomo de hidrógeno o el mismo grupo hidrocarburo anterior, de manera similar a R¹⁷ y R¹⁸ cuando R¹¹ es un grupo isopropilo (o R⁵ y R⁶ de la fórmula [V]).

R²¹ y R²² son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, de manera similar a R¹⁵ y R¹⁶ cuando R¹¹ es un grupo isopropilo (o R⁵ y R⁶ de la fórmula [V]).

Además, en la presente invención, cuando k de la parte -(COO)_kR¹⁹ de la fórmula [VI] es 0, R¹⁹ es un átomo de hidrógeno, y cuando k es 1, R¹⁹ es un átomo de hidrógeno o el mismo grupo hidrocarburo previamente descrito.

- 25 Por consiguiente, cuando k es 0 y R¹⁹ es H, el -(COO)_kR¹⁹ es -H, cuando k es 1 y R¹⁹ es H, es un grupo carboxilo (-COOH), y cuando k es 1 y R¹⁹ es un grupo hidrocarburo, es -COOR¹⁹ (éster), de manera similar al -(COO)_mR⁷ de la fórmula [V].

Cuando l de la parte -(COO)_lR²⁰ de la fórmula [VI] es 0, R²⁰ es un átomo de hidrógeno, y cuando l es 1, R²⁰ es un átomo de hidrógeno o el mismo grupo hidrocarburo descrito previamente.

- 30 Por consiguiente, el -(COO)_lR²⁰ es -H, un grupo carboxilo (-COOH) o un éster (-COOR⁸), de manera similar al -(COO)_mR¹⁷ de la fórmula [VI] cuando R¹¹ es un grupo isopropilo.

(Además, cuando R¹⁶ es un grupo isopropilo, sin embargo, R¹⁹ y R²⁰ de la fórmula [VI] no son grupos hidrocarburo a la vez, de manera similar a cuando R¹¹ es un grupo isopropilo.)

- 35 Como se describe anteriormente, también en el caso [B] en el que R¹⁶ es un grupo isopropilo, las partes -(COO)_kR¹⁹ y -(COO)_lR²⁰ de las cuatro partes que pueden tener un grupo carbonilo (COO) en la fórmula [VI] son cada una -H, de manera que el compuesto basado en ácido bicicloalquenilcarboxílico [VI] puede convertirse en ácido monocarboxílico o su derivado (sal), pero no se convierte en un ácido di-, tri- o tetra-carboxílico, de manera similar al caso [A] en el que R¹¹ es un grupo isopropilo.

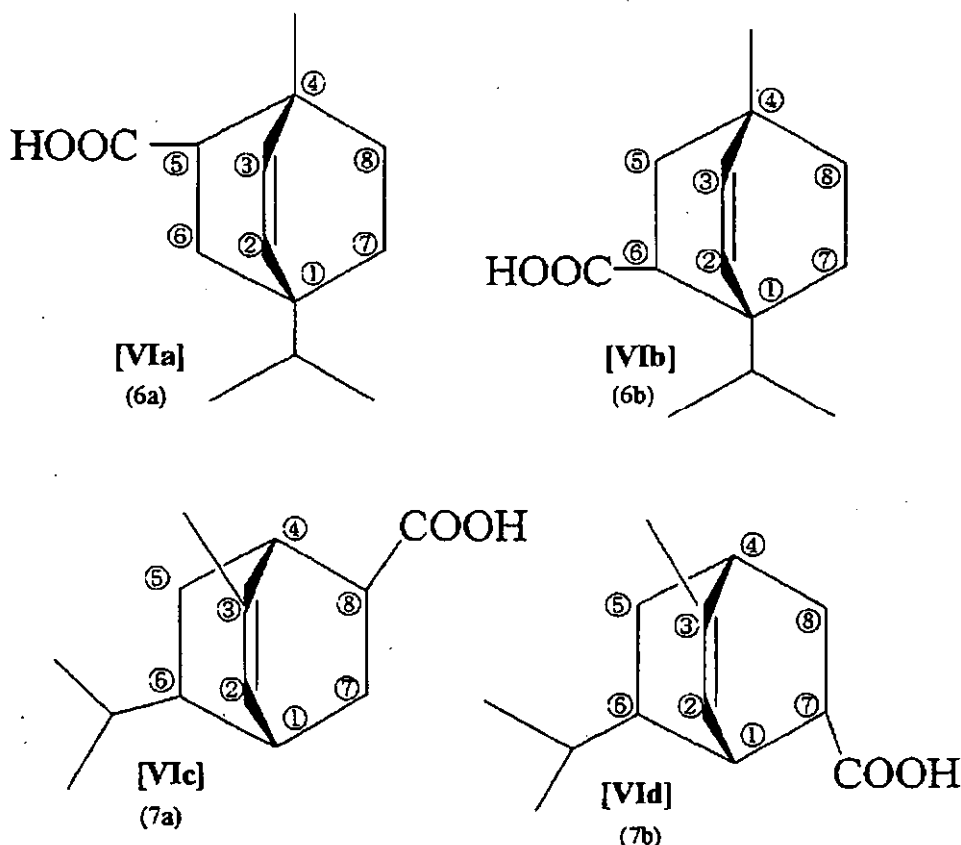
- 40 Como resulta evidente a partir de las descripciones anteriores de m, n, k y l de la fórmula [VI], cuando al menos uno de m y n es 1, tanto k como l se vuelven 0, y cuando al menos uno de k y l es 1, tanto m como n se convierten en 0. Por consiguiente, en los compuestos de fórmula [VI], se incluyen un ácido monocarboxílico y su sal, pero no se incluye un ácido poli- (di- o superior)carboxílico, tal como ácido di-, tri- o tetracarboxílico. Por lo tanto, no se incluyen ésteres ni sales de ácido tri- o tetracarboxílico. Además, cuando el compuesto basado en ácido bicicloalquenilcarboxílico [VI] representado por la fórmula [VI] es un éster de un ácido dicarboxílico, indica que no se incluye un medio éster (monoéster) ni un diéster.

Las realizaciones preferidas de los compuestos basados en ácido bicicloalquenilcarboxílico [VI] representados por la fórmula [VI] incluyen los compuestos representados por las siguientes fórmulas:

- 50 [VIa] (ácido 1-i-propil-4-metil-biciclo[2,2,2]2-octen-5-il-carboxílico),
[VIb] (ácido 1-i-propil-4-metil-biciclo[2,2,2]2-octen-6-il-carboxílico),
[VIc] (ácido 6-i-propil-3-metil-biciclo[2,2,2]2-octen-8-il-carboxílico) y
[VI d] (ácido 6-i-propil-3-metil-biciclo[2,2,2]2-octen-7-il-carboxílico).

- 5 Los compuestos basados en ácido bicicloalquenilcarboxílico [VI] representados por las fórmulas anteriores [VIa] a [VI d] presentan ventajas tales como la facilidad de preparación, el bajo coste y las calidades uniformes, y se pueden añadir a una pintura antiincrustante como agente de mezcla para una pintura antiincrustante, particularmente, como agente para controlar la velocidad de elución de un agente antiincrustante. Es deseable que el compuesto [VI] esté contenido en una película de revestimiento antiincrustante desde los puntos de vista de la optimización de la velocidad de hidrólisis de la película de revestimiento antiincrustante y la optimización de la velocidad de elución de un agente antiincrustante.

[Compuesto 10]



Agente de mezcla (A) para pintura antiincrustante

- 10 El agente de mezcla (A) para una pintura antiincrustante según la invención comprende una o más sustancias seleccionadas entre el ácido cicloalquenilcarboxílico [V], el ácido bicicloalquenilcarboxílico [VI] o una de sus sales.

Preparación del ácido cicloalquenilcarboxílico, el ácido bicicloalquenilcarboxílico y su derivado

- En el procedimiento para preparar el ácido bicicloalquenilcarboxílico (siendo ambos ácidos conjuntamente denominados "ácido carboxílico cíclico") y sus sales,
- 15 [J] al menos un compuesto de dienos basado en terpeno (compuesto de dienos conjugados) seleccionado del grupo que consiste en aloocimeno, ocimeno, mirceno, α -terpeno y α -felandreno y
- [K] al menos un ácido carboxílico insaturado, un éster del mismo o una sal del mismo (compuesto basado en ácido carboxílico insaturado) seleccionado entre ácidos monocarboxílicos β -insaturados, ácidos dicarboxílicos α,β -insaturados y sus monoésteres se someten a una reacción de adición.
- 20 Es posible primero dejar reaccionar entre sí el compuesto de dienos basado en terpeno [J] y un ácido carboxílico insaturado como el compuesto basado en ácido carboxílico insaturado [K] y luego llevar a cabo la esterificación o la formación de una sal.

- Los ácidos carboxílicos cíclicos, sus ésteres y sus sales obtenidos mediante el procedimiento anterior se pueden usar favorablemente como agentes de mezcla para pinturas antiincrustantes, etc. por las razones anteriormente mencionadas.
- 25

Los ejemplos de los compuestos insaturados (dienófilos) que se pueden emplear para la síntesis de los compuestos

[V] y [VI], y añadir al dieno conjugado incluyen ácidos carboxílicos insaturados y diversos compuestos de ácidos carboxílicos insaturados.

Los ejemplos de los ácidos carboxílicos incluyen insaturados incluyen:

ácidos monocarboxílicos insaturados tales como ácido (met)acrílico, ácido linoléico, ácido linolénico, ácido oléico y ácido propiódico ($\text{HC}=\text{CCOOH}$); y monoalquilésteres (número de átomos de carbono del grupo alquilo: 1 a 20) que son medio ésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados, tales como maleato de monometilo, maleato de monoetilo, maleato de monopropilo, maleato de monobutilo, maleato de monopenteno, fumarato de monometilo, fumarato de monoetilo, fumarato de monopropilo, fumarato de monobutilo, fumarato de monopenteno, itaconato de monometilo, itaconato de monoetilo, itaconato de monopropilo, itaconato de monobutilo, itaconato de monopenteno, citraconato de monometilo, citraconato de monoetilo y citraconato de monobutilo; y monoarilésteres que son medio ésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados, tales como maleato de monofenilo y fumarato de monopentaclorofenilo.

De los ácidos carboxílicos insaturados anteriores, se prefiere el ácido (met)acrílico.

Como otro dienófilo, se dispone de p-benzoquinona.

Como dienófilos para su uso en la invención, también se dispone de compuestos que tienen grupos activos, tales como grupo carbonilo (compuesto que tiene este grupo: p. ej., p-benzoquinona), grupo nitrilo, grupo nitro, grupo halógeno, grupo acetoxilo, grupo fenilo, grupo sulfona, grupo oximetilo, grupo aminometilo y grupo cianometilo, que sean adyacentes a enlaces insaturados, además de los ácidos carboxílicos insaturados anteriormente mencionados.

Los ejemplos de los ácidos carboxílicos cíclicos formados mediante la reacción de adición (reacción de Diels-Alder) del compuesto de dienos conjugados con el ácido carboxílico insaturado que sea un dienófilo incluyen:

ácidos carboxílicos monocíclicos representados por la siguiente fórmula (1) y formados mediante la reacción de adición de de ciclopentadieno (CPD) con ácido acrílico (AA), tal como ácido biciclo[2,2,1]hepten-6-il-carboxílico (compuesto A-1, peso de 1 mol (PMp): 138),

ácidos carboxílicos monocíclicos representados por la siguiente fórmula (2) y formados mediante la reacción de adición de ciclopentadieno (CPD) con ácido metacrílico (MAA), tal como ácido 6-metil biciclo[2,2,1]hepten-6-il-carboxílico (compuesto A-2, PMp: 152),

ácidos carboxílicos monocíclicos representados por la siguiente fórmula (3) y formados mediante la reacción de adición de aloocimeno con ácido metacrílico (MAA), tal como ácido 1,5,6-trimetil-3-(2-metil-1-propenil)-4-ciclohexen-1-il-carboxílico (compuesto A-3a, PMp: 222) y ácido 1,4,5-trimetil-2-(2-metil-1-propenil)-3-ciclohexen-1-il-carboxílico (compuesto A-3b, PMp: 222),

ácidos carboxílicos monocíclicos representados por la siguiente fórmula (4) y formados mediante la reacción de adición de ocimeno con ácido metacrílico (MAA), tal como ácido 1,4-dimetil-3-(3-metil-2-butenil)-4-ciclohexen-1-il-carboxílico (compuesto A-4a, PMp: 222) y ácido 1,3-dimetil-2-(3-metil-2-butenil)-3-ciclohexen-1-il-carboxílico (compuesto A-4b, PMp: 222),

ácidos carboxílicos monocíclicos representados por la siguiente fórmula (5) y formados mediante la reacción de adición de mirceno con ácido metacrílico (MAA), tal como ácido 1-metil-4-(4-metil-3-pentenil)-4-ciclohexen-1-il-carboxílico (compuesto A-5a, PMp: 222) y ácido 1-metil-3-(4-metil-3-pentenil)-3-ciclohexen-1-il-carboxílico (compuesto A-5b, PMp: 222), ácidos carboxílicos dicíclicos representados por la siguiente fórmula (6) y formados mediante la reacción de adición de α -terpineno con ácido acrílico (AA), tal como ácido 1-i-propil-4-metil-biciclo[2,2,2]octen-5-il-carboxílico (compuesto A-6a, PMp: 208) y ácido 1-i-propil-4-metil-biciclo[2,2,2]octen-6-il-carboxílico (compuesto A-6b, PMp: 208), y

ácidos carboxílicos dicíclicos representados por la siguiente fórmula (7) y formados mediante la reacción de adición de α -felandreno con ácido acrílico (AA), tal como ácido 6-i-propil-3-metil-biciclo[2,2,2]octen-8-il-carboxílico (compuesto A-7a, PMp: 208) y ácido 6-i-propil-3-metil-biciclo[2,2,2]octen-7-il-carboxílico (compuesto A-7b, PMp: 208).

Además, también se encuentran disponibles ácidos carboxílicos monocíclicos representados por la siguiente fórmula (8) y formados mediante la reacción de adición de aloocimeno con ácido monometilmaleico, tales como [Vg]: ácido 2-metoxycarbonil-3-(2-metil-1-propenil)-5,6-dimetil-4-ciclohexen-1-il-carboxílico (compuesto A-8a, PMp (peso molar): 266) y [Vh]: 2-carboxi-3-(2-metil-1-propenil)-5,6-dimetil-4-ciclohexen-1-il-carboxilato de metilo (compuesto A-8b, PMp (peso molar): 266).

Estos compuestos (ácidos carboxílicos cíclicos) se obtienen habitualmente como mezclas que contienen diversos isómeros, y teniendo en cuenta la dificultad del aislamiento y las excelentes propiedades dadas cuando se usa una mezcla de isómeros como agente de mezcla para una pintura antiincrustante, propiedades tales como la inhibición de la cristalización en una pintura o una película de revestimiento y la obtención de una película de revestimiento que tenga una adhesión y una plasticidad excelentes, se usan normalmente en forma (estado) de mezclas de isómeros.

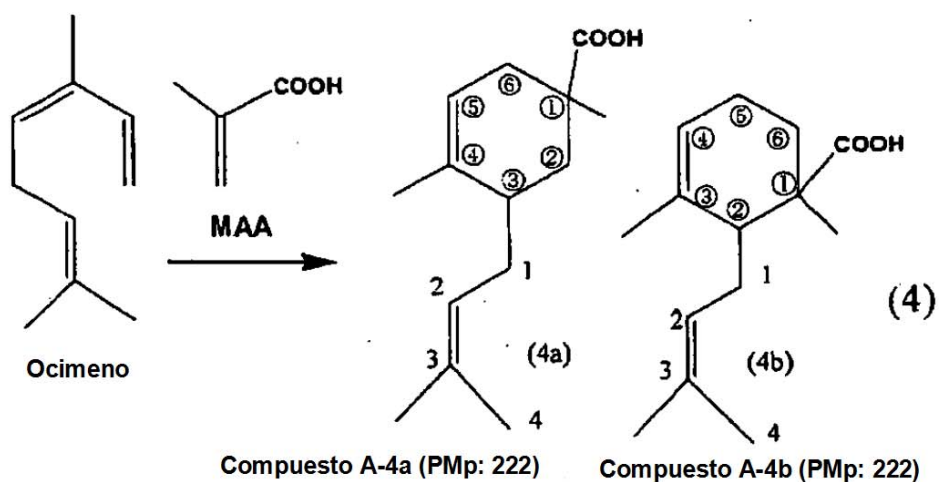
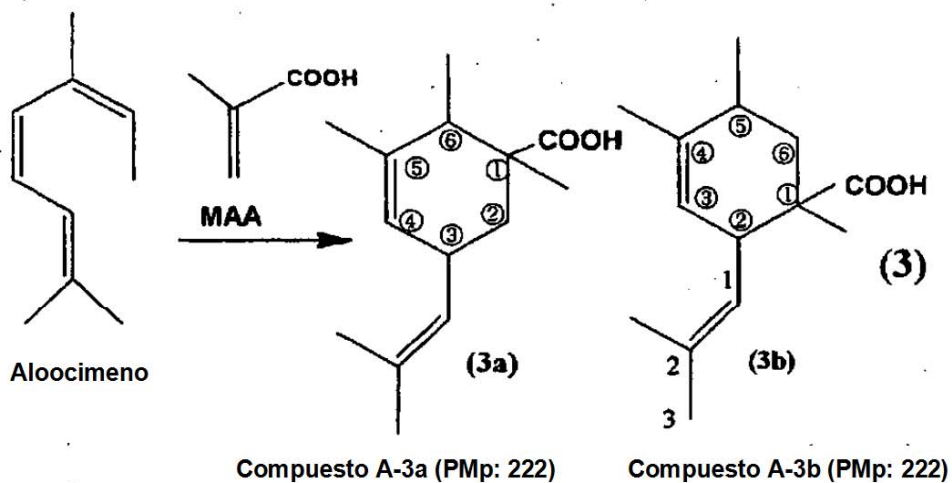
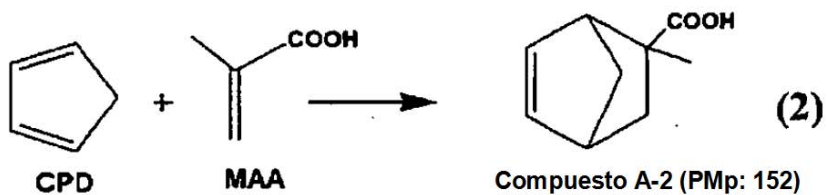
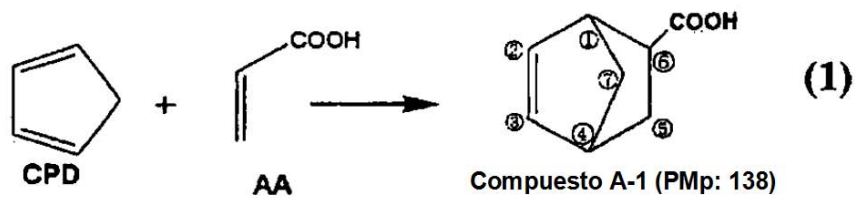
La síntesis del ácido carboxílico cíclico se puede llevar a cabo utilizando la reacción de Diels-Alder ampliamente conocida. En la síntesis, se puede usar un catalizador ampliamente conocido tal como un ácido sólido cuando sea necesario. Aunque el producto de reacción se puede usar sin purificarlo, se puede purificar mediante un procedimiento

conocido tal como destilación al vacío o recristalización.

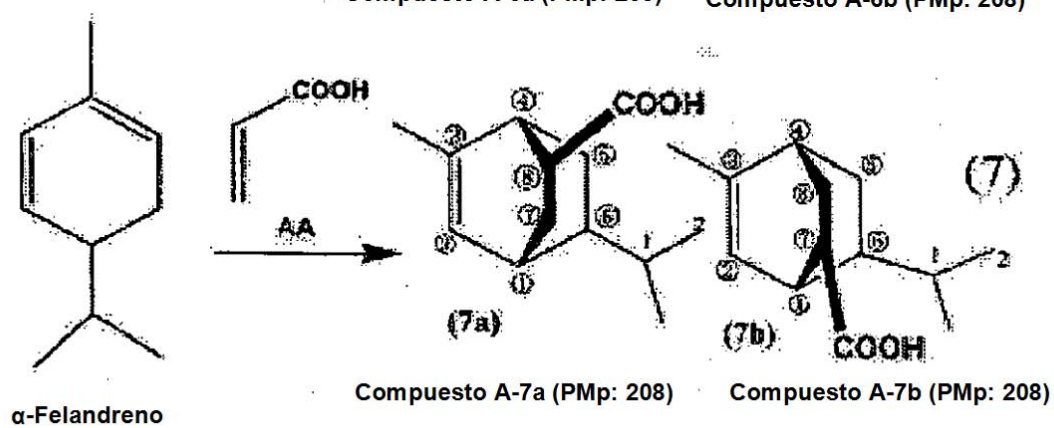
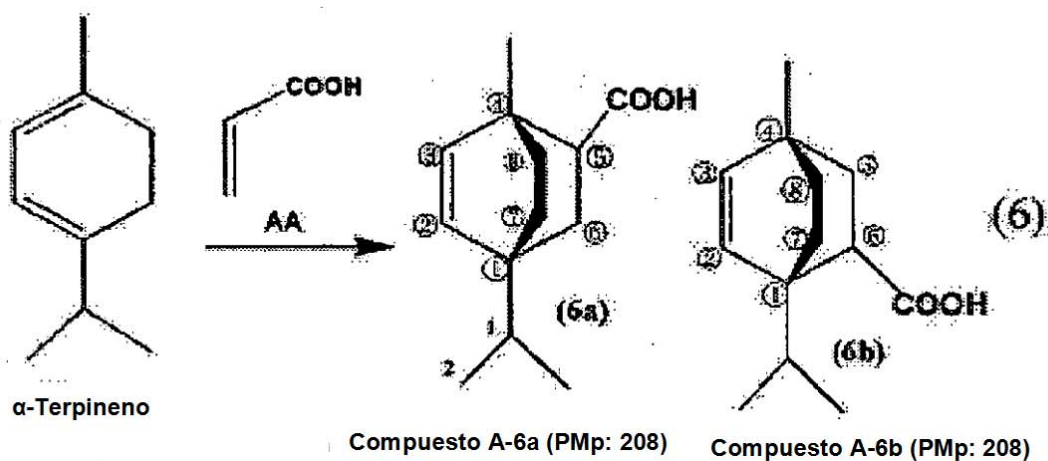
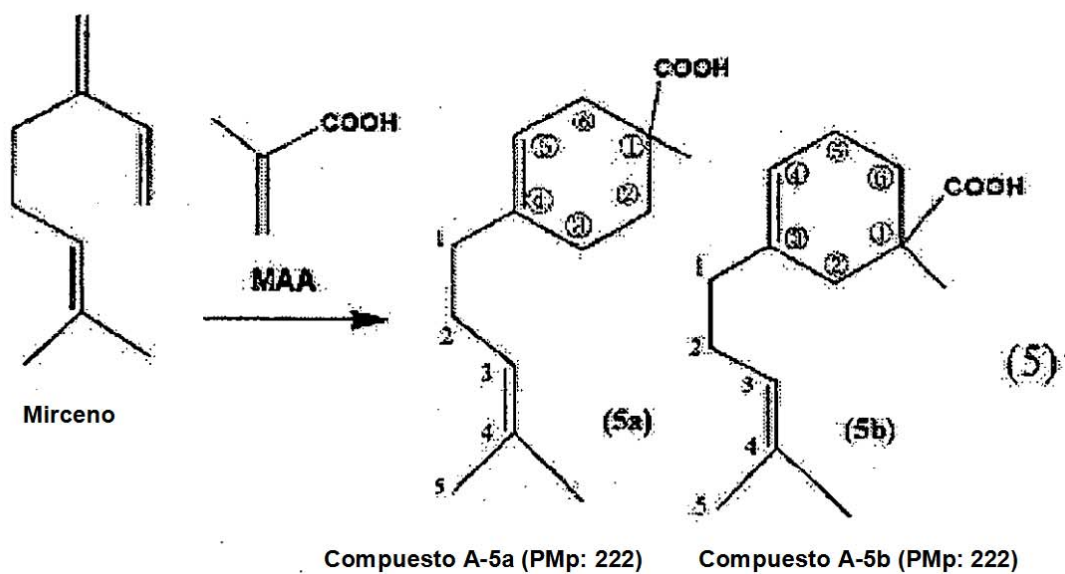
5 El ácido carboxílico cíclico se puede sintetizar mediante la reacción de Diels-Alder de un compuesto de dienos conjugados con un ácido carboxílico insaturado. En la reacción del compuesto de dienos conjugados con el ácido carboxílico insaturado, se emplea preferentemente un catalizador, y el catalizador es, por ejemplo, un ácido sólido tal como arcilla activa o heteropoliácido. En la reacción, al compuesto de dienos conjugados y el ácido carboxílico insaturado, se añade un catalizador tal como arcilla activa en una cantidad del 0,01 al 2% en peso, preferentemente, 0,05 al 0,5% en peso, en base a la cantidad del compuesto de dienos conjugados, y se hacen reaccionar en condiciones de una temperatura de reacción de 60 a 100°C, preferentemente, de 70 a 90°C, una duración de la reacción de 6 a 60 horas, preferentemente, de 12 a 40 horas, y una presión de 81,06 a 1013,25 kPa, preferentemente, de 91,19 a 506,62 kPa, mediante lo cual se puede obtener un producto de reacción que contenga el ácido carboxílico cíclico (habitualmente, mezcla de isómeros) de la invención.

10 El producto de reacción se puede usar tal cual sin purificación, como se describe anteriormente, pero si fuera necesario, se puede usar tras eliminar las solubilidades de olefina mediante la filtración o la eliminación de sustancias de bajo punto de ebullición tales como las sustancias que no hayan reaccionado mediante destilación (las sustancias sin reaccionar habitualmente tienen un punto de ebullición inferior al ácido carboxílico cíclico deseado de la invención). El producto de reacción se puede purificar mediante un procedimiento conocido tal como rectificación, destilación al vacío, recristalización o fraccionamiento en disolvente.

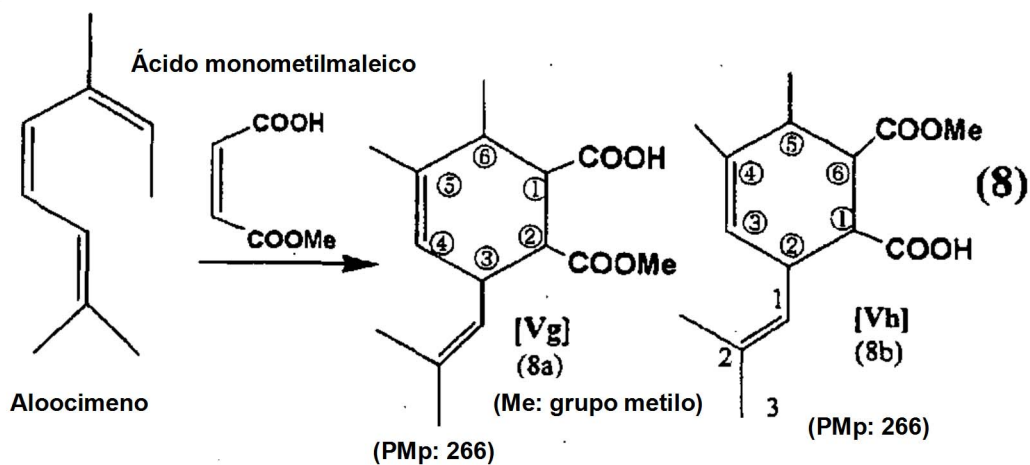
2] [Compuesto 11]



[Compuesto 12]



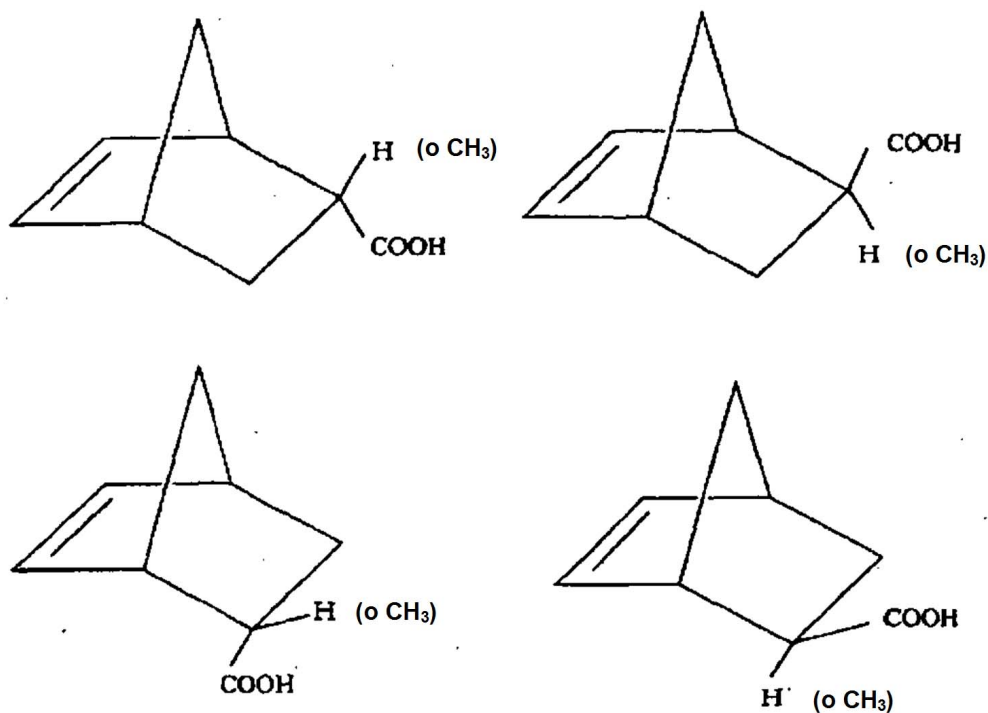
[Compuesto 13]



De los ácidos carboxílicos cíclicos anteriores, se prefieren particularmente los compuestos (2), (3), (5) y (8) desde los puntos de vista de la propiedad antiincrustante y la erosionabilidad apropiada de la película de revestimiento antiincrustante resultante.

- 5 En el caso de, por ejemplo, el ácido carboxílico representado por la fórmula (1) o (2) (compuesto A-1 o compuesto A-2), se encuentran presentes los cuatro siguientes isómeros en función de la dirección y la posición de la adición del ácido (met)acrílico con respecto del ciclopentadieno (CPD), que es una materia prima usada, o la producción de la forma endo/forma exo.

[Compuesto 14]



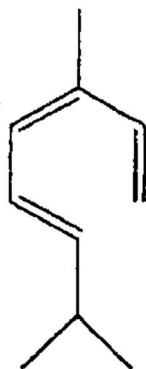
- 10 Esto mismo también se aplicará a los ejemplos preparativos descritos más adelante de los ácidos carboxílicos (AD-1) y (AD-3).

Cuando se usa aloocimeno como materia prima para la preparación del ácido carboxílico, el propio aloocimeno es una mezcla de los tres siguientes isómeros.

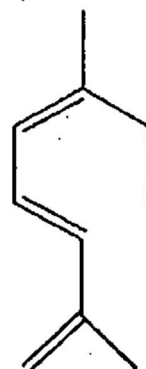
[Compuesto 15]



Aloocimeno (1)



Aloocimeno (2)

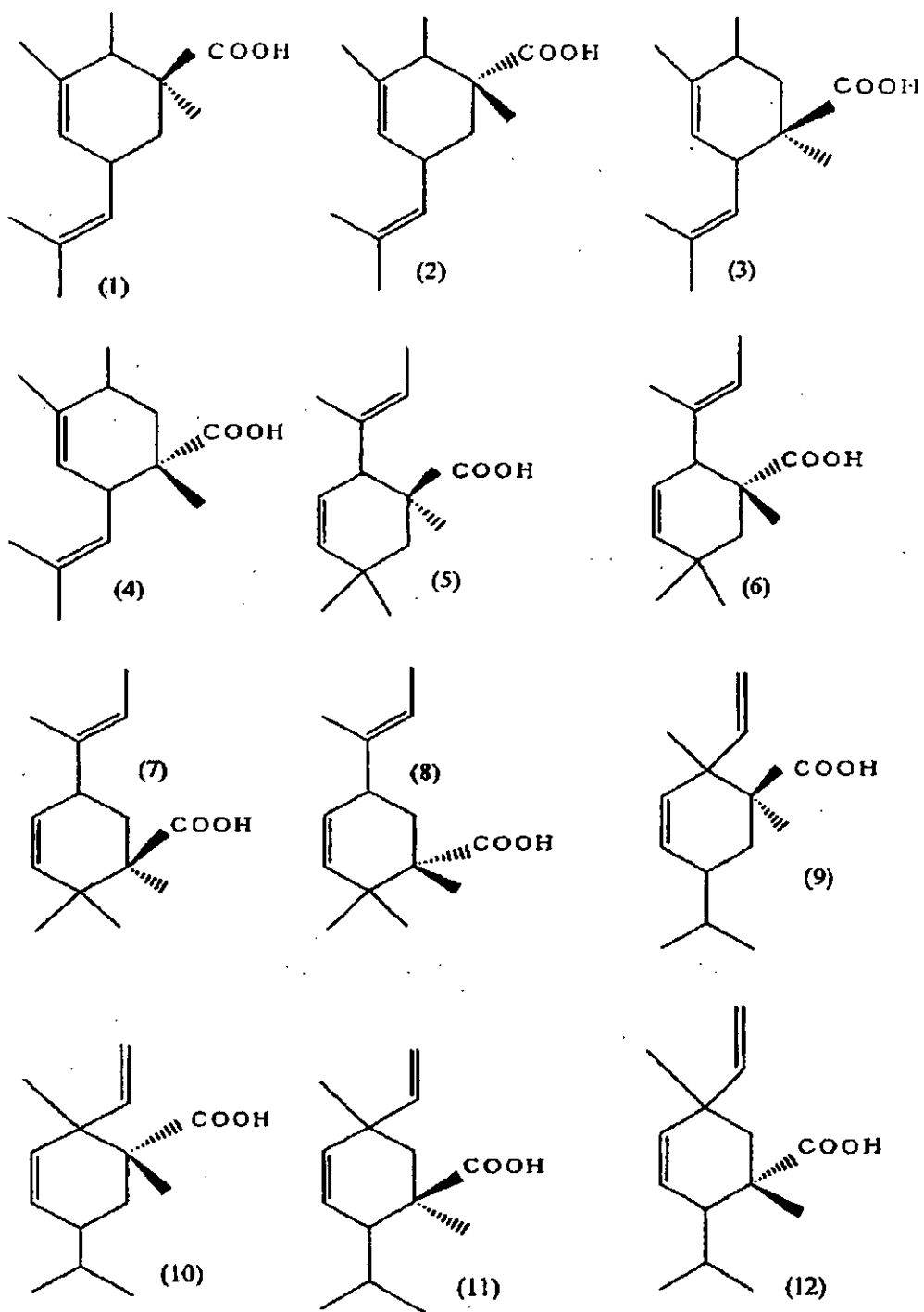


Aloocimeno (3)

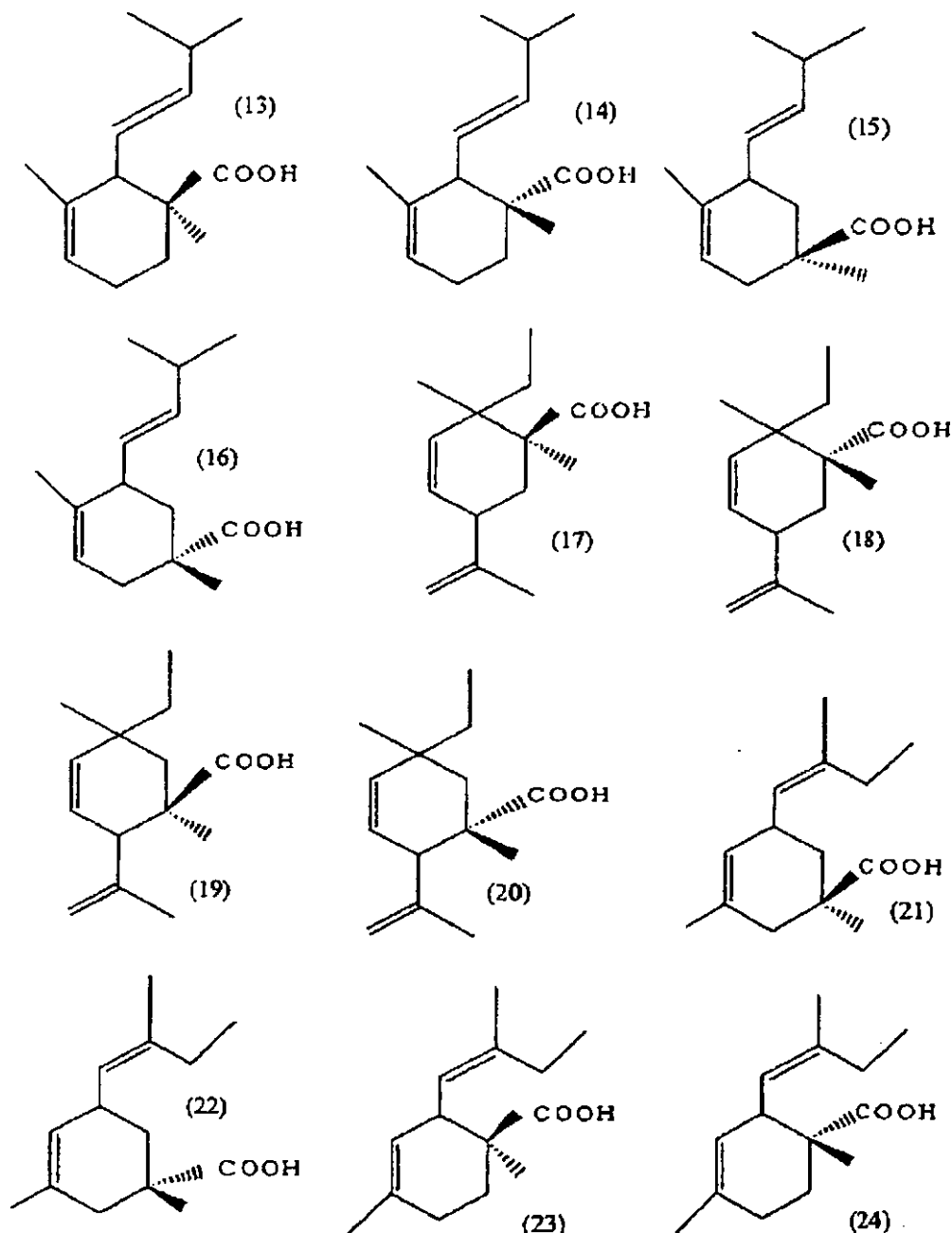
Por lo tanto, cabe pensar que hay los 24 siguientes isómeros en el compuesto A-3 resultante (ácido carboxílico) .
También se aplicará lo mismo a los ejemplos preparativos descritos más adelante de los ácidos carboxílicos (AD-4) y (AD-5).

5

[Compuesto 16]



[Compuesto 17]



5 una o más sustancias seleccionadas entre un ácido carboxílico cíclico formado mediante la reacción de adición de un ácido carboxílico insaturado con un compuesto de dienos conjugados, un derivado del ácido carboxílico cíclico (excepto una sal metálica), una sal metálica del ácido carboxílico cíclico y una sal metálica de un derivado del ácido carboxílico cíclico. El derivado de ácido carboxílico cíclico para formar el agente de mezcla para una pintura antiincrustante es, por ejemplo, un producto de esterificación, un producto de amidación, un producto de hidrogenación, un producto de dismutación, un producto de tratamiento térmico, un producto de adición de viniléter, un
10 producto de adición de Michael o un producto de adición de Diels-Alder del ácido carboxílico cíclico.

El producto de esterificación del ácido carboxílico cíclico (éster de ácido carboxílico cíclico) es específicamente un éster formado a partir del ácido carboxílico cíclico y un alcohol de 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente, de 1 a 8 átomos de carbono, y sus ejemplos incluyen ésteres de hidrocarburo de los ácidos carboxílicos cíclicos tales como alquilésteres y arilésteres de ácidos carboxílicos cíclicos.

15 El producto de amidación del ácido carboxílico cíclico (amida de ácido carboxílico cíclico) es específicamente una amida formada a partir del ácido carboxílico cíclico y una amina de 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente, de 1 a

8 átomos de carbono, y sus ejemplos incluyen amidas que contienen grupos hidrocarburo tales como alquilamidas y arilamidas.

El producto de hidrogenación del ácido carboxílico cíclico es, por ejemplo, un compuesto obtenido mediante la adición de hidrógeno al enlace doble de hidrocarburo de la molécula de ácido carboxílico cíclico o un compuesto obtenido mediante la escisión del anillo de ciclocarburo mediante la adición de hidrógeno a la molécula de ácido carboxílico cíclico.

El producto del tratamiento térmico del ácido carboxílico cíclico es, por ejemplo, un compuesto obtenido mediante el tratamiento térmico del ácido carboxílico cíclico a 250 a 350°C en un gas inerte.

Llevando a cabo dicho tratamiento térmico, a veces tiene lugar la reacción entre las moléculas del ácido carboxílico cíclico, formándose un producto de dismutación. Por norma, dicho producto de dismutación se puede emplear como derivado de ácido carboxílico cíclico de la invención.

El producto de adición del viniléter del ácido carboxílico cíclico es un compuesto en el que se añade un viniléter que contiene un grupo hidrocarburo tal como un grupo alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente, de 1 a 8 átomos de carbono, o un grupo arilo a un grupo carboxílico del ácido carboxílico cíclico. Dicho producto de adición de viniléter es

Una sal metálica del ácido (bi)cicloalquenilcarboxílico de la invención es una sal metálica de ácido monocarboxílico obtenida mediante la reacción de un ácido monocarboxílico representado por la fórmula [V] o [VI] con un compuesto metálico y, en general, se representa por la fórmula (α): $(\text{RCOO})_x\text{M}$ (RCOO es un residuo de ácido carboxílico cíclico, M es un átomo de metal y x es una valencia del átomo de metal).

A la fórmula (α), se puede unir o coordinar un ligando tal como agua, ácido o base, y la sal metálica puede ser una sal metálica que no esté constituida por un metal ni por un ácido carboxílico (más exactamente, un grupo carboxílico del ácido carboxílico) en una proporción de peso equivalente (número equivalente del metal/número equivalente del ácido carboxílico = 1/1). Es decir, la sal metálica puede ser una sal metálica en exceso de un ácido carboxílico en la que la cantidad del metal sea mayor que la proporción en peso equivalente (número equivalente del metal/número equivalente del ácido carboxílico > 1/1) o puede ser una sal metálica de ácido carboxílico en la que la cantidad del metal sea menor que la proporción en peso equivalente (para consultar el significado de la expresión "sal metálica de ácido carboxílico en exceso", véase la publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 97406/2002 correspondiente a la solicitud de patente japonesa n.º 290907/2000 propuesta anteriormente por el presente solicitante).

Los ejemplos de las sales metálicas de los ácidos carboxílicos cíclicos y de las sales metálicas de los derivados de ácido carboxílico cíclico incluyen sales metálicas formadas mediante la reacción de los ácidos carboxílicos cíclicos o de los derivados de ácido carboxílico cíclico (excepto sales metálicas) con metales tales como cinc, calcio, cobre, magnesio, estroncio, manganeso y níquel, o con compuestos metálicos que contengan estos metales. Entre dichas sales metálicas, se prefieren particularmente sales metálicas de cinc o cobre desde los puntos de vista de la erosionabilidad y la propiedad antiincrustante de la película de revestimiento.

Las sales metálicas de ácido carboxílico se pueden preparar mediante diversos procedimientos ampliamente conocidos tales como el siguiente procedimiento de descomposición doble, el procedimiento de fusión y el procedimiento directo.

(Procedimiento de descomposición doble)

El procedimiento de descomposición doble es un procedimiento que comprende la introducción de una solución acuosa de una sal metálica (sulfato de cobre o similar) en una solución (acuosa) de una sal sodio de un ácido carboxílico, una sal potasio del mismo o similar, realizando una descomposición doble para formar una sal metálica de ácido carboxílico y purificarla mediante la extracción en disolvente o similar.

(Procedimiento de fusión)

El procedimiento de fusión es un procedimiento que comprende el calentamiento de un óxido de un metal, una sal ácido acético del mismo, un hidróxido del mismo o similar junto con un ácido carboxílico de un vehículo metálico para destilar el agua o un ácido acético, obteniéndose así una sal metálica de ácido carboxílico.

En este procedimiento, es posible llevar a cabo la reacción en un disolvente orgánico y destilar el agua o un ácido acético mediante destilación azeotrópica o similar cuando sea necesario.

(Procedimiento directo)

El procedimiento directo es un procedimiento que comprende dejar reaccionar un metal por sí mismo directamente con un ácido carboxílico, obteniéndose una sal metálica de ácido carboxílico.

Las sales metálicas de ácido carboxílico anteriormente mencionadas se pueden preparar fácilmente también durante la producción de pintura usando ácidos carboxílicos.

Por ejemplo, se puede obtener fácilmente la sal cinc de ácido carboxílico mezclando blanco de cinc (óxido de cinc) con el ácido carboxílico.

5 En este procedimiento, se amasan el ácido carboxílico y el blanco de cinc mediante un procedimiento de dispersión usando un dispersor o diversos molinos en presencia de un disolvente ampliamente conocido para pinturas si es necesario, obteniéndose una sal cinc de ácido carboxílico y luego mezclando la sal con dichos diversos componentes mientras se añaden a una composición de pintura, preparándose una composición de pintura deseada (composición de pintura antiincrustante).

10 Si el ácido carboxílico y el blanco de cinc están presentes en los ingredientes de mezcla para preparar una pintura, en la pintura resultante, se forma una sal metálica del ácido carboxílico.

En el procedimiento anterior, para aumentar una tasa de producción de una sal metálica, se puede añadir agua o, para eliminar el agua producida por la reacción o el contenido de agua añadido, se puede usar apropiadamente un agente deshidratante ampliamente conocido.

15 El componente (A) tiene una compatibilidad excelente con el copolímero (B) descrito más adelante para una pintura antiincrustante de tipo autopulido, particularmente, un copolímero de sililéster, y una composición de pintura antiincrustante que contenga los componentes (A) y (B) presenta una elución apropiada en agua marina y tiene excelentes propiedades, tales como la propiedad de aceleración de la erosión de la película de revestimiento y la propiedad que mejora la función antiincrustante cuando se forma una película de revestimiento con la composición.

20 El agente de mezcla (A) para una pintura antiincrustante está contenido en una cantidad de 0,1 a 300 partes en peso, preferentemente, de 1 a 200 partes en peso, más preferentemente, de 5 a 100 partes en peso, siendo particularmente preferentes de 5 a 50 partes en peso por cada 100 partes en peso del copolímero hidrolizable (B) para una pintura antiincrustante de tipo autopulido (materia no volátil) contenido en la composición de pintura antiincrustante descrita más adelante de la invención, particularmente, un copolímero basado en sililéster (materia no volátil). Cuando el
25 componente (A) está contenido en dicha cantidad, la velocidad de hidrólisis de una película de revestimiento (película de revestimiento antiincrustante, película de resina hidrolizable) formada con la composición de pintura antiincrustante resultante se controla apropiadamente y, por consiguiente, se presenta una función antiincrustante de la película de revestimiento, particularmente, una función antiincrustante en la zona marina con una alta presencia de organismos incrustantes o en el medio estático, durante un largo período de tiempo, de manera que dicha cantidad es preferible.

30 Por las mismas razones, es deseable usar el agente de mezcla (A) para una pintura antiincrustante en una cantidad, habitualmente, de 0,01 a 90 partes en peso, preferentemente, de 0,1 a 50 partes en peso por cada 100 partes en peso de la composición de pintura antiincrustante (excepto el disolvente).

<Composición de pintura antiincrustante>

35 La composición de pintura antiincrustante de la presente invención comprende el agente de mezcla (A) (o (AD)) para una pintura antiincrustante y un copolímero (B) para la pintura antiincrustante de tipo autopulido.

Es preferible que la composición de pintura antiincrustante no contenga sustancialmente un agente antiincrustante que sea muy nocivo para el medio ambiente, tal como un compuesto de estaño y, por consiguiente, se pueda formar una película de revestimiento que no perjudique al medio ambiente. Además, la película de revestimiento contiene el agente de mezcla (A) para una pintura antiincrustante que funciona como un agente controlador de la hidrólisis o un
40 coadyuvante de la elución, de manera que la velocidad de hidrólisis del copolímero (B) para la pintura antiincrustante de tipo autopulido contenido en la película de revestimiento se controle favorablemente y la velocidad de erosión de la película de revestimiento se mantenga estable (constante) durante un largo período de tiempo. Por lo tanto, la velocidad de elución de un agente antiincrustante es constante y el agente antiincrustante presenta una excelente capacidad de liberación controlada. Además, la composición de pintura antiincrustante de la invención tiene una
45 excelente propiedad antiincrustante a largo plazo y, preferentemente, se puede aplicar particularmente a buques que naveguen por la zona marina con una alta presencia de organismos incrustantes y a estructuras subacuáticas, aparejos de pesca y redes de pesca en el medio estático.

Copolímero (B) para la pintura antiincrustante de tipo autopulido

50 Como copolímero (B) para una pintura antiincrustante de tipo autopulido, que es un componente que forma una película, se emplea un copolímero basado en sal hidroximetálica de ácido carboxílico insaturado polimerizable (B-a) y/o "un copolímero basado en un compuesto de metal de ácido carboxílico insaturado polimerizable (B-b) que contiene una unidad constituyente derivada de un compuesto metálico de ácido carboxílico insaturado polimerizable que no contiene grupo hidroxilo (-OH) unido directamente a un átomo de metal".

Como el primer copolímero basado en sal hidroximetálica de ácido carboxílico insaturado polimerizable (B-a), se emplea preferentemente un copolímero basado en sal hidroximetálica de ácido (met)acrílico (i) y como el segundo "copolímero basado en compuesto metálico de ácido carboxílico insaturado polimerizable (B-b) que contiene una unidad constituyente derivada de un compuesto de metal de ácido carboxílico insaturado polimerizable que no contiene grupo hidroxilo (-OH) unido directamente a un átomo de metal", se emplea preferentemente un copolímero basado en sal metálica de ácido (met)acrílico (ii) que no contiene grupo hidroxilo enlazado a un átomo de metal.

Como copolímero basado en sal hidroximetálica de ácido (met)acrílico (i), se puede emplear una resina como $R_p\text{-COOM-OH}$ (R_p : resina base; M: átomo de cinc o átomo de cobre (átomo de metal divalente)) según lo descrito en la publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 209005/1996 o la publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 286933/1997.

Como copolímero (ii), i.e., copolímero basado en sal metálica de ácido (met)acrílico (ii) que no contiene grupo hidroxilo enlazado a un átomo de metal, se puede emplear un copolímero basado en sal metálica de ácido (met)acrílico descrito en los párrafos [0036] a [0049] de la publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 323209/1999 propuesta anteriormente por el presente solicitante o una resina descrita en los párrafos [0015] a [0044] de la publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 302572/1999.

En la presente invención, el copolímero basado en sal hidroximetálica de ácido carboxílico insaturado polimerizable (i) es, preferentemente, un copolímero que tiene, en una molécula, una unidad constituyente derivada de una sal hidroximetálica de ácido carboxílico insaturado polimerizable representada por la siguiente fórmula [I]:



en la que R^1 es un grupo orgánico que contiene enlaces insaturados de $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-}$, $\text{CH}_2=\text{CH-}$, HOOC-CH=CH- o $\text{HOOC-CH=C}(\text{CH}_3)\text{-}$, -COOH puede formar una sal metálica o un éster y M es un átomo de metal tal como Zn o Cu.

Desde los puntos de vista de las propiedades de la película de revestimiento resultante, el copolímero (i) es, más preferentemente, un copolímero basado en sal hidroximetálica de ácido (met)acrílico que tiene una unidad constituyente derivada de una sal hidroximetálica de ácido (met)acrílico, incluso más preferentemente, un copolímero basado en sal hidroximetálica de ácido (met)acrílico que tiene una unidad constituyente derivada de una sal hidroximetálica de ácido (met)acrílico en la que el átomo de metal M es cinc (Zn) o cobre (Cu), siendo particularmente preferente un copolímero basado en sal hidroximetálica de ácido (met)acrílico que tiene una unidad constituyente derivada de una sal hidroximetálica de ácido (met)acrílico en la que M es cinc (Zn).

En la presente invención, el copolímero basado en sal metálica de ácido (met)acrílico (ii) que no contiene grupo hidroxilo unido a un átomo de metal es, por ejemplo, un copolímero que tiene, en una molécula, una unidad constituyente derivada de un compuesto metálico de ácido carboxílico insaturado polimerizable representado por la siguiente fórmula [II]:



en la que R^1 es un grupo orgánico que contiene enlaces insaturados seleccionado entre $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-}$, $\text{CH}_2=\text{CH-}$, HOOC-CH=CH- y $\text{HOOC-CH=C}(\text{CH}_3)\text{-}$, -COOH puede formar una sal metálica o un éster, M es un átomo de metal, preferentemente, un átomo de metal distinto de Si, L es un residuo de ácido orgánico -OCOR^2 (R^2 es un grupo alquilo de 1 a 25 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo, un grupo de hidrocarburo aromático, preferentemente, un grupo fenilo o un grupo alquilo que puede tener un sustituyente; este residuo de ácido orgánico puede ser un residuo de ácido orgánico derivado del nuevo compuesto basado en ácido cicloalquencilcarboxílico [V] o el nuevo compuesto basado en ácido bicicloalquencilcarboxílico [VI] de la invención, que es un tipo de ácido orgánico), L puede ser igual o diferente de R^1 y

n es un número de "valencia del metal M(-1)".

Además, el copolímero (ii) es más preferentemente un copolímero que contiene una unidad constituyente derivada de un compuesto de metal de ácido (met)acrílico que no contiene grupo hidroxilo unido a un átomo de metal, y es particularmente preferente un copolímero que tiene Zn o Cu como átomo de metal M y que contiene una unidad constituyente derivada de una sal de cinc o de cobre de ácido (met)acrílico que no contiene grupo hidroxilo unido al átomo de cinc o de cobre.

El copolímero (B) para una pintura antiincrustante de tipo autopulido para su uso en la invención, preferentemente, un copolímero basado en sal metálica de ácido (met)acrílico, tiene una ligera hidrosolubilidad a largo plazo como componente vehículo y tiene la función de conferir la propiedad antiincrustante a largo plazo a la película de revestimiento. Dicho copolímero basado en un compuesto metálico de ácido (met)acrílico es, por ejemplo, un copolímero que se obtiene copolimerizando un compuesto metálico de ácido (met)acrílico (a) (monómero polimerizable) y "otro monómero" (b) copolimerizable con el compuesto metálico (a) (monómero (a)) y contiene unidades constituyentes derivadas del compuesto metálico de ácido (met)acrílico (a) en cantidades, habitualmente, del 0,01 al 99,99% en peso, preferentemente, del 2 al 50% en peso, y unidades constituyentes derivadas de otro monómero (b) copolimerizable con el monómero (a) en las cantidades residuales, i.e., del 99,99 al 0,01% en peso,

preferentemente, del 98 al 50% en peso ((a) + (b) = 100% en peso).

En la presente invención, la expresión "basado en" usada en expresiones tales como "copolímero basado en compuesto metálico de ácido (met)acrílico" y "copolímero basado en sal hidroximetálica de ácido carboxílico insaturado polimerizable" significa que, en la preparación del copolímero, la sustancia que figura después de "basado en" (p. ej., el compuesto metálico de ácido (met)acrílico en el caso de compuesto metálico de ácido (met)acrílico) o su compuesto análogo, tal como su derivado, se usa como ingrediente esencial, pero no siempre se restringe al caso en el que la sustancia se use en la cantidad mayor entre los componentes usados o en una cantidad de no menos del 50%.

Los ejemplos de los metales M para constituir el compuesto metálico de ácido (met)acrílico incluyen metales de los Grupos Ib, IIa, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, Vlb, VIIb y VIII de la tabla periódica, metales específicamente divalentes o superiores, tales como Cu, Zn, Ni, Co, Pb, Al, Sn y Mg. Entre estos, se prefieren el Cu y el Zn.

El compuesto metálico de ácido (met)acrílico (a) es una sal, un éster o un complejo.

Copolímero basado en sal metálica de ácido carboxílico insaturado polimerizable (B1)

Cuando M de la fórmula (II) es un átomo de metal distinto de Si, tal como Cu, Zn o Mg, el compuesto metálico de ácido (met)acrílico (monómero) está representado por la siguiente fórmula (B-II).



En la fórmula (B-II), R^1 , M, L y n son básicamente iguales a los de la fórmula [II]. Particularmente, en esta fórmula (B-II), R^1 es el mismo grupo orgánico que el de la fórmula [II], M es el átomo de metal anteriormente mencionado distinto de Si, tal como Cu, Zn o Mg, L es el ácido orgánico anteriormente mencionado que puede ser igual o distinto de R^1 , preferentemente, el residuo de ácido carboxílico anteriormente mencionado ($-\text{OCOR}^2$) y n es el mismo de antes.

Cuando L de la fórmula (B-II) es un residuo de ácido carboxílico ($-\text{OCOR}^2$), el ácido carboxílico (HOCOR^2) del que se puede obtener dicho grupo puede ser un ácido carboxílico de cadena o puede tener un anillo alicíclico o aromático, y sus ejemplos incluyen ácidos carboxílicos monovalentes tales como ácido propiónico, ácido valérico, ácido oleico, ácido linoléico, ácido linolénico, ácido esteárico, ácido versático, ácido abiético (ácido contenido en la colofonia), ácido nafténico, ácido (met)acrílico, ácido benzoico, el nuevo compuesto basado en ácido cicloalquencilcarboxílico [V] de la invención y el nuevo compuesto basado en ácido bicicloalquencilcarboxílico [VI] de la invención.

Los ejemplos de los compuestos metálicos de ácido (met)acrílico representados por la fórmula (B-II) incluyen metacrilato de cinc $[(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COO-})_2\text{Zn}]$, acrilato de cinc $[(\text{CH}_2=\text{CH-COO-})_2\text{Zn}]$, metacrilato de magnesio $[(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COO-})_2\text{Mg}]$, acrilato de magnesio $[(\text{CH}_2=\text{CH-COO-})_2\text{Mg}]$, metacrilato de cobre $[(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COO-})_2\text{Cu}]$, acrilato de cobre $[(\text{CH}_2=\text{CH-COO-})_2\text{Cu}]$, metacrilato de versatato de cinc $[(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COO-})((\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{C-COO-})\text{Zn}]$, acrilato de versatato de cinc $[(\text{CH}_2=\text{CH-COO-})((\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{C-COO-})\text{Zn}]$, metacrilato de naftenato de cinc $[(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COO-})(\text{residuo de ácido nafténico})\text{Zn}]$, acrilato de naftenato de cinc $[(\text{CH}_2=\text{CH-COO-})(\text{residuo de ácido nafténico})\text{Zn}]$, metacrilato de benzoato de cinc $[(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COO-})((\text{C}_6\text{H}_5)\text{COO-})\text{Zn}]$, acrilato de benzoato de cinc $[(\text{CH}_2=\text{CH-COO-})((\text{C}_6\text{H}_5)\text{COO-})\text{Zn}]$, metacrilato de benzoato de magnesio $[(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COO-})((\text{C}_6\text{H}_5)\text{COO-})\text{Mg}]$, acrilato de versatato de magnesio $[(\text{CH}_2=\text{CH-COO-})((\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{C-COO-})\text{Mg}]$, metacrilato de versatato de cobre $[(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COO-})((\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{C-COO-})\text{Cu}]$, metacrilato de benzoato de cobre $[(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COO-})((\text{C}_6\text{H}_5)\text{COO-})\text{Cu}]$, metacrilato de naftenato de cobre $[(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COO-})(\text{residuo de ácido nafténico})\text{Cu}]$, acrilato de naftenato de cobre $[(\text{CH}_2=\text{CH-COO-})(\text{residuo de ácido nafténico})\text{Cu}]$ y sus hidratos.

El "otro monómero (b)" copolimerizable con el compuesto metálico de ácido (met)acrílico (a) puede ser cualquiera de tipo alifático, de tipo alicíclico y de tipo aromático y es, por ejemplo, un éster de ácido (met)acrílico o un monómero de vinilo que tenga un grupo hidroxilo y/o un grupo amino.

Los ejemplos de los ésteres de ácido (met)acrílico que se pueden emplear como el "otro monómero (b)" incluyen monómeros de tipo alifático, tales como metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, n-propil(met)acrilato, i-propil(met)acrilato, n-butil(met)acrilato, i-butil(met)acrilato, t-butil(met)acrilato, 2-etilhexil(met)acrilato, lauril(met)acrilato, estearil(met)acrilato, glicidil(met)acrilato y 2-metoxietil(met)acrilato; monómeros de tipo alicíclico, tales como ciclohexil(met)acrilato y isobornil(met)acrilato; y monómeros de tipo aromático, tales como fenil(met)acrilato y bencil(met)acrilato.

El monómero de vinilo (b) que tiene un grupo hidroxilo y/o un grupo amino que se puede emplear como el "otro monómero (b)" copolimerizable con el compuesto metálico de ácido (met)acrílico (a) sólo tiene que tener uno cualquiera entre un grupo hidroxilo y un grupo amino, y puede ser un monómero, un dímero, un trímero y similares, y sus ejemplos incluyen compuestos que tengan un grupo hidroxilo, tales como 2-hidroxietil(met)acrilato, 2-hidroxipropil(met)acrilato, 3-hidroxipropil(met)acrilato y 2-hidroxibutil(met)acrilato. Además, también se pueden emplear aductos de 2-hidroxietil(met)acrilato con óxido de etileno, óxido de propileno, γ -butirolactona, ϵ -caprolactona y similares; dímeros o trímeros, tales como 2-hidroxietil(met)acrilato y 2-hidroxipropil(met)acrilato; monómeros que tengan varios grupos hidroxilo tales como (met)acrilato de glicerol, etc.

El monómero (b) que tiene un grupo amino puede ser uno cualquiera de monómeros primarios a terciarios, y sus ejemplos incluyen monómeros que contienen grupos amino primarios a secundarios, tales como (met)acrilamida y butilaminoetil(met)acrilato; y dimetilaminoetil(met)acrilato, dietilaminoetil(met)acrilato, dimetilaminopropil(met)acrilato, dimetilaminobutil(met)acrilato, dibutilaminoetil(met)acrilato, dimetilaminoetil(met)acrilamida y dimetilaminopropil(met)acrilamida. Además, se pueden emplear monómeros básicos heterocíclicos tales como vinilpirrolidona, vinilpiridina y vinilcarbazol.

Es más, se pueden emplear ácidos carboxílicos tales como ácido (met)acrílico, ácido itacónico, ácido maleico y ácido succínico, ésteres derivados de estos ácidos carboxílicos, estireno, viniltolueno, α -metilestireno, (met)acrilonitrilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, etc.

El compuesto metálico de ácido (met)acrílico (monómero (a)) y el "otro monómero (b)" se pueden usar cada uno individualmente o en combinación de dos o más tipos.

Los monómeros (a) y (b) se copolimerizan en el sitio del enlace insaturado carbono-carbono, formándose un copolímero basado en compuesto metálico de ácido (met)acrílico. En el copolímero, las unidades constituyentes (a) y (b) derivadas de estos monómeros (a) y (b) se pueden disponer aleatoriamente o en bloques, pero habitualmente, se disponen aleatoriamente.

El copolímero basado en compuesto metálico de ácido (met)acrílico obtenido mediante la copolimerización de dichos monómeros (a) y (b) tiene un peso molecular medio en peso (PMP) de aproximadamente 1.000 a 100.000 y una temperatura de transición del estado vítreo Tg de aproximadamente -20°C a +100°C.

En la composición de pintura antiincrustante, el copolímero basado en compuesto metálico de ácido (met)acrílico está preferentemente contenido en forma de contenido sólido de resina en una cantidad, habitualmente, del 1 al 99% en peso, preferentemente, del 10 al 70% en peso, más preferentemente, del 15 al 50% en peso. Cuando el copolímero basado en compuesto metálico de ácido (met)acrílico está contenido en dicha cantidad en la composición de pintura antiincrustante, la composición ejerce un efecto antiincrustante satisfactorio y presenta una erosionabilidad persistente, de manera que se prefiere dicha cantidad.

Es deseable que el copolímero basado en compuesto metálico de ácido (met)acrílico esté contenido en una cantidad de habitualmente 1 a 99 partes en peso, preferentemente, de 10 a 70 partes en peso en base a un total de 100 partes en peso de los componentes de la composición de pintura antiincrustante a excepción de un disolvente. Cuando el copolímero basado en compuesto metálico de ácido (met)acrílico está contenido en dicha cantidad en la composición de pintura antiincrustante, la superficie de la película de revestimiento tiende a tener una excelente erosionabilidad estable y una propiedad antiincrustante durante un periodo prolongado de tiempo.

El copolímero basado en compuesto metálico de ácido (met)acrílico se puede preparar fácilmente conforme o haciendo referencia a los procedimientos revelados, por ejemplo, en la publicación de patente japonesa n.º 64985/1995, publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 80205/1992, publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 80269/1992, publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 128008/1988, publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 128084/1988, publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 16809/1989, publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 171066/1993, publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 158547/1998 y publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 302572/1999. El copolímero basado en compuesto metálico de ácido (met)acrílico se puede preparar, por ejemplo, mediante uno cualquiera de los procedimientos (1) a (4).

(1) En un primer procedimiento, se mezclan un compuesto metálico de ácido (met)acrílico (a) (monómero (a)) y otro monómero (b) copolimerizable con el compuesto metálico (monómero (a)), tal como 2-metoxietil(met)acrilato o metil(met)acrilato, con un disolvente orgánico y se someten a una polimerización en solución a una temperatura de 60 a 180°C durante 5 a 14 horas en presencia de un iniciador de la polimerización de radicales tal como peroxioctoato de *t*-butilo o azobisisobutironitrilo (AIBN), mediante lo que se puede formar el copolímero.

(2) En un segundo procedimiento, se mezclan un compuesto metálico de ácido (met)acrílico (a-1), otro monómero (b) copolimerizable con el monómero (a-1) y un compuesto metálico de ácido carboxílico alifático saturado o un compuesto metálico de ácido carboxílico alicíclico saturado o un compuesto metálico de ácido carboxílico aromático con un disolvente orgánico, y se someten a una polimerización en solución a una temperatura de 60 a 180°C durante 5 a 14 horas en presencia de un iniciador de la polimerización de radicales tal como peroxioctoato de *t*-butilo o azobisisobutironitrilo (AIBN), mediante lo que se puede formar el copolímero.

(3) En un tercer procedimiento, se mezclan un ácido carboxílico que contiene enlaces dobles insaturados (a-1), tal como ácido (met)acrílico, y otro monómero (b) copolimerizable con el monómero (a-1) con un disolvente orgánico, y se someten a una polimerización en solución a una temperatura de 60 a 180°C durante 5 a 14 horas en presencia de un iniciador de la polimerización de radicales tal como peroxioctoato de *t*-butilo o azobisisobutironitrilo (AIBN), formándose un copolímero que tiene en el extremo de la cadena lateral un grupo carboxilo derivado del ácido carboxílico que contiene enlaces dobles insaturados (a-1).

Posteriormente, se colocan en un reactor el copolímero resultante, un compuesto metálico de ácido carboxílico capaz de introducir un átomo de metal M tal como cobre (Cu) en el grupo carboxilo del copolímero, p. ej., acetato de cobre, un ácido carboxílico (HOCOR^2 , siendo R^2 igual al anterior) unido al átomo de metal M y capaz de introducir un grupo terminal (L) tal como un residuo de ácido carboxílico ($-\text{OCOR}^2$, siendo R^2 igual al anterior) en el extremo de la cadena lateral, p. ej., ácido propiónico, ácido valérico, ácido oleico o ácido linoleico y agua (agua pura), luego se hacen reaccionar a una temperatura de 60 a 180°C durante 1 a 10 horas y, tras ello, se eleva la temperatura hasta 120 a 140°C para separar y eliminar el ácido acético o similar producido como subproducto, mediante lo cual se obtiene un copolímero basado en compuesto metálico de ácido (met)acrílico hidrolizable en el que se introduce $-\text{COO-M-L}_n(\text{M}$, siendo L_n igual al anterior).

- 10 (4) En un cuarto procedimiento, se mezclan un ácido carboxílico que contiene enlaces dobles insaturados (a-1), tal como ácido (met)acrílico, y otro monómero (b) copolimerizable con el monómero (a-1) con un disolvente orgánico, y se someten a una polimerización en presencia de un iniciador de la polimerización de radicales tal como peroxiocioato de t-butilo o AIBN, formándose un copolímero que tiene en el extremo de la cadena lateral un grupo carboxilo derivado del ácido carboxílico que contiene enlaces dobles insaturados (a-1) de manera similar al tercer procedimiento.
- 15 Posteriormente, se colocan en un reactor el copolímero resultante, un óxido metálico capaz de introducir un átomo de metal M tal como cinc (Zn) en el grupo carboxilo del copolímero, p. ej., óxido de cinc (blanco de cinc), un ácido carboxílico unido al átomo de metal M y capaz de introducir un grupo terminal (L) tal como un residuo de ácido carboxílico en el extremo de la cadena lateral, p. ej., ácido propiónico, ácido valérico, ácido oleico o ácido linoleico y agua, luego se hacen reaccionar a una temperatura de 60 a 180°C durante 1 a 10 horas y, tras ello, se eleva la temperatura hasta 110 a 120°C para separar y eliminar el agua de reacción o similar producida como subproducto, mediante lo cual se obtiene un copolímero basado en compuesto metálico de ácido (met)acrílico hidrolizable, en el que se introduce $-\text{COO-M-L}_n(\text{M}$, L_n : iguales al anterior).
- 20

Copolímero basado en sililéster de ácido carboxílico insaturado polimerizable (B2)

- 25 A continuación, se describe un caso en el que el copolímero (B) es un copolímero basado en sililéster de ácido carboxílico insaturado polimerizable.

Quando M es Si como se describe anteriormente, n de la fórmula [II] se convierte en 3, y en este caso, el copolímero se convierte en un sililéster de ácido carboxílico insaturado polimerizable (monómero) representado por la siguiente fórmula (B-12):

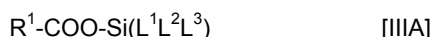


- 30 en la que R^1 es el mismo grupo orgánico de la fórmula [II], y cada L puede ser igual o diferente y es uno cualquiera de un grupo alquilo de cadena de 1 a 25 átomos de carbono, preferentemente, 1 a 20 átomos de carbono, más preferentemente, 1 a 10 átomos de carbono, que puede ser una cadena ramificada, un grupo cicloalquilo, un grupo hidrocarburo aromático, preferentemente, un grupo fenilo y un grupo alquilsililoxilo, en el que el grupo alquilo es igual al anterior, cada uno de los cuales puede tener un sustituyente.
- 35 Por lo tanto, el copolímero basado en sililéster de ácido carboxílico insaturado polimerizable es un copolímero que tiene, en una molécula, una unidad constituyente derivada de un sililéster de ácido carboxílico insaturado polimerizable.

Es decir, R^1 es un grupo orgánico que contiene enlaces insaturados representado por $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, HOOC-CH=CH- o $\text{HOOC-CH=C}(\text{CH}_3)-$, y $-\text{COOH}$ puede formar una sal metálica o un éster.

- 40 Tres de los L, concretamente, L^1 , L^2 y L^3 pueden ser iguales o diferentes entre sí, y son cada uno un átomo de hidrógeno o uno cualquiera de un grupo alquilo de cadena de 1 a 25 átomos de carbono, preferentemente, 1 a 20 átomos de carbono, más preferentemente, de 1 a 10 átomos de carbono, que puede ser una cadena ramificada, un grupo cicloalquilo, un grupo hidrocarburo aromático, preferentemente, un grupo fenilo y un grupo alquilsililoxilo, en el que el grupo alquilo es igual al anterior, cada uno de los cuales puede tener un sustituyente.
- 45 Es preferible que L^1 , L^2 y L^3 puedan ser iguales o diferentes entre sí, y que cada uno sea uno cualquiera de un grupo alquilo de cadena de 1 a 25 átomos de carbono, preferentemente, 1 a 20 átomos de carbono, más preferentemente, de 1 a 18 átomos de carbono, incluso más preferentemente, de 1 a 10 átomos de carbono, siendo particularmente preferentes de 1 a 6 átomos de carbono, que puede tener una ramificación, un grupo cicloalquilo de preferentemente 3 a 10 átomos de carbono, más preferentemente, de 3 a 8 átomos de carbono, y un grupo fenilo que puede tener un sustituyente. Estos L pueden ser iguales o diferentes de R^1 .
- 50

Dicho copolímero (B) es un copolímero que tiene, en una molécula, una unidad constituyente derivada de un monómero de carboxilato insaturado de sililo representado por la siguiente fórmula [IIIA] y una unidad constituyente derivada de un monómero insaturado copolimerizable con el monómero de carboxilato insaturado de sililo.



En la fórmula [IIIA], R^1 , L^1 , L^2 y L^3 son iguales a los anteriores, y los tres L , concretamente, L^1 , L^2 y L^3 son iguales a R^{12} , R^{13} y R^{14} de la fórmula [III] descrita más adelante, respectivamente.

5 El copolímero basado en sililéster de ácido carboxílico insaturado polimerizable (B2) (también denominado "compuesto de sililéster") que contiene una unidad constituyente derivada de un sililéster de ácido carboxílico insaturado polimerizable (B-12) se describe más adelante detalladamente.

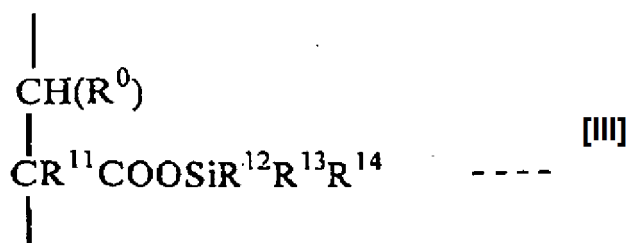
El compuesto de sililéster (B2) para su uso en la invención contiene una unidad constituyente derivada del sililéster de ácido carboxílico insaturado polimerizable.

(a) Unidad constituyente derivada del sililéster de ácido carboxílico insaturado polimerizable

10 Los ejemplos de sililésteres de ácido carboxílico insaturado polimerizable incluyen sililésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados tales como ácido acrílico y ácido metacrílico, sililésteres de ácidos dicarboxílicos α,β -insaturados tales como ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido citraco-dibásico y sililésteres que son medio ésteres de ácidos dicarboxílicos α,β -insaturados.

La unidad constituyente derivada del sililéster de ácido carboxílico insaturado polimerizable es, preferentemente, una unidad constituyente de silil(met)acrilato representada por la siguiente fórmula [III]:

[Compuesto 18]



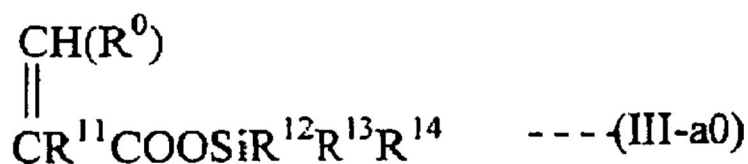
15 en la que R^0 es un átomo de hidrógeno o -COOH, preferentemente, un átomo de hidrógeno (H), -COOH puede formar una sal metálica o un éster, R^{11} es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y R^{12} , R^{13} y R^{14} pueden ser iguales o diferentes, y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo del mismo número de átomos de carbono mencionado anteriormente (i.e., grupo alquilo de cadena de 1 a 25 átomos de carbono, preferentemente, de 1 a 20
20 átomos de carbono, más preferentemente, de 1 a 18 átomos de carbono, incluso más preferentemente, de 1 a 10 átomos de carbono, siendo particularmente preferentes de 1 a 6 átomos de carbono, que puede tener una ramificación), un grupo cicloalquilo del mismo número de átomos de carbono mencionado anteriormente (i.e., grupo cicloalquilo, preferentemente, de 3 a 10 átomos de carbono, más preferentemente, de 3 a 8 átomos de carbono), un grupo hidrocarburo aromático de 6 a 12 átomos de carbono que puede tener un sustituyente, preferentemente, un
25 grupo fenilo, o un grupo alquilsililoxilo, en el que el grupo alquilo tiene el mismo número de átomos de carbono mencionado anteriormente.

Los ejemplos de los sustituyentes con los que se puede reemplazar un átomo de hidrógeno del grupo hidrocarburo aromático, tal como un grupo fenilo, incluyen alquilo, arilo y halógeno.

30 Los silil((met)acrilato/s de los que se puede obtener dicha unidad constituyente de (tipo) silil(met)acrilato se representan mediante la siguiente fórmula (III-a0):

Fórmula (III-a0):

[Compuesto 19]



35 en la que R^0 es igual al R^0 de la fórmula [III] y es un átomo de hidrógeno o -COOH, preferentemente, un átomo de hidrógeno (H), R^{11} es igual al R^{11} de la fórmula [III] y es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y R^{12} , R^{13} y R^{14} son iguales a los R^{12} , R^{13} y R^{14} de la fórmula [III], pueden ser iguales o diferentes y son cada uno el mismo átomo de

hidrógeno, grupo alquilo, grupo cicloalquilo, grupo fenilo que puede tener un sustituyente o grupo alquilsiloxilo mencionado anteriormente.

- Los ejemplos de los silil(met)acrilatos (III-a0) incluyen silil(met)acrilatos en los que R^{12} , R^{13} y R^{14} son iguales entre sí, tales como trimetilsilil(met)acrilato, trietilsilil(met)acrilato, tripropilsilil(met)acrilato, triisopropilsilil(met)acrilato, tributilsilil(met)acrilato, tri-sec-butilsilil(met)acrilato y triisobutilsilil(met)acrilato; y silil(met)acrilatos, en los que R^{12} , R^{13} y R^{14} son parcial o completamente diferentes entre sí, tal como di-sec-butilmetilsilil(met)acrilato, sec-butildimetilsilil(met)acrilato, dimetilpropilsilil(met)acrilato, monometildipropilsilil(met)acrilato y metiletilpropilsilil(met)acrilato.

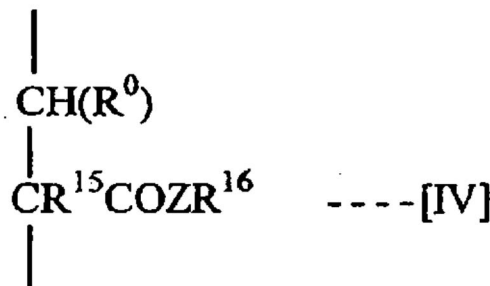
Los anteriores silil(met)acrilatos se pueden usar combinados.

- Entre dichos silil(met)acrilatos, se prefieren aquellos en los que R^{12} , R^{13} y R^{14} son cada uno independientemente un grupo alquilo de aproximadamente 1 a 18 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, sec-butilo, *tert*-butilo o isobutilo, y más preferentemente, son aquéllos en los que R^{12} es un grupo alquilo ramificado o un grupo cicloalquilo. Cada R^{13} y R^{14} puede ser igual a R^{12} . También se prefieren aquéllos en los que el número total de átomos de carbono de R^{12} , R^{13} y R^{14} es aproximadamente de 5 a 21. Entre dichos silil(met)acrilatos, se emplean más preferentemente triisopropilsilil(met)acrilato, trisobutilsilil(met)acrilato, di-sec-butilmetilsilil(met)acrilato, sec-butildimetilsilil(met)acrilato y tri-sec-butilsilil(met)acrilato, teniendo en cuenta la facilidad de preparación del copolímero de silil(met)acrilato y la propiedad de formación de películas, la estabilidad de almacenamiento y la facilidad para controlar la propiedad de autopulido de una composición de pintura antiincrustante que comprende el copolímero de silil(met)acrilato.
- (b) Unidad constituyente derivada de (met)acrilato que contiene un grupo polar

Se desea que la presente invención contenga una unidad constituyente (b) derivada de (met)acrilato que contiene un grupo polar junto con la unidad constituyente (a) derivada del sililéster de ácido carboxílico insaturado polimerizable. La unidad constituyente (b) no tiene que estar necesariamente contenida en el copolímero de sililéster.

- No se especifica restrictivamente la unidad constituyente de (met)acrilato que contiene un grupo polar, con la condición de que sea una unidad constituyente derivada de un monómero basado en (met)acrilato que tenga un grupo polar, pero lo preferible es que sea una unidad constituyente representada por la siguiente fórmula [IV]:

[Compuesto 20]



en la que R^0 es un átomo de hidrógeno o -COOH, preferentemente, un átomo de hidrógeno (H), R^{15} es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, Z es un átomo de oxígeno o -NR¹⁷,

- cuando Z es un átomo de oxígeno, R^{16} es un grupo hidroxialquilo que puede tener un sustituyente, un grupo hidroxicicloalquilo, un grupo polialquilenglicol representado por la fórmula $-(\text{R}^{18}\text{O})_n\text{H}$ (R^{18} es un grupo alquileo, y n es un número entero de 2 a 50) o un grupo alcoxipolialquilenglicol representado por la fórmula $=(\text{R}^x\text{O})_n\text{R}^y$ (R^x es un grupo alquileo, R^y es un grupo alquilo y n es un número entero de 1 a 100) y

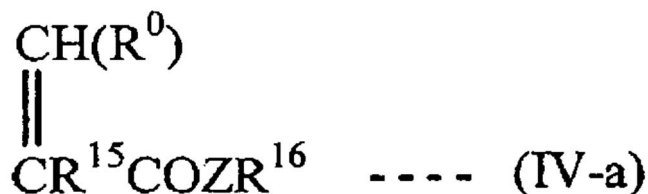
- cuando Z es -NR¹⁷, R^{17} es un grupo alquilo que puede estar sustituido con uno cualquiera entre un halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo amino sustituido, un grupo acilo y un grupo alcoxilo, y R^{16} es un átomo de hidrógeno.

- En la fórmula [IV], el número de átomos de carbono del grupo hidroxialquilo es, preferentemente, de 1 a 18, más preferentemente, 2 a 9, y el número de átomos de carbono del grupo hidroxicicloalquilo es, preferentemente, 3 a 10, más preferentemente, 3 a 8. El número de átomos de carbono del grupo alquileo del grupo polialquilenglicol es, preferentemente, de 1 a 8, más preferentemente, 2 a 4. El número de átomos de carbono del grupo alquileo del grupo alcoxipolialquilenglicol es, preferentemente, de 1 a 8, más preferentemente, 2 a 4. El número de átomos de carbono del grupo alquilo es, preferentemente, de 1 a 8, más preferentemente, de 2 a 4, y este grupo alquilo puede formar una estructura cíclica. El grupo amino sustituido es, por ejemplo, un grupo mono- o di-alquilamino de 1 a 6 átomos de

carbono, y el grupo acilo es, por ejemplo, un grupo alcanilo de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo alcoxilo de 1 a 6 átomos de carbono.

El monómero insaturado del que se puede obtener la unidad constituyente de monómero insaturado (b) está representado por la siguiente fórmula (IV-a):

[Compuesto 21]



en la que R^0 es un átomo de hidrógeno o $-\text{COOH}$, preferentemente, un átomo de hidrógeno (H), R^{15} es igual al R^{15} de la fórmula [IV] y es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, Z es igual al Z de la fórmula [IV] y es un átomo de oxígeno o $-\text{NR}^{17}$.

Cuando Z es un átomo de oxígeno, R^{16} es un grupo hidroxialquilo que puede tener un sustituyente, un grupo hidroxialquilo, un grupo polialquilenglicol representado por la fórmula $-(\text{R}^{18}\text{O})_n\text{H}$ (R^{18} es un grupo alquileo y n es un número entero de 2 a 50) o un grupo alcoxipolialquilenglicol representado por la fórmula $-(\text{R}^x\text{O})_n\text{R}^y$ (R^x es un grupo alquileo, R^y es un grupo alquilo y n es un número entero de 1 a 100), y

cuando Z es $-\text{NR}^{17}$, R^{17} es un grupo alquilo que puede estar sustituido con uno cualquiera entre un halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo amino sustituido, un grupo acilo y un grupo alcoxilo, y R^{16} es un átomo de hidrógeno.

Cuando Z de la fórmula (IV-a) es un átomo de oxígeno, los ejemplos de los monómeros insaturados (IV-a) incluyen 2-hidroxietil-acrilato, 2-hidroxietil-metacrilato, 2-hidroxipropil-acrilato, 2-hidroxipropil-metacrilato, 3-cloro-2-hidroxipropil-metacrilato, 3-fenoxi-2-hidroxipropil-acrilato, 4-hidroxibutil-acrilato, 2-hidroxibutil-acrilato, 2-hidroxibutil-metacrilato, 6-hidroxihexil-acrilato, 1,4-ciclohexanodimetanol-monoacrilato, monometacrilato de polietilenglicol (n = 2), monometacrilato de polietilenglicol (n = 4), monometacrilato de polietilenglicol (n = 5), monometacrilato de polietilenglicol (n = 8), monometacrilato de polietilenglicol (n = 10), monometacrilato de polietilenglicol (n = 15), monometacrilato de polipropilenglicol (n = 5), monometacrilato de polipropilenglicol (n = 9), monometacrilato de polipropilenglicol (n = 12), 2-metoxietil-acrilato y monometacrilato de metoxipolietilenglicol (n = 45).

Cuando Z de la fórmula (IV-a) es $-\text{NR}^{17}$, los ejemplos de dichos monómeros incluyen N-metilolacrilamida, N-metoximetilacrilamida, N-etoximetilacrilamida, N,N-dimetilaminopropilacrilamida, N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida, diacetonaacrilamida.

Estos monómeros insaturados (IV-a) se pueden usar individualmente o en combinación con dos o más tipos.

Entre los monómeros insaturados (IV-a), se prefieren los monómeros que contienen grupo hidroxilo. Entre los monómeros que contienen grupos hidroxilo, se usan preferentemente 2-hidroxipropilacrilato, 2-hidroxibutilmetacrilato y similares, porque se puede obtener una película de revestimiento antiincrustante con una propiedad de elución apropiada.

(c) Unidad constituyente de monómero insaturado

El copolímero de sililéster habitualmente contiene una unidad constituyente de monómero insaturado (c) además de la unidad constituyente (a) y la unidad constituyente (b). La unidad constituyente de monómero insaturado (c) es una unidad constituyente diferente tanto de la unidad constituyente (a) como (b).

Los ejemplos de monómeros insaturados (c-1) de los que se puede obtener la unidad constituyente de monómero insaturado (c) incluyen:

ésteres de ácido(met)acrílico tales como metil(met)acrilato, etil(met)acrilato y octil(met)acrilato; estirenos tales como estireno, viniltolueno y α -metilestireno; vinilésteres tales como vinilacetato, vinilbenzoato, vinilpropionato y vinilbutirato; y ésteres de ácido crotónico, ésteres de ácido itacónico, ésteres de ácido fumárico y ésteres de ácido maleico. Entre ellos, se prefieren los ésteres de ácido (met)acrílico, los estirenos y los vinilésteres, porque se puede obtener una película de revestimiento antiincrustante con una resistencia de la película adecuada.

Los monómeros insaturados anteriores se pueden usar individualmente o combinados entre sí.

En la presente invención, es deseable que en el copolímero de sililéster (B2), las unidades constituyentes de sililéster de ácido carboxílico insaturado polimerizable (a) estén contenidas en cantidades del 20 al 80% en peso, preferentemente, del 30 al 70% en peso, que las unidades constituyentes de (met)acrilato que contienen grupo polar (b) estén contenidas en cantidades del 0 al 40% en peso, preferentemente, del 0,01 al 20% en peso, y las otras unidades constituyentes de monómero insaturado (c) estén contenidas en cantidades del 5 al 80% en peso, preferentemente, del 10 al 60% en peso ((a)+(b)+(c) = 100% en peso), desde los puntos de vista de la resistencia de la película de revestimiento y la erosionabilidad.

Es deseable que el peso molecular medio en peso (PMp) del copolímero de sililéster (B2), medido mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) no sea mayor de 200.000, preferentemente, de 5.000 a 100.000, desde los puntos de vista de la facilidad de preparación de una pintura antiincrustante que contiene el copolímero de sililéster (B2), la estabilidad de almacenamiento y la aplicabilidad la pintura antiincrustante resultante, así como la velocidad de erosión y la resistencia a las grietas de una película de revestimiento antiincrustante.

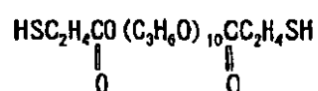
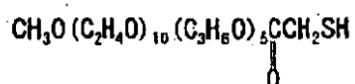
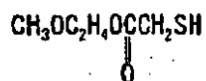
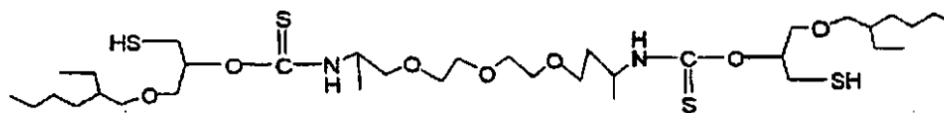
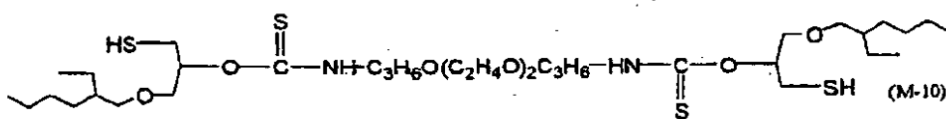
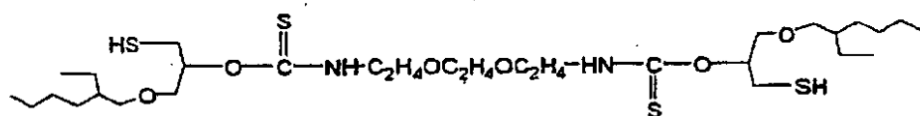
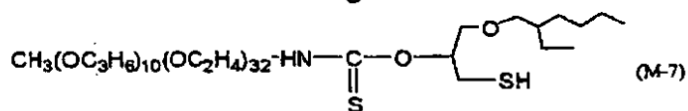
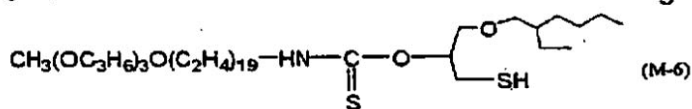
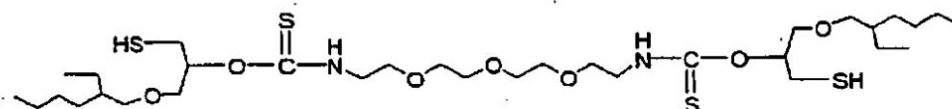
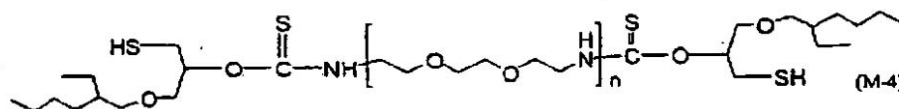
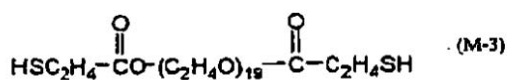
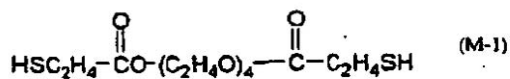
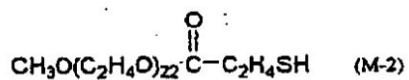
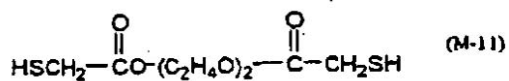
Preparación del copolímero de sililéster (B2)

Para obtener el copolímero de silil(met)acrilato (B2), sólo hay que copolimerizar aleatoriamente del 20 al 80% en peso del silil(met)acrilato (a1) representado por la fórmula (III-a0), del 0 al 40% en peso del monómero insaturado (b1) representado por la fórmula (IV-a) y del 5 al 80% en peso de otro monómero insaturado (c1) copolimerizable con el monómero (III-a0) y el monómero (IV-a) ((a1) + (b1) + (c1) = 100% en peso) mediante diversos procedimientos tales como la polimerización en solución, la polimerización a granel, la polimerización en emulsión y la polimerización en suspensión, en presencia de un iniciador de la polimerización de radicales. En la polimerización, se puede emplear un agente de transferencia de cadenas.

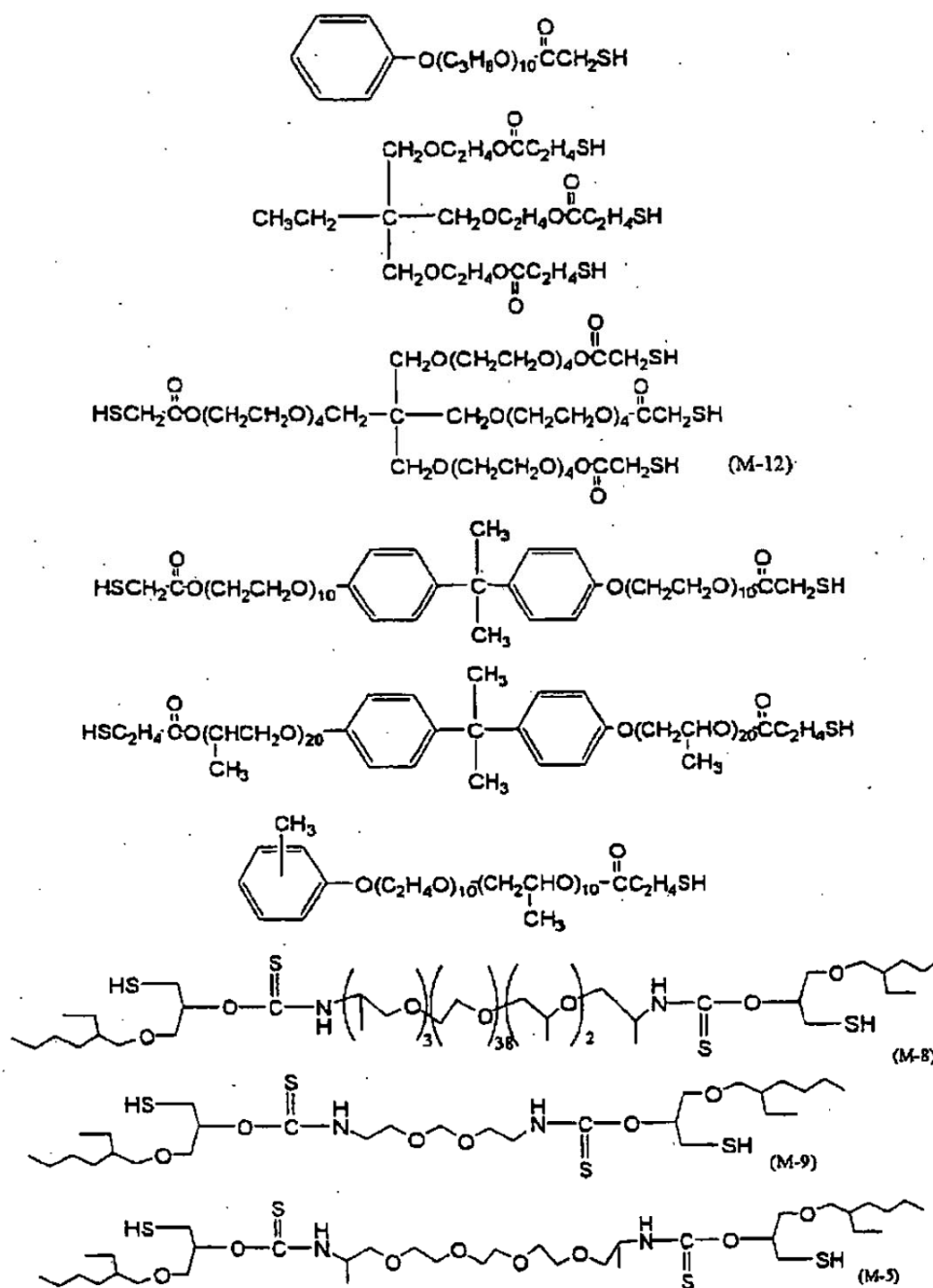
Como iniciador de la polimerización de radicales, se pueden emplear ampliamente los compuestos azo, peróxidos, etc. conocidos hasta el momento. Los ejemplos de compuestos azo incluyen 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) y 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo). Los ejemplos de los peróxidos incluyen peróxido de benzoilo, peroxiacetato de *terc*-butilo, peroxioctoato de *terc*-butilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de *terc*-butilo, peroxibenzoato de *terc*-butilo, peroxiisopropilcarbonato de *terc*-butilo, hidroperóxido de *terc*-butilo y sales de ácido persulfúrico (sal potasio, sal amonio).

Como agente de transferencia de cadenas, se puede emplear un compuesto conocido hasta la fecha, y sus ejemplos incluyen los siguientes compuestos mercapto descritos en los párrafos [0077] a [0086] de la publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º. 206069/2002.

[Compuesto 22]



[Compuesto 23]



En el ejemplo preparativo (S-8) descrito más delante de un polímero (copolímero), se usó el agente de transferencia de cadenas representado por la fórmula anterior (M-1) (bis(3-mercaptopropionato de poli(n = 4)etilenglicol).

Cuando se usa el polímero anterior en una pintura antiincrustante, de los procedimientos de polimerización anteriormente mencionados, se prefiere el procedimiento de polimerización en solución o el procedimiento de polimerización a granel, en el que la polimerización se lleva a cabo en un disolvente orgánico. Los ejemplos de los disolventes orgánicos usados en la polimerización en solución incluyen:

hidrocarburos aromáticos tales como xileno y tolueno;
 hidrocarburos alifáticos tales como hexano y heptano;
 ésteres tales como acetato de etilo y acetato de butilo;
 alcoholes tales como alcohol isopropílico y alcohol butílico;
 éteres tales como dioxano y dietiléter; y

etonas tales como metiletilcetona y metilisobutilcetona.

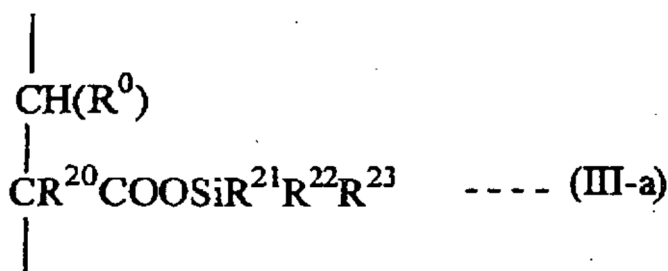
Estos disolventes se usan individualmente o en combinación con dos o más tipos.

Copolímero de sililéster (B2-1)

5 En la presente invención, como copolímero de sililéster (B2) también se puede emplear un copolímero de silil(met)acrilato que contiene:

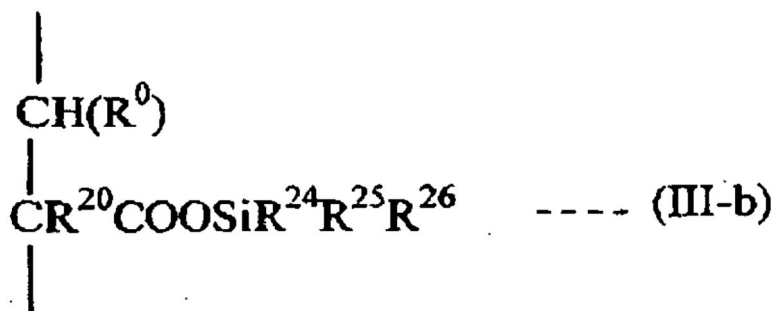
una unidad constituyente de silil(met)acrilato (d) representada por la siguiente fórmula (III-a):

[Compuesto 24]



10 en la que R^0 es un átomo de hidrógeno o $-\text{COOH}$, preferentemente, un átomo de hidrógeno (H), R^{20} es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R^{21} y R^{22} son cada uno independientemente un grupo alquilo de cadena lineal de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo fenilo que puede estar sustituido o un grupo trimetilsililoxilo, y R^{23} es un grupo alquilo de 1 a 18 átomos de carbono que puede tener una estructura anular o una ramificación, un grupo fenilo de 6 a 10 átomos de carbono que puede estar sustituido o un grupo trimetilsililoxilo; y una unidad constituyente de silil(met)acrilato (e) representada por la siguiente fórmula (III-b):

[Compuesto 25]



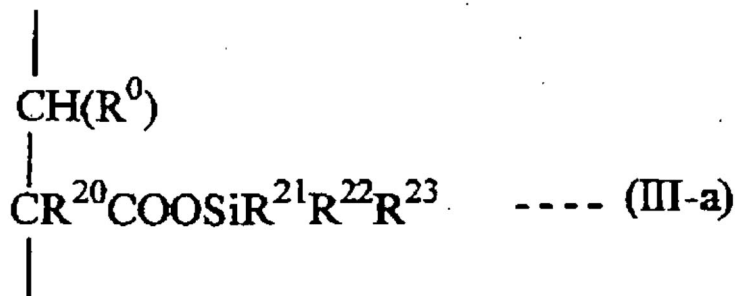
15 en la que R^0 es un átomo de hidrógeno o $-\text{COOH}$, preferentemente, un átomo de hidrógeno (H), R^{20} es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R^{24} y R^{25} son cada uno independientemente un alquilo ramificado o un grupo cicloalquilo de 3 a 10 átomos de carbono, y R^{26} es un grupo alquilo de cadena lineal de 1 a 10 átomos de carbono, un alquilo ramificado o un grupo cicloalquilo de 3 a 10 átomos de carbono, un grupo fenilo de 6 a 10 átomos de carbono que puede estar sustituido o un grupo trimetilsililoxilo.

20 Las unidades constituyente (d), (e) y (f) para formar el copolímero de silil(met)acrilato (B2-1) se describe a continuación por orden.

(d) Unidad constituyente de silil(met)acrilato

La unidad constituyente de silil(met)acrilato (d) se representa por la siguiente fórmula (III-a):

[Compuesto 26]



In la fórmula (III-a), R^0 es un átomo de hidrógeno o $-\text{COOH}$, preferentemente, un átomo de hidrógeno (H), R^{20} es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R^{21} y R^{22} son cada uno independientemente un grupo alquilo de cadena lineal de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente, 1 a 8 átomos de carbono, más preferentemente, 1 a 6 átomos de carbono, un grupo fenilo que puede estar sustituido o un grupo trimetilsililoxilo. Los ejemplos de los grupos alquilo de cadena lineal incluyen metilo, etilo, *n*-propilo, *n*-butilo, *n*-pentilo, *n*-hexilo, *n*-heptilo, *n*-octilo, *n*-nonilo y *n*-decilo.

Los ejemplos de los sustituyentes con los que se puede reemplazar un átomo de hidrógeno del grupo fenilo incluyen alquilo, arilo y halógeno.

R^{23} es un grupo alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente, 1 a 12 átomos de carbono, más preferentemente, de 1 a 9 átomos de carbono, que puede tener una estructura anular o una ramificación, un grupo fenilo de 6 a 10 átomos de carbono, preferentemente, 6 a 8 átomos de carbono, que puede estar sustituido, o un grupo trimetilsililoxilo ($(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-$).

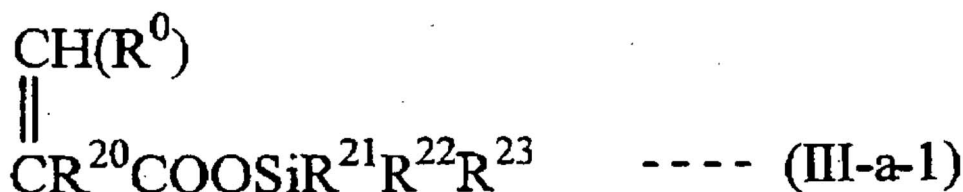
Los ejemplos de dichos grupos alquilo incluyen:

los grupos alquilo de cadena lineal anteriormente ejemplificados;
grupos alquilo ramificados tales como isopropilo, isobutilo, *sec*-butilo, *terc*-butilo y neopentilo; y
grupos alquilo alicíclicos que tienen una estructura alicíclica (anillo de ciclohexano, anillo de norborneno) tales como ciclohexilo y etiliden-norbornilo.

R^{21} , R^{22} y R^{23} pueden ser iguales o diferentes, y son cada uno preferentemente metilo, etilo, *n*-propilo, *n*-butilo, *n*-hexilo, trimetilsililoxilo, siendo particularmente preferentes metilo, *n*-propilo, *n*-butilo o *n*-hexilo de los grupos anteriores.

El silil(met)acrilato (d1) del que se puede obtener la unidad constituyente de silil(met)acrilato (d) está representado por la siguiente fórmula (III-a-1):

[Compuesto 27]



en la que R^0 , R^{20} y R^{21} a R^{23} son iguales a R^0 , R^{20} y R^{21} a R^{23} de la fórmula (III-a) que representa una unidad constituyente (d).

Los ejemplos de silil(met)acrilatos (III-a-1) incluyen:

silil(met)acrilatos alifáticos en los que R^{21} , R^{22} y R^{23} son iguales entre sí, tales como trimetilsilil(met)acrilato, trietilsilil(met)acrilato, tri-*n*-propilsilil(met)acrilato, tri-*n*-butilsilil(met)acrilato, tri-*n*-pentilsilil(met)acrilato, tri-*n*-hexilsilil(met)acrilato, tri-*n*-heptilsilil(met)acrilato, tri-*n*-octilsilil(met)acrilato, tri-*n*-nonilsilil(met)acrilato y tri-*n*-decilsilil(met)acrilato;

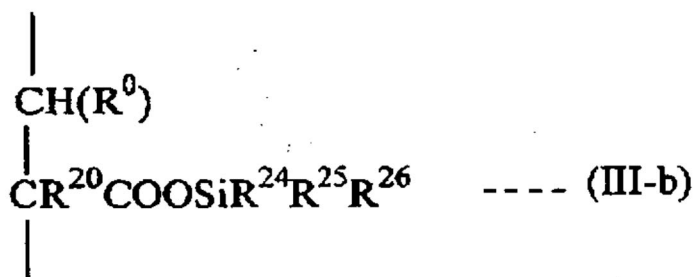
5 silil(met)acrilatos aromáticos o basados en siloxano en los que R^{21} , R^{22} y R^{23} son iguales entre sí, tales como trifenilsilil(met)acrilato y tris(trimetilsililoxi)silil(met)acrilato; y silil(met)acrilatos alifáticos en los que R^{21} , R^{22} y R^{23} son parcial o completamente diferentes entre sí, tales como dimetil-*n*-propilsilil(met)acrilato, isopropildimetilsilil(met)acrilato, di-*n*-butilisobutilsilil(met)acrilato, *n*-hexildimetilsilil(met)acrilato, sec-butildimetilsilil(met)acrilato, monometil-di-*n*-propilsilil(met)acrilato, metiletil-*n*-propilsilil(met)acrilato, etiliden-norbornildimetilsilil(met)acrilato y trimetilsililoxidimetilsilil(met)acrilato ($CH_2=C(CH_3)COO-Si(CH_3)_2(OSi(CH_3)_3)$, $CH_2=CHCOOSi(CH_3)_2(OSi(CH_3)_3)$).

En la presente invención, los silil(met)acrilatos (III-a-1) se pueden usar individualmente o en combinación de dos o más tipos.

10 (e) Unidad constituyente de silil(met)acrilato

La unidad constituyente de silil(met)acrilato (e) está representada por la siguiente fórmula (III-b).

[Compuesto 28]



15 En la fórmula (III-b), R^0 es un átomo de hidrógeno o -COOH, preferentemente, un átomo de hidrógeno, R^{20} es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y R^{24} y R^{25} son cada uno independientemente un grupo alquilo ramificado de 3 a 10 átomos de carbono, preferentemente, de 3 a 8 átomos de carbono, o un grupo cicloalquilo de 3 a 10 átomos de carbono, preferentemente, de 3 a 9 átomos de carbono.

Los ejemplos de grupos alquilo ramificados incluyen isopropilo, isobutilo, sec-butilo, *terc*-butilo y neopentilo, similares a los de la fórmula (III-a).

20 Los ejemplos de los grupos cicloalquilo incluyen ciclohexilo y etiliden-norbornilo.

R^{26} es un grupo alquilo de cadena lineal de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente, 1 a 8 átomos de carbono, más preferentemente, 1 a 6 átomos de carbono, un alquilo ramificado o grupo cicloalquilo de 3 a 10 átomos de carbono, preferentemente, 3 a 9 átomos de carbono, un grupo fenilo de 6 a 10 átomos de carbono, preferentemente, 6 a 8 átomos de carbono, que puede estar sustituido, o un grupo trimetilsililoxilo.

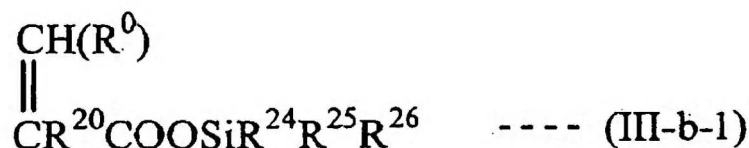
25 Los ejemplos de grupos alquilo de cadena lineal, grupos alquilo o cicloalquilo de cadena ramificada y los grupos fenilo incluyen los mismos grupos descritos anteriormente.

R^{24} , R^{25} y R^{26} pueden ser iguales o diferentes entre sí, y cuando son iguales, son cada uno preferentemente isopropilo, sec-butilo o isobutilo, siendo particularmente preferentes isopropilo o sec-butilo entre los grupos anteriores.

30 Cuando R^{24} , R^{25} y R^{26} son parcial o completamente diferentes entre sí, R^{24} y R^{25} pueden ser iguales o diferentes y son cada uno preferentemente isopropilo, isobutilo, sec-butilo o *terc*-butilo, y R^{26} es preferentemente metilo, etilo, propilo, isopropilo, *n*-butilo, isobutilo o trimetilsililoxilo.

El silil(met)acrilato (e1) del que se puede obtener la unidad constituyente de silil(met)acrilato (e) está representado por la siguiente fórmula (III-b-1):

[Compuesto 29]



en la que R^0 , R^{20} , R^{24} , R^{25} y R^{26} son iguales a R^0 , R^{20} , R^{24} , R^{25} y R^{26} de la fórmula (III-b) que representa la unidad constituyente (e).

Los ejemplos de los silil(met)acrilatos (III-b-1) incluyen:

- 5 silil(met)acrilatos en los que R^{24} , R^{25} y R^{26} son iguales entre sí, tales como triisopropilsilil(met)acrilato, triisobutilsilil(met)acrilato y tri-sec-butilsilil(met)acrilato; y
 silil(met)acrilatos en los que R^{24} , R^{25} y R^{26} son parcial o completamente diferentes entre sí, tales como
 10 diisopropilciclohexilsilil(met)acrilato, diisopropilfenilsilil(met)acrilato, diisopropiltrimetilsiloxisilil(met)acrilato, di-sec-butilmetilsilil(met)acrilato, di-sec-butiltetilsilil(met)acrilato, di-sec-butiltrimetilsililoxisilil(met)acrilato y isopropil-sec-butilmetilsilil(met)acrilato.

En la presente invención, los silil(met)acrilatos (III-b-1) se pueden usar individualmente o en combinación de dos o más tipos.

- 15 Teniendo en cuenta la facilidad de síntesis del copolímero de silil(met)acrilato y la propiedad de formación de películas, la estabilidad de almacenamiento y la facilidad de controlar la propiedad de autopulido de una composición de pintura antiincrustante que comprende el copolímero de silil(met)acrilato, es preferible usar una combinación de uno o más compuestos seleccionados entre trimetilsilil(met)acrilato, trietilsilil(met)acrilato, tri-*n*-propilsilil(met)acrilato, tri-*n*-butilsilil(met)acrilato, *n*-hexildimetilsilil(met)acrilato, *n*-octildimetilsilil(met)acrilato, isopropildimetilsilil(met)acrilato, etilidenorbornildimetilsilil(met)acrilato, trimetilsililoxidimetilsilil(met)acrilato, bis(trimetilsililoxi)metilsilil(met)acrilato y tris(trimetilsililoxi)silil(met)acrilato entre el silil(met)acrilato (III-b-1) y uno o más compuestos seleccionados entre
 20 triisopropilsilil(met)acrilato, triisobutilsilil(met)acrilato, tri-sec-butilsilil(met)acrilato, di-sec-butilmetilsilil(met)acrilato, diisopropiltrimetilsililoxisilil(met)acrilato y di-sec-butiltrimetilsililoxisilil(met)acrilato entre los silil(met)acrilatos (III-b-1).

Es más preferible el uso de una combinación de tri-*n*-butilsilil(met)acrilato entre los silil(met)acrilatos (III-b-1) y triisopropilsilil(met)acrilato entre los silil(met)acrilatos (III-b-1).

(f) Unidad constituyente de monómero insaturado

- 25 La unidad constituyente de monómero insaturado (f) constituye el copolímero de silil(met)acrilato de la invención junto con la unidad constituyente (d) y la unidad constituyente (e), y es diferente de ambas unidades constituyentes (d) y (e). El monómero insaturado (f1) del que se puede obtener la unidad constituyente de monómero insaturado (f) es, por ejemplo, el (met)acrilato que contiene un grupo polar (b) representado por la fórmula (IV-a) o el monómero insaturado (c-1) del que se puede obtener la unidad constituyente de monómero insaturado (c).

- 30 Los ejemplos de dichos monómeros incluyen:

- ésteres de ácido (metil)acrílico hidrófobo tales como metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, *n*-, *iso*-, -*terc*-butil(met)acrilato, 2-etilhexil(met)acrilato y ciclohexil(met)acrilato;
 ésteres de ácido (met)acrílico hidrófilos tales como 2-hidroxietil(met)acrilato, 2-hidroxipropil(met)acrilato, 2-hidroxibutil(met)acrilato, 4-hidroxibutil(met)acrilato, 2-metoxietil(met)acrilato, mono(met)acrilato de
 35 alcóxipolietilenglicol y mono(met)acrilato de alcóxipolipropilenglicol;
 estirenos tales como estireno, viniltolueno y $\square$ metilestireno;
 vinilésteres tales como acetato de vinilo, benzoato de vinilo, propionato de vinilo y butirato de vinilo; y
 ésteres de ácido carboxílico orgánico tales como ésteres de ácido itacónico y ésteres de ácido maleico.

- 40 Entre ellos, se prefieren los ésteres de ácido (met)acrílico, los estirenos y los vinil-ésteres de ácido carboxílico, porque se obtiene una película de revestimiento antiincrustante con una resistencia adecuada.

Con el uso de los ésteres de ácido (met)acrílico hidrófilos, se puede aumentar la erosionabilidad de la película de revestimiento, y a tal efecto, también se pueden emplear comonómeros que tengan hidrofiliidad tales como derivados de acrilamida.

Los monómeros insaturados (f1) se pueden usar individualmente o en combinación con dos o más tipos.

- 45 En la presente invención, es deseable que en el copolímero de silil(met)acrilato, las unidades constituyentes de silil(met)acrilato (d) estén contenidas en cantidades del 0,5 al 50% en peso, preferentemente, del 0,5 al 25% en peso,

las unidades constituyentes de silil(met)acrilato (e) estén contenidas en cantidades del 10 al 70% en peso, preferentemente, del 30 al 65% en peso, y las unidades constituyentes de monómero insaturado (f) distintas de las unidades constituyentes (d) y (e) estén contenidas en cantidades del 20 al 70% en peso, preferentemente, del 30 al 60% en peso ((d) + (e) + (f) = 100% en peso), desde los puntos de vista de la prevención de la aparición de grietas en la película de revestimiento y la resistencia a la descamación, la resistencia de la película y la erosionabilidad de una película de revestimiento.

Es deseable que el peso molecular medio en peso (PMp) del copolímero de silil(met)acrilato (B2-1), medido mediante cromatografía de permeación en gel (CPG), no sea mayor de 200.000, preferentemente, de 3.000 a 100.000, más preferentemente de 5.000 a 100.000, siendo particularmente preferente de 5.000 a 80.000, desde los puntos de vista de la facilidad de preparación de una pintura antiincrustante que contenga el copolímero de silil(met)acrilato, la estabilidad de almacenamiento y la aplicabilidad de la pintura antiincrustante resultante, así como la velocidad de erosión y la resistencia a las grietas de una película de revestimiento antiincrustante.

Preparación del copolímero de silil(met)acrilato (B2-1)

Para obtener el copolímero de silil(met)acrilato (B2-1), sólo hay que copolimerizar aleatoriamente del 0,5 al 50% en peso del silil(met)acrilato (d1) representado por la fórmula (III-a-1), del 10 al 70% en peso del silil(met)acrilato (e1) representado por la fórmula (III-b-1) y del 20 al 70% en peso de otro monómero insaturado (f1) copolimerizable con los monómeros (d1) y (e1) ((d1) + (e1) + (f1) = 100% en peso) mediante diversos procedimientos tales como la polimerización en solución, la polimerización a granel, la polimerización en emulsión y la polimerización en suspensión, en presencia de un iniciador de la polimerización de radicales. En la polimerización, se puede usar un agente de transferencia de cadenas anteriormente mencionado.

Como iniciador de la polimerización de radicales, se pueden emplear ampliamente los compuestos azo, peróxidos, etc. conocidos hasta el momento. Los ejemplos de compuestos azo incluyen 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) y 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo). Los ejemplos de los peróxidos incluyen peróxido de benzoilo, peroxiacetato de *terc*-butilo, peroxioctoato de *terc*-butilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de *terc*-butilo, peroxibenzoato de *terc*-butilo, peroxiisopropilcarbonato de *terc*-butilo, hidroperóxido de *terc*-butilo y sales de ácido persulfúrico (sal potasio, sal amonio).

Cuando se usa el polímero anterior en una pintura antiincrustante, de los procedimientos de polimerización anteriormente mencionados, se prefiere el procedimiento de polimerización en solución o el procedimiento de polimerización a granel, en el que la polimerización se lleva a cabo en un disolvente orgánico. Los ejemplos de los disolventes orgánicos usados en la polimerización en solución incluyen:

hidrocarburos aromáticos tales como xileno y tolueno;
hidrocarburos alifáticos tales como hexano y heptano;
ésteres tales como acetato de etilo y acetato de butilo;
alcoholes tales como alcohol isopropílico y alcohol butílico;
éteres tales como dioxano y dietiléter; y
cetonas tales como metiletilcetona y metilisobutilcetona. Estos disolventes se usan individualmente o en combinación con dos o más tipos.

En la composición de pintura antiincrustante de la invención, el agente de mezcla (A) para una pintura antiincrustante y el copolímero (B) para una pintura antiincrustante de tipo autopulido están contenidos como componentes esenciales, y es deseable que el componente (A) esté contenido en una cantidad, normalmente, del 0,01 al 80% en peso, preferentemente, del 0,1 al 50% en peso, y el componente (B) esté contenido en una cantidad, normalmente, del 1 al 60% en peso, preferentemente, del 3 al 40% en peso.

Cuando los componentes (A) y (B) están contenidos en dichas cantidades en la composición de pintura antiincrustante o la película de revestimiento antiincrustante, la velocidad de hidrólisis del componente (A) contenido se controla favorablemente, y por consiguiente, la película de revestimiento tiende a tener una propiedad antiincrustante a largo plazo excelente, particularmente, un rendimiento antiincrustante en la zona marina con una alta presencia de organismos incrustantes o en el medio estático.

Además, es deseable que el agente de mezcla (A) para una pintura antiincrustante esté contenido en una cantidad, normalmente, de 0,01 al 90 partes en peso, preferentemente, de 0,1 a 75 partes en peso, y el componente copolimérico (B) (materia no volátil) esté contenido en la cantidad residual, i.e., habitualmente, de 10 a 99,99 partes en peso, preferentemente, de 25 a 99,99 partes en peso, de un total de 100 partes en peso de componentes (A) y (B) ((A) + (B)), desde los puntos de vista de la propiedad antiincrustante de la película de revestimiento, una erosionabilidad apropiada de la película de revestimiento y las propiedades de la película de revestimiento.

Según la composición de pintura antiincrustante que contiene los componentes (A) y (B), se obtiene una pintura con una excelente estabilidad de almacenamiento. Además, se obtiene una película de revestimiento antiincrustante que apenas sufre la aparición de grietas, en la que se favorece el control de la velocidad de hidrólisis y tiene un excelente rendimiento antiincrustante, un rendimiento antiincrustante particularmente excelente en los medios con una alta presencia de organismos incrustantes y un rendimiento antiincrustante a largo plazo.

La composición de pintura antiincrustante de la invención contiene además diversos aditivos.

Es decir, la composición de pintura antiincrustante de la invención contiene el agente de mezcla (A) para una pintura antiincrustante y el copolímero (B) para una pintura antiincrustante de tipo autopulido como componentes esenciales, y además de los componentes (A) y (B), puede contener diversos aditivos p. ej., un agente antiincrustante (C) (particularmente cobre y/o compuesto de cobre (C1), agente antiincrustante orgánico (C2)), óxido de cinc (blanco de cinc) (D), un agente deshidratante (E), un agente anti-flacidez/anti-endurecimiento, un componente de aceleración de la elución (F) tal como la colofonia, diversos pigmentos tales como pigmento colorante y pigmento extendedor, diversas resinas tales como resina acrílica y polialquileviniléter ((co)polímero basado en viniléter) (G), un plastificante (H) tal como parafina clorada, un agente antiespumante, un agente anti-desintegrante, un agente de nivelación y un disolvente.

A continuación, se describen los diversos aditivos.

Agente antiincrustante (C)

El agente antiincrustante (C) puede ser cualquier agente antiincrustante inorgánico y agente antiincrustante orgánico, pudiéndose emplear extensamente los agentes antiincrustantes conocidos hasta la fecha. En la presente invención, se prefiere cobre y/o un compuesto de cobre (C1) o un agente antiincrustante orgánico (C2).

A continuación, se describen el cobre y/o el compuesto de cobre (C1) (esto mismo se aplicará en los sucesivo a excepción de los compuestos de cobre orgánicos tales como piritiona) que pueden estar contenidos en la composición de pintura antiincrustante de la invención.

Como compuesto de cobre (C1) para su uso en la invención, se puede emplear cualquier compuesto de cobre inorgánico, y los ejemplos de compuestos de cobre inorgánicos incluyen óxido cuproso, tiocianato de cobre (tiocianato cuproso, rodanuro de cobre), sulfato de cobre básico, cloruro de cobre y óxido de cobre. Entre éstos, se emplea preferentemente el óxido cuproso y el tiocianuro de cobre (rodanuro de cobre).

Dichos compuestos de cobre se pueden usar individualmente o combinados entre sí, en lugar del cobre o junto con el mismo.

El cobre y/o el compuesto de cobre (C1) están contenidos deseablemente en la cantidad total, normalmente, del 1 al 70% en peso, preferentemente, del 3 al 65% en peso, en un 100% en peso de la composición de pintura antiincrustante de la invención. Además, por cada 100 partes en peso del copolímero (B) (materia no volátil) para una pintura antiincrustante de tipo autopulido contenida en la composición de pintura antiincrustante, lo deseable es que, preferentemente, el copolímero basado en sililéster (B) (materia no volátil), el cobre y/o el compuesto de cobre (C1), esté contenido en la cantidad total de, habitualmente, 3 a 1.400 partes en peso, preferentemente, de 10 a 1.300 partes en peso.

Cuando el cobre y/o el compuesto de cobre están contenidos en la cantidad anterior en la composición de pintura antiincrustante, se puede formar una película de revestimiento antiincrustante que tendrá una excelente propiedad antiincrustante.

En la presente invención, se puede usar un agente antiincrustante orgánico (C2) junto con el cobre y/o el compuesto de cobre (C1) o en lugar del cobre y/o el compuesto de cobre (C1). Los ejemplos de agentes antiincrustante orgánicos (C2) que se pueden emplear incluyen piritionas metálicas y compuestos de cobre orgánicos. En particular, se prefieren las piritionas metálicas.

Los ejemplos de piritionas metálicas incluyen piritionas metálicas de sodio, magnesio, calcio, bario, aluminio, cobre, cinc, hierro y plomo. Entre las piritionas metálicas, se prefieren la piritiona de cobre y la piritiona de cinc, y se prefiere particularmente la piritiona de cobre.

Los ejemplos de los compuestos de cobre orgánicos incluyen acetato de cobre básico, oxina-cobre, nonilfenol-sulfonato de cobre, bis(etilendiamina)-bis(dodecilbencenosulfonato) de cobre, naftenato de cobre, rosinato de cobre y bis(pentaclorofenolato) de cobre.

En la composición de pintura antiincrustante de la invención, es deseable que el agente antiincrustante orgánico esté contenido en una cantidad, normalmente, del 0,1 al 50% en peso, preferentemente, del 0,5 al 25% en peso. Además, por cada 100 partes en peso del copolímero (B) (materia no volátil) para una pintura antiincrustante de tipo autopulido contenida en la composición de pintura antiincrustante, lo deseable es que, preferentemente, el copolímero basado en sililéster (B) (materia no volátil), el agente antiincrustante orgánico, esté contenido en la cantidad de, habitualmente, 0,3 a 300 partes en peso, preferentemente, de 2 a 200 partes en peso.

En la presente invención, los siguientes agentes antiincrustantes (otros agentes antiincrustantes) pueden estar contenidos junto con el compuesto de piritiona o en lugar del compuesto de piritiona. Como otros agentes antiincrustantes, se pueden emplear diversos agentes antiincrustantes conocidos hasta la fecha, y sus ejemplos incluyen disulfuro de tetrametiluram, compuestos de carbamato (p. ej., dimetiltiociocarbamato de cinc,

2-etilenbisditiocarbamato de manganeso), 2,4,5,6-tetracloroisofталонitrilo, *N,N*-dimetildiclorofenilurea, 2-metil-4-*terc*-butilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina, 4,5-dicloro-2-*n*-octil-4-isotiazolin-3-ona, 2,4,6-triclorofenilmaleimida, piridin-trifenilborano y amino-trifenilborano.

5 En la presente invención, dichos agentes antiincrustantes se pueden usar individualmente o en combinación con dos o más tipos, junto con los compuestos de piritiona (piritionas metálicas) tales como piritiona de cinc y piritiona de cobre. Por ejemplo, se pueden usar en combinación piritiona de cobre y/o piritiona de cinc, y 4,5-dicloro-2-*n*-octil-4-isotiazolin-3-ona.

10 La cantidad total de los diversos agentes antiincrustantes contenidos en la composición de pintura antiincrustante tales como el cobre y/o el compuesto de cobre (C1) y el agente antiincrustante orgánico (C2) depende de los tipos de agentes antiincrustantes y el copolímero formador de la película usando en la preparación de la composición de pintura antiincrustante o de los tipos de buques (p. ej., de ruta oceánica o de ruta costera, para diversas zonas marinas, para buques de madera o de acero) etc., que se vayan a cubrir con la composición de pintura antiincrustante, y no se puede determinar sin seguir un criterio. Sin embargo, es deseable que dichos agentes antiincrustante estén contenidos en la cantidad total, normalmente, de 10 a 1.400 partes en peso, preferentemente, de 20 a 1.300 partes en peso, por cada 15 100 partes en peso del copolímero (B) (materia no volátil) para una pintura antiincrustante de tipo autopulido, preferentemente, el copolímero basado en sililéster (B) (materia no volátil).

Cuando la cantidad total de los agentes antiincrustantes está en un intervalo mayor, la resistencia a las grietas y la propiedad antiincrustante tienden a volverse excelentes.

20 Cuando se usan piritiona de cobre y óxido de cobre (Cu_2O) en combinación como los agentes antiincrustantes de la composición de pintura antiincrustante, es deseable que la piritiona de cobre esté contenida en una cantidad de 2 a 100 partes en peso por cada 100 partes en peso del copolímero (B) (materia no volátil) para una pintura antiincrustante de tipo autopulido, preferentemente, el copolímero basado en sililéster (B) (materia no volátil), y que el óxido cuproso esté contenido en una cantidad, habitualmente, de aproximadamente 10 a 1.300 partes en peso por cada 100 partes en peso del copolímero (B) (materia no volátil).

25 Óxido de cinc (blanco de cinc) (D)

La composición de pintura antiincrustante de la invención puede contener óxido de cinc (blanco de cinc) D. Con el uso de la composición de pintura antiincrustante que contiene óxido de cinc, se puede aumentar la resistencia de la película de revestimiento resultante y se puede controlar eficazmente la propiedad de autopulido de la película de revestimiento.

30 Desde los puntos de vista del control de la erosionabilidad y del control de la dureza de la película de revestimiento, lo deseable es que el óxido de cinc esté contenido en una cantidad, normalmente, del 0,5 al 35% en peso, preferentemente, del 1 al 25% en peso en la composición de pintura antiincrustante. Además, por cada 100 partes en peso del copolímero (B) (materia no volátil) para una pintura antiincrustante de tipo autopulido, preferentemente, el copolímero basado en sililéster (B) (materia no volátil), lo deseable es que el óxido de cinc esté contenido en la 35 cantidad total de, habitualmente, 1,5 a 1.200 partes en peso, preferentemente, de 4 a 600 partes en peso, en la composición de pintura antiincrustante.

Agente deshidratante inorgánico (E)

40 A la composición de pintura antiincrustante de la invención, se puede añadir un agente deshidratante de tipo orgánico o inorgánico, preferentemente, un agente deshidratante de tipo inorgánico (agente deshidratante inorgánico (E)). Con la adición del agente deshidratante a la composición de pintura antiincrustante, se puede mejorar bastante la estabilidad de almacenamiento de la composición.

Los ejemplos de agentes deshidratantes incluyen yeso anhidro (CaSO_4), adsorbentes de tipo zeolita sintética (nombre comercial: Molecular Sieves, etc.), ortoésteres tales como metilortoformiato y metilortoacetato, ésteres de ácido ortobórico, silicatos e isocianatos (nombre comercial: Additive T1, etc.). En particular, se usan preferentemente el yeso 45 anhidro y Molecular Sieves como los agentes deshidratantes inorgánicos (D). Estos agentes deshidratantes inorgánicos (D) se pueden usar individualmente o en combinación con dos o más tipos.

Lo deseable es añadir los agentes deshidratantes, particularmente, los agentes deshidratantes inorgánicos, en la cantidad total, habitualmente, de 0,02 a 100 partes en peso, preferentemente, de 0,2 a 50 partes en peso, por cada 100 partes en peso del copolímero (B) (materia no volátil) para una pintura antiincrustante de tipo autopulido, 50 preferentemente, el copolímero basado en sililéster (B) (materia no volátil).

Además, se desea que los agentes deshidratantes inorgánicos estén contenidos en la cantidad total, normalmente, del 0,01 al 20% en peso, preferentemente, del 0,1 al 8% en peso, en la composición de pintura antiincrustante. Cuando los agentes deshidratantes inorgánicos están contenidos en la cantidad anterior en la composición de pintura antiincrustante, la estabilidad de almacenamiento tiende a mejorar.

Componente de aceleración de la elución (F)

La composición de pintura antiincrustante de la invención puede contener un componente de aceleración de la elución (F) (el componente (B) no se incluye en el componente de aceleración de la elución (F)), y sus ejemplos incluyen colofonia, derivados de colofonia, ácidos carboxílicos orgánicos y sales metálicas de ácidos carboxílicos orgánicos.

- 5 Como la colofonia, caben mencionar la colofonia de gomas, la colofonia de madera, la colofonia del tall-oil, etc., pudiéndose emplear cualquiera de ellas en la invención. Los ejemplos de los derivados de colofonia incluyen colofonia dismutada, colofonia dismutada de bajo punto de fusión, colofonia hidrogenada, colofonia polimerizada, colofonia maleica, colofonia modificada con aldehído, polioxiálquilenéster de colofonia, colofonia reducida (alcohol de colofonia), sales metálicas (p. ej., sal cobre, sal cinc y sal magnesio de colofonia) y amida de colofonia. Estas colofonias y
- 10 derivados de colofonia se usan individualmente o en combinación con dos o más tipos.

- Los ejemplos de ácidos carboxílicos orgánicos incluyen ácidos alifáticos de aproximadamente 5 a 30 átomos de carbono, ácidos alifáticos sintéticos y ácido nafténico. Los ejemplos de sales metálicas de ácidos carboxílicos orgánicos incluyen sal Cu, sal Zn, sal Mg y sal Ca. Como sal metálica de un ácido carboxílico orgánico, se puede usar una sal metálica en exceso de un ácido carboxílico orgánico o una sal compuesta por un ácido orgánico y un metal en una proporción equivalente igual o inferior.
- 15

Los componentes de aceleración de la elución anteriores se pueden usar individualmente o en combinación con dos o más tipos.

- En el caso de que la composición pintura antiincrustante contenga estos componentes de aceleración en disolución, se desea que los componentes de aceleración en disolución estén contenidos en la cantidad total del 0,1 al 30% en peso, preferentemente, del 0,1 al 20% en peso, más preferentemente, del 0,5 al 15% en peso, por cada 100 partes en peso de la composición de pintura antiincrustante. Desde los puntos de vista del rendimiento antiincrustante y la resistencia al agua de la película de revestimiento resultante, se desea que la cantidad añadida de los componentes de aceleración de la elución esté en un intervalo mayor.
- 20

- Además, por cada 100 partes en peso del copolímero (B) (materia no volátil) para una pintura antiincrustante de tipo autopulido contenida en la composición de pintura antiincrustante, preferentemente, el copolímero basado en sililéster (B) (materia no volátil), se desea que los componentes de aceleración de la elución estén contenidos en la cantidad total de, habitualmente, 0,3 a 600 partes en peso, preferentemente, de 2 a 300 partes en peso.
- 25

Cuando los componentes de aceleración de la elución están contenidos en una cantidad mayor, la propiedad antiincrustante y la erosionabilidad de la película de revestimiento resultante se vuelven excelentes.

- 30 (Co)polímero basado en viniléter (G)

El (co)polímero basado en viniléter tiene una unidad constituyente de viniléter, contribuye a mejorar la resistencia a las grietas, la resistencia a la descamación y la estabilidad de la velocidad de elución de la película de revestimiento resultante, y también funciona como componente formador de la película.

- Los ejemplos de los (co)polímeros basados en viniléter incluyen polivinilmetiléter, poliviniletiléter, polivinilisopropiléter y polivinilisobutiléter.
- 35

- Se desea que estos (co)polímeros basados en viniléter (G) estén contenidos en la cantidad total, normalmente, de 0,1 a 10 partes en peso, preferentemente, de 0,2 a 5 partes en peso por cada 100 partes en peso de la composición de pintura antiincrustante. Además, por cada 100 partes en peso del copolímero (B) (materia no volátil) para una pintura antiincrustante de tipo autopulido contenida en la composición de pintura antiincrustante, preferentemente, el copolímero basado en sililéster (B) (materia no volátil), se desea que los (co)polímeros basados en viniléter estén contenidos en la cantidad total de, habitualmente, 0,3 a 60 partes en peso, preferentemente, de 0,6 a 40 partes en peso.
- 40

- Cuando los (co)polímeros basados en viniléter están contenidos en la cantidad anterior, la resistencia a las grietas, la resistencia a la descamación y la estabilidad de la velocidad de elución de la película de revestimiento resultante se vuelven excelentes.
- 45

- En lugar del (co)polímero basado en viniléter o junto con el (co)polímero basado en viniléter, se pueden emplear diversos polímeros que contienen grupos hidrófilos. Los ejemplos de polímeros que contienen grupos hidrófilos incluyen diversos (co)polímeros de mono(met)acrilato de (alcoxi)polialquilenglicol tales como un copolímero de mono(met)acrilato de (metoxi)polietilenglicol. Con el uso de dicho polímero, es posible obtener los mismos efectos obtenidos mediante el uso del (co)polímero basado en viniléter.
- 50

Plastificante (H)

Como plastificante, se emplea un plastificante habitualmente usado para pinturas, tal como éster de ácido ortofosfórico, parafina clorada, éster de ácido ftálico o éster de ácido adípico. Estos plastificantes se usan individualmente o en combinación con dos o más tipos.

En el caso de usarse dicho plastificante, la cantidad de plastificante añadido a la composición de pintura antiincrustante es, por ejemplo, del 0,1 al 10% en peso.

El plastificante contribuye a aumentar la resistencia a las grietas de una película de revestimiento (también denominada "película de revestimiento antiincrustante" en la presente memoria) obtenida con la composición de pintura antiincrustante. De los anteriores plastificantes, se emplean preferentemente, la parafina clorada o el éster de ácido ortofosfórico tal como fosfato de tricresilo (TCP).

La parafina clorada puede ser de cadena lineal o ramificada, y puede ser líquida o sólida (en polvo) a temperatura ambiente. Como dicha parafina clorada, caben mencionar "Toyoparax 150" o "Toyoparax A-70" disponibles en Tosoh Corporation. En la presente invención, se pueden usar conjuntamente dos o más tipos de parafinas cloradas con diferente contenido de cloro, número de átomos de carbono, etc.

Cuando se usa parafina clorada como plastificante (H), se desea que esté contenida en la cantidad total, normalmente, de 0,05 a 20 partes en peso, preferentemente, de 0,1 a 15 partes en peso por cada 100 partes en peso de la composición de pintura antiincrustante. Además, por cada 100 partes en peso del copolímero (B) (materia no volátil) para una pintura antiincrustante de tipo autopulido de la composición de pintura antiincrustante, preferentemente, el copolímero basado en sililéster (B) (materia no volátil), lo deseable es que la parafina clorada esté contenida en la cantidad total de 1 a 50 partes en peso, preferentemente, de 2 a 40 partes en peso. Cuando la cantidad de parafina clorada está en este intervalo, la película de revestimiento resultante tiende a tener una inhibición de las grietas, una resistencia de la película y una resistencia al daño (impacto) excelentes.

Cuando se usa éster de ácido ortofosfórico como plastificante (H), se desea que esté contenido en una cantidad total, normalmente, del 0,05 a 20% en peso, preferentemente, del 0,1 a 15% en peso en el 100% en peso de la composición de pintura antiincrustante.

Además, por cada 100 partes en peso del copolímero (B) (materia no volátil) para una pintura antiincrustante de tipo autopulido contenida en la composición de pintura antiincrustante, preferentemente, el copolímero basado en sililéster (B) (materia no volátil) que contiene una unidad constituyentes derivada del sililéster de ácido carboxílico insaturado polimerizable, lo deseable es que el éster de ácido ortofosfórico esté contenido en la cantidad total de 1 a 50 partes en peso, preferentemente, de 2 a 40 partes en peso.

Cuando el éster de ácido ortofosfórico está contenido en la cantidad anterior como plastificante (H), se puede formar una película de revestimiento que sufre poco craqueo y descamación, pudiéndose aumentar la erosionabilidad de la película de revestimiento.

Otros componentes

La composición de pintura antiincrustante de la invención puede contener, además de los componentes anteriores, diversos aditivos tales como un agente anti-flacidez/anti-endurecimiento, diversos pigmentos (p. ej., pigmento colorante y pigmento extendedor), diversas resinas, excepto el (co)polímero basado en viniléter anteriormente mencionado (p. ej., resina acrílica), un agente antiespumante, un agente de prevención de la disgregación, un agente de nivelación y un disolvente, que se describen a continuación.

Agente anti-flacidez/anti-endurecimiento

Como agente anti-flacidez/anti-endurecimiento, se puede añadir un agente conocido hasta la fecha en una cantidad arbitraria. Los ejemplos de los agentes anti-flacidez/anti-endurecimiento incluyen estearatos de Al, Ca y Zn, sal de lecitina y sal de ácido alquilsulfónico, cera de polietileno, cera de aceite de ricino hidrogenado, cera de poliamida, sus mezclas, sílice en polvo sintético y cera de polietilénóxido. Entre ellos, se emplean preferentemente la cera de aceite de ricino hidrogenado, la cera de poliamida, el sílice en polvo sintético y la cera de polietilénóxido. Como dicho agente anti-flacidez/anti-endurecimiento, cabe mencionar un agente que se comercializa con el nombre comercial "Disperon A-603-20X" o "Dispersion 4200-20" disponible en Kusumoto Chemicals, Ltd.

Pigmento, disolvente

Los ejemplos de pigmentos que se pueden emplear en la invención incluyen diversos pigmentos orgánicos o inorgánicos conocidos hasta la fecha tales como blanco de titanio, óxido de hierro rojo, pigmento rojo orgánico y talco). También se pueden incluir diversos colorantes tales como tintes.

Con el uso de un pigmento en forma de aguja, plana o escamosa, se puede aumentar más la resistencia a las grietas de una película de revestimiento.

Los ejemplos de los disolventes que se pueden emplear en la invención incluyen diversos disolventes añadidos habitualmente a las pinturas antiincrustante tales como disolventes alifáticos, disolventes aromáticos (p. ej., xileno, tolueno), disolventes basados en cetona, disolventes basados en ésteres y disolventes basados en éter. Además, el disolvente usado para preparar el copolímero basado en un compuesto metálico de ácido carboxílico insaturado polimerizable se puede incluir en el disolvente contenido en la composición de pintura antiincrustante de la invención.

Diversas resinas

- Los ejemplos de las diversas resinas incluyen resinas acrílicas que son otros componentes de resina tales como (co)polímero de ácido acrílico, (co)polímero de éster de ácido acrílico, (co)polímero de ácido metacrílico, (co)polímero de éster de ácido metacrílico y (co)polímero de 2-hidroxietil-acrilato. Además, la composición de pintura antiincrustante de la invención puede contener los (co)polímeros basados en sililéster descritos, por ejemplo, en la publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 264170/1992, publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 264169/1992, patente japonesa abierta a inspección pública n.º 264168/1992, publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 196869/1990, publicación nacional de patente internacional n.º 500452/1985, publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 215780/1988, publicación nacional de patente internacional n.º 500452/1985 (publicación de patente japonesa n.º 32433/1993) y publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 18216/1995.

Preparación de la composición de pintura antiincrustante

- La composición de pintura antiincrustante de la invención se puede preparar usando adecuadamente un procedimiento conocido hasta la fecha. Por ejemplo, se añaden a la vez en orden arbitrario el agente de mezcla (A) para una pintura antiincrustante, el copolímero (B) para una pintura antiincrustante de tipo autopulido y, si es necesario, el agente antiincrustante (C) (particularmente, cobre y/o compuesto de cobre (C1), agente antiincrustante orgánico (C2)), óxido de cinc (D), el agente deshidratante (E) (p. ej., yeso anhidro, Molecular Sieves), el componente de aceleración de la elución (F), el (co)polímero basado en viniléter (G), el plastificante (H), el agente anti-flacidez/anti-endurecimiento, el pigmento y el disolvente, y se agitan, se mezclan o se dispersan.
- La composición de pintura antiincrustante es de tipo de un solo envase, tiene una excelente estabilidad de almacenamiento y cumple diversos requisitos para las pinturas antiincrustantes, tales como la adhesión, la durabilidad y la propiedad antiincrustante.

- Al cubrir las superficies de diversos artículos moldeados (materiales base), tales como estructuras subacuáticas/de la superficie acuática, i.e., estructuras marinas (p. ej., abertura de alimentación o drenaje de agua de una planta de energía atómica), películas de prevención de la difusión de lodos contaminados de diversas obras de ingeniería marina de carreteras costeras de bahías, túneles submarinos, instalaciones portuarias, canales, y buques y aparejos de pesca (p. ej., cuerdas, redes de pesca) con la composición de pintura antiincrustante una o varias veces de una manera convencional y dejar secar la composición, se pueden obtener buques, estructuras marinas, etc. revestidos de una película de pintura antiincrustante que presenta una resistencia a las grietas y un rendimiento antiincrustante excelentes. La composición de pintura antiincrustante se puede aplicar directamente en las superficies de los anteriores buques o estructuras marinas, o se puede aplicar en las superficies de los anteriores buques y estructuras marinas que hayan sido cubiertos con un material de base tal como un agente anticorrosivo o una imprimación. Además, las superficies de los buques o de las estructuras marinas previamente revestidas con una pintura antiincrustante convencional o una composición de pintura antiincrustante de la invención se pueden volver a revestir con la composición de pintura antiincrustante de la invención para su reparación. No se especifica restrictivamente el espesor de la película de revestimiento antiincrustante formada sobre las superficies de los buques o las estructuras marinas de la manera anterior, pero es, por ejemplo, de aproximadamente 30 a 150 µm/cada revestimiento.

Efecto de la invención

- Según la presente invención, se puede obtener una composición de pintura antiincrustante que tiene una alta estabilidad de almacenamiento y que puede formar una película de revestimiento antiincrustante cuya velocidad de hidrólisis se controla favorablemente, tiene una función antiincrustante excelente (actividad antiincrustante), particularmente, una propiedad antiincrustante en las zonas marinas con alta presencia de organismos incrustantes o en el medio estático, o una propiedad antiincrustante a largo plazo, apenas sufre la aparición de grietas, tiene una dureza apropiada y presenta un excelente equilibrio entre estas propiedades.
- Según la presente invención, se puede proporcionar además una película de revestimiento que tiene las propiedades excelentes anteriormente mencionadas, y un buque, una estructura subacuática, un aparejo de pesca y una red de pesca revestidos de la película de revestimiento.

Según la presente invención, se proporciona además un procedimiento antiincrustante que usa la composición de pintura antiincrustante con muy poco riesgo de contaminar el medio ambiente.

Ejemplos

En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, el término "parte/s" significa "parte/s en peso" a no ser que se aleje de su propósito.

Las condiciones para medir los espectros IR y EM son las siguientes.

(Condiciones de medición del espectro de IR)

FT-IR Spectrum One de Perkin-Elmer

Procedimiento de medición: procedimiento puro con placa de KBr

(Condiciones de medición del espectro de EM)

Agilent 5973MSD

5 Procedimiento de medición: procedimiento EL

Preparación de ciclopentadieno mediante descomposición térmica de dicitopentadieno

En una cuba de reacción dotada de un agitador, un deshidratador, un condensador y una camisa de calefacción o refrigeración, se introdujeron 600 partes de dicitopentadieno, y se calentó el dicitopentadieno de 160 a 170°C durante 8 horas con agitación, obteniéndose 400 partes de ciclopentadieno.

10 Ejemplos preparativos de agentes de mezcla para pintura antiincrustante

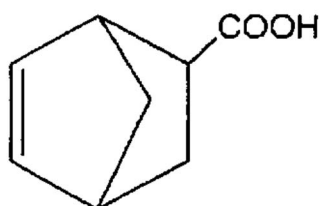
(Preparación del agente de mezcla (AD-1) para pintura antiincrustante) (ejemplo de referencia)

En una cuba de reacción dotada de un agitador, un condensador y una camisa de calefacción o refrigeración, se introdujeron 720 partes de ácido acrílico (AA), y se añadieron en gotas 660 partes de ciclopentadieno (CPD) en un período de 2 horas con agitación de 25 a 35°C. Tras la adición en gotas, se realizó la agitación a temperatura ambiente durante 2 horas, obteniéndose un agente de mezcla (AD-1) para una pintura antiincrustante que tenía una pureza según CG (cromatografía de gases) del 93%.

En la Fig. 1, se muestra un espectro de IR del agente de mezcla (AD-1) para una pintura antiincrustante.

Este agente de mezcla (AD-1) para una pintura antiincrustante corresponde a un ácido carboxílico cíclico (compuesto A-1) representado por la fórmula anteriormente mencionada (1) y es la mezcla de isómeros anteriormente citada.

20 **[Compuesto 30]**



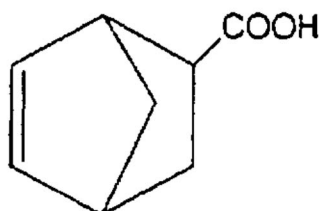
..... **Compuesto A-1**

(Preparación del agente de mezcla (AD-2) para pintura antiincrustante) (ejemplo de referencia)

En una cuba de reacción dotada de un agitador, un condensador y una camisa de calefacción o refrigeración, se introdujeron 1.380 partes del agente de mezcla (AD-1) para una pintura antiincrustante y 2,7 partes de arcilla activada como catalizador de ácido.

25

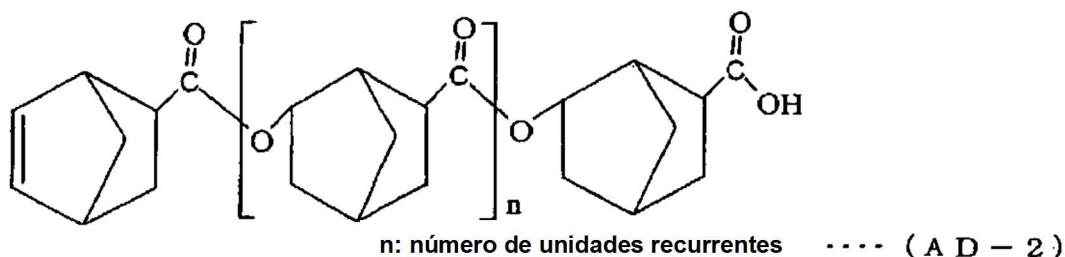
[Compuesto 31]



..... **(AD - 1)**

Luego se calentaron a 170°C durante 40 horas con agitación, obteniéndose un agente de mezcla sólido marrón (AD-2) para una pintura antiincrustante que tenía un peso molecular de aproximadamente 1.600; es decir, un ácido poliéster-monocarboxílico producido mediante la auto-adición de Michael del compuesto (AD-1) en presencia del catalizador de ácido.

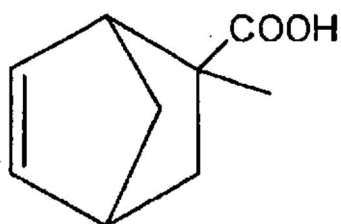
30

[Compuesto 32]

En la Fig. 2, se muestra un espectro de IR del agente de mezcla (AD-2) para una pintura antiincrustante.

(Preparación del agente de mezcla (AD-3) para pintura antiincrustante) (ejemplo de referencia)

- 5 En una cuba de reacción dotada de un agitador, un condensador y una camisa de calefacción o refrigeración, se introdujeron 860 partes de ácido metacrílico (MAA) y 792 partes de ciclopentadieno, y se calentaron a 40°C durante 24 horas con agitación, obteniéndose un agente de mezcla (AD-3 (A-2)) para una pintura antiincrustante que tenía una pureza medida mediante CG (cromatografía de gases) del 80%.

[Compuesto 33]

..... **Compuesto A-2**

- 10 En la Fig. 3, se muestra un espectro de IR del agente de mezcla (AD-3) para una pintura antiincrustante, y en la Fig. 4, se muestra un espectro de EM del mismo.

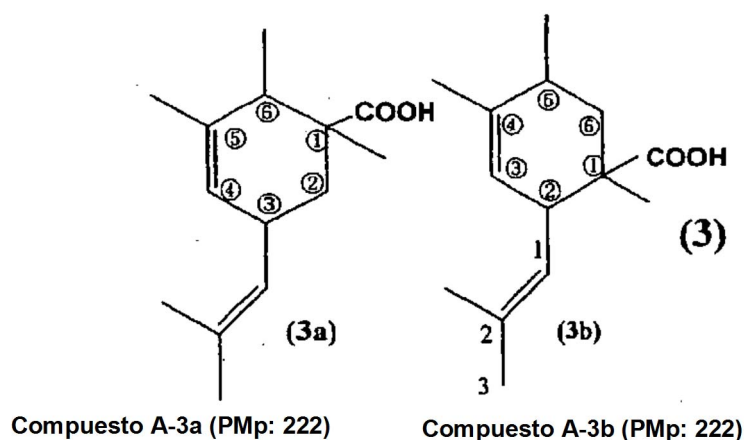
Este agente de mezcla (AD-3) para una pintura antiincrustante corresponde a un ácido carboxílico cíclico (compuesto A-2) representado por la fórmula anteriormente mencionada (2) y es la mezcla de isómeros anteriormente citada. En el caso de esta mezcla, se obtiene el mismo espectro de IR con una buena reproducibilidad.

(Preparación del agente de mezcla (AD-4) para pintura antiincrustante)

- 15 En una cuba de reacción dotada de un agitador, un condensador y una camisa de calefacción o refrigeración, se introdujeron 960 partes de aloocimeno, 525 partes de ácido metacrílico y 0,5 partes de monometiléter de hidroquinona, y se calentaron a 40°C durante 24 horas con agitación. Tras ello, se destilaron los materiales sin reaccionar bajo presión reducida, obteniéndose 220 partes de un agente de mezcla líquido viscoso marrón (AD-4) para una pintura antiincrustante.
- 20 En la Fig. 5, se muestra un espectro de IR del agente de mezcla (AD-4) para una pintura antiincrustante.

Este agente de mezcla (AD-4) para una pintura antiincrustante corresponde a un ácido carboxílico cíclico (compuesto A-3) representado por la fórmula anteriormente mencionada (3) (i.e., la siguiente fórmula (3)) y es la mezcla de isómeros anteriormente citada.

[Compuesto 34]



(Preparación del agente de mezcla (AD-5) para pintura antiincrustante)

En una cuba de reacción dotada de un agitador, un condensador y una camisa de calefacción o refrigeración, se introdujeron 1.016 partes de aloocimeno, 540 partes de ácido metacrílico, 0,9 partes de arcilla activada y 1,0 parte de monometiléter de hidroquinona, y se calentaron a 90°C durante 24 horas con agitación hasta completar la reacción. Tras ello, se purificó el producto obtenido (160 a 170°C/0,27 kPa) mediante destilación al vacío, obteniéndose 1.055 g de un agente de mezcla líquido transparente amarillo (AD-5) para una pintura antiincrustante.

Luego se solidificó el agente de mezcla (AD-5) para una pintura antiincrustante mediante cristalización a temperatura ambiente.

Se midió el punto de fusión del agente de mezcla (AD-5) así cristalizado para una pintura antiincrustante mediante CDB, que dio como resultado 58°C.

En la Fig. 6, se muestra un espectro de IR del agente de mezcla (AD-5) para una pintura antiincrustante, y en la Fig. 7, se muestra un espectro de EM del mismo.

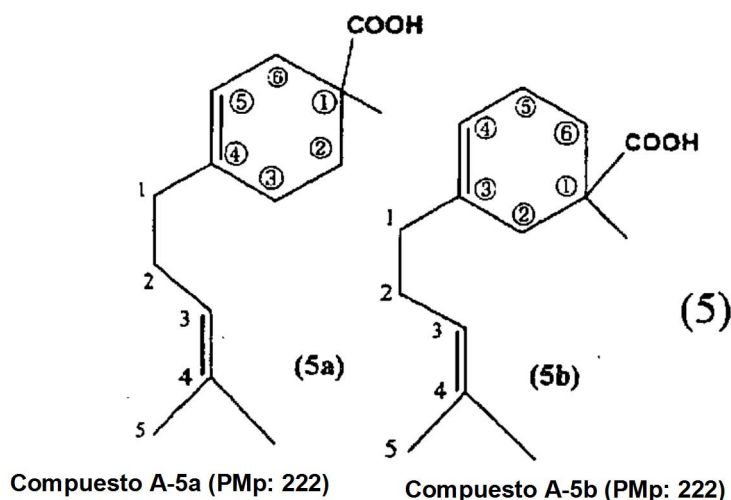
Este agente de mezcla (AD-5) para una pintura antiincrustante corresponde a un ácido carboxílico cíclico (compuesto A3) representado por la fórmula anteriormente mencionada (3) y es la mezcla de isómeros anteriormente citada.

(Preparación del agente de mezcla (AD-6) para pintura antiincrustante)

En una cuba de reacción dotada de un agitador, un condensador y una camisa de calefacción o refrigeración, se introdujeron 1.030 partes de mirceno, 470 partes de ácido metacrílico y 0,5 partes de monometiléter de hidroquinona, y se calentaron a 90°C durante 8 horas con agitación hasta completar la reacción. Tras ello, se destilaron los materiales sin reaccionar bajo presión reducida, obteniéndose 890 partes de un agente de mezcla líquido viscoso marrón (AD-6) para una pintura antiincrustante.

En la Fig. 8, se muestra un espectro de IR del agente de mezcla (AD-6) para una pintura antiincrustante.

Este agente de mezcla (AD-6) para una pintura antiincrustante corresponde a un ácido carboxílico cíclico (compuesto A-5) representado por la fórmula anteriormente mencionada (5) (i.e., la siguiente fórmula (5)) y es la mezcla de isómeros anteriormente citada.

[Compuesto 35]

(Preparación del agente de mezcla (AD-7) para pintura antiincrustante)

5 En una cuba de reacción dotada de un agitador, un condensador y una camisa de calefacción o refrigeración, se introdujeron 1.070 partes de mirceno, 506 partes de ácido metacrílico, 0,9 partes de arcilla activada y 1,0 parte de monometiléter de hidroquinona, y se calentaron a 90°C durante 16 horas con agitación hasta completar la reacción. Tras ello, se purificó el producto obtenido (160 a 170°C/0,27 kPa) mediante destilación al vacío, obteniéndose 861 partes de un agente de mezcla líquido transparente amarillo (AD-7) para una pintura antiincrustante.

En la Fig. 9, se muestra un espectro de IR del agente de mezcla (AD-7) para una pintura antiincrustante, y en la Fig. 10, se muestra un espectro de EM del mismo.

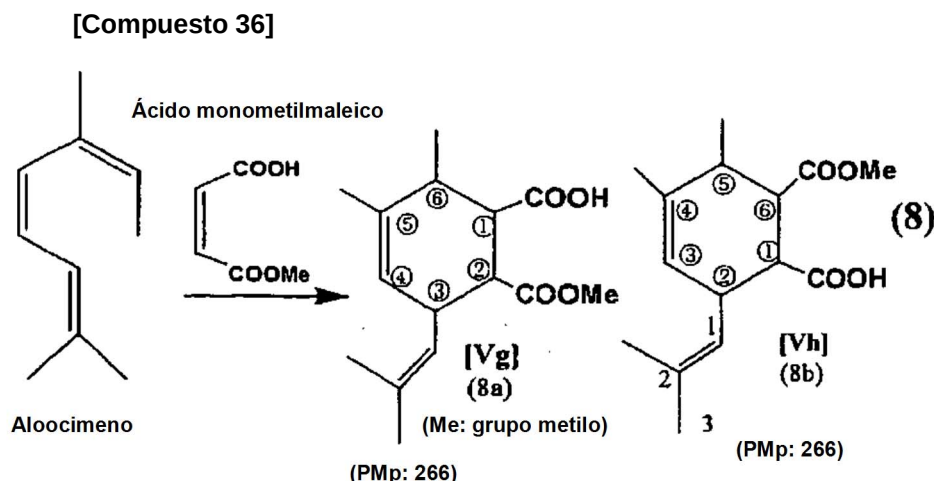
10 Este agente de mezcla (AD-7) para una pintura antiincrustante corresponde a un ácido carboxílico cíclico (compuesto A-5) representado por la fórmula anteriormente mencionada (5) y es la mezcla de isómeros anteriormente citada.

(Preparación del agente de mezcla (AD-8) para pintura antiincrustante)

15 En una cuba de reacción dotada de un agitador, un condensador y una camisa de calefacción o refrigeración, se introdujeron 953 partes de aloocimeno, 867 partes de ácido monometilmaleico y 1,0 parte de monometiléter de hidroquinona, y se calentaron a 40°C durante 24 horas con agitación hasta completar la reacción. Tras ello, se destilaron los materiales sin reaccionar bajo presión reducida, obteniéndose 1.450 partes de un agente de mezcla líquido transparente amarillo (AD-8) para una pintura antiincrustante.

En la Fig. 11, se muestra un espectro de IR del agente de mezcla (AD-8) para una pintura antiincrustante, y en la Fig. 12, se muestra un espectro de EM del mismo.

20 Este agente de mezcla (AD-8) para una pintura antiincrustante corresponde a un ácido carboxílico cíclico representado por la siguiente fórmula (8) y es la mezcla de isómeros anteriormente citada.



Ejemplos preparativos de copolímeros

(Preparación del copolímero (S-1))

- 5 En una cuba de reacción dotada de un agitador, un condensador, un termómetro, un dispositivo de goteo, un conducto de alimentación de nitrógeno y una camisa de calefacción o refrigeración, se introdujeron 100 partes de xileno, y se calentó el xileno en una corriente de nitrógeno en condiciones de temperatura de 85°C con agitación. Manteniendo la misma temperatura, se añadió una mezcla en gotas de 50 partes de triisopropilsililacrilato, 50 partes de metilmetacrilato y 1 parte de 2,2'-azobisisobutironitrilo como iniciador de la polimerización en un periodo de 2 horas
- 10 mediante un dispositivo de goteo. Tras ello, se realizó una agitación a la misma temperatura durante 4 horas, luego se añadieron 0,4 partes de 2,2'-azobisisobutironitrilo y se siguió agitando a la misma temperatura durante 4 horas, obteniéndose una solución de copolímero (S-1) transparente incolora.

- El residuo del calentamiento del copolímero resultante (S-1) (residuo de calentamiento tras secar durante 3 horas en una secadora de aire caliente a 105°C) fue del 51,2% en peso y el copolímero resultó tener una viscosidad a 25°C de 408 mPa.s, un peso molecular medio en número (PMn) medido mediante CPG de 6.618 y un peso molecular medio en
- 15 peso (PMp) de 19.434. Las condiciones de medición de la CPG son las siguientes:

(Condiciones de medición de la CPG)

Aparato: HLC-8120GPC fabricado por Tosoh Corporation
 Columna: Super H2000+H4000 fabricada por Tosoh Corporation,

- 20 D.I. = 6 mm, 15 cm

Solución de elución: THF (tetrahidrofurano)

Caudal: 0,500 ml/min

Detector: IR

Temperatura del baño a temperatura constante de la columna: 40°C

- 25 (Preparación de los copolímeros (S-2) a (S-8))

Los copolímeros (S-2) a (S-8) se prepararon de la misma manera que el anterior, a excepción de que los componentes monómeros añadidos en gotas para la copolimerización en la preparación del copolímero (S-1) se cambiaron como se muestra en la Tabla 1. Luego se midieron los valores de las propiedades de los copolímeros (soluciones) de manera similar a la anterior.

- 30 Los resultados se muestran en la Tabla 1.

(Preparación del copolímero (S-9))

Preparación del monómero (K-1)

- En una cuba de reacción dotada de un agitador, un condensador, un termómetro, un dispositivo de goteo y una camisa de calefacción o refrigeración, se introdujeron 85,4 partes de monometiléter de propilenglicol (disolvente) y 40,7 partes de óxido de cinc, y se calentaron hasta 75°C con agitación. Tras ello, se añadió una mezcla en gotas de 43,1 partes de ácido metacrílico, 36,1 partes de ácido acrílico y 5,0 partes de agua a la misma temperatura en un periodo de 3 horas mediante el dispositivo de goteo. Después, se realizó una agitación a la misma temperatura durante 2 horas, y luego se añadieron 36,0 partes de monometiléter de propilenglicol hasta completar la reacción, mediante lo que se obtuvo una
- 35

solución del monómero (K-1).

Preparación del copolímero (S-9)

5 En una cuba de reacción dotada de un agitador, un condensador, un termómetro, un dispositivo de goteo, un conducto de alimentación de nitrógeno y una camisa de calefacción o refrigeración, se introdujeron 15,0 partes de monometiléter de propilenglicol, 57,0 partes de xileno y 4 partes de etilacrilato, y se calentaron en una corriente de nitrógeno en condiciones de temperatura de 100°C con agitación. Manteniendo la misma temperatura, se añadió en gotas una mezcla de 1,0 parte de metilmetacrilato, 66,2 partes de etilacrilato, 5,4 partes de 2-metoxietilacrilato, 52 partes de la solución del monómero (K-1) preparada anteriormente, 10 partes de xileno, 1,0 parte de un dímero de α -metilestireno, 2,5 partes de 2,2'-azobisisobutironitrilo como iniciador de la polimerización y 7,0 partes de 2,2'-azobismetilbutironitrilo como iniciador de la polimerización durante un periodo de 6 horas mediante un dispositivo de goteo. Tras ello, se 10 añadió una mezcla en gotas de 0,5 partes de peroctoato de *t*-butilo y 7,0 partes de xileno, luego se realizó la agitación durante 1,5 horas bajo calentamiento a la misma temperatura y, tras ello, se añadieron 4,4 partes de xileno, obteniéndose una solución de copolímero transparente amarillo claro (S-9).

15 El residuo de calentamiento de la solución de copolímero resultante (S-9) (residuo de calentamiento tras secar durante 3 horas en una secadora de aire caliente a 105°C) fue del 45,6% en peso y el copolímero resultó tener una viscosidad de Gardner a 25°C de Y. (El copolímero se adsorbió en la columna, por lo que fue imposible medir con exactitud el peso molecular del mismo).

Ejemplos preparativos de las composiciones de pintura antiincrustante

(Ejemplos 1-24, Ejemplos comparativos 1 a 7)

20 Se introdujeron los ingredientes de mezcla en las proporciones de mezcla mostradas en la Tabla 2 a Tabla 4 en un agitador de pintura que contenía perlas de vidrio como medio (medio de dispersión de la mezcla), se agitaron durante 2 horas y luego se filtraron a través de un filtro de malla 100, obteniéndose las composiciones de pintura antiincrustante deseadas.

25 Tras almacenar las composiciones de pintura antiincrustante durante 2 meses a temperatura ambiente, se evaluó la estabilidad de almacenamiento.

Los resultados de la evaluación se muestran en las Tabla 2 a Tabla 4.

Estabilidad de almacenamiento

30 La evaluación de la estabilidad de almacenamiento se llevó a cabo de la siguiente manera. Se midió una viscosidad (valor Ku determinado con el viscosímetro de Stormer a 25°C) de la pintura (composición de pintura) inmediatamente después de prepararla y tras almacenarla durante 2 meses a temperatura ambiente, luego se compararon los valores medidos y se evaluó el aumento de la viscosidad en base a los siguientes criterios.

(Criterios de evaluación)

- 5: El aumento de la viscosidad es menor de 10.
- 4: El aumento de la viscosidad es menor de 10 y menor de 20.
- 35 3: El aumento de la viscosidad es menor de 20 y menor de 30.
- 2: El aumento de la viscosidad no es menor de 30.
- 1: Debido a la mala fluidez, es imposible medir el valor Ku.

Además, se evaluaron la propiedad antiincrustante estática, la erosionabilidad y el aspecto de las películas de revestimiento formadas con las composiciones de pintura antiincrustante de la siguiente manera.

40 Los resultados se muestran en las Tabla 2 a Tabla 4.

Prueba antiincrustante estática

45 Se cubrió una placa de acero arenado con un tamaño de 100 mm x 300 mm x 2 mm (espesor) con una imprimación rica en cinc de tipo epoxi, de manera que el espesor de la película seca fue de 20 μ m. Al día siguiente, se cubrió la placa de acero con una pintura anticorrosiva de tipo epoxi modificado, de manera que el espesor de la película seca pasó a ser de 200 μ m. Al día siguiente, se volvió a cubrir la placa de acero con una composición de pintura antiincrustante en prueba mostrada en la Tabla 2 a Tabla 4, de manera que el espesor de la película seca pasó a ser de 100 μ m, mediante lo que se obtuvo una placa de prueba.

50 Se suspendió la placa de prueba a una profundidad de aproximadamente 1 m desde una plataforma de prueba instalada en la bahía de Nagasaki, y transcurridos 24 meses, se evaluó una superficie de la placa de prueba en la que se habían adherido macroorganismos (percebe, serpiente, etc.).

(Criterios de evaluación)

- 5: Adherencia nula.
 4: La superficie de adherencia es menor del 5%.
 3: La superficie de adherencia no es menor del 5% y es menor del 15%.
 2: La superficie de adherencia no es menor del 15% y es menor del 40%.
 1: La superficie de adherencia no es menor del 40%.

Evaluación de la erosionabilidad y del aspecto de la película de revestimiento

(I) Evaluación de la erosionabilidad de la película de revestimiento

Se cubrió una placa de acero arenado con un diámetro de 300 mm y un espesor de 3 mm con una imprimación rica en cinc de tipo epoxi, de manera que el espesor de la película seca fue de 20 µm. Al día siguiente, se cubrió la placa de acero con una pintura anticorrosiva de tipo epoxi modificado, de manera que el espesor de la película seca pasó a ser de 200 µm, tras lo que se secó en un espacio interior durante 7 días.

Tras ello, se cubrió radialmente la placa de disco de acero arenado con la composición de pintura antiincrustante en prueba en dirección radial desde el centro de la placa de disco con un aplicador que tenía una separación de 500 µm, mediante lo que se obtuvo una placa de prueba. (Este aplicador es un dispositivo de aplicación que consiste en un recipiente en forma de caja con patas de una longitud (separación) de 500 µm, proporcionándose en la parte inferior de dicho recipiente una salida de pintura. Al colocar el recipiente que contenía una pintura sobre una placa de acero, es decir, un objeto de revestimiento, y después moverlo sobre la placa de acero en un sentido dado para dejar que la pintura salga por el orificio de salida, se puede llevar a cabo la acción de pintar (revestir), dando un espesor de revestimiento correspondiente a la longitud de la pata (separación)).

Se fijó la placa de prueba a un motor y se hizo girar de manera continua durante 2 meses a una velocidad circunferencial de 15 knots en un baño a temperatura constante que contenía agua marina a 25°C, y se midió la erosionabilidad (disminución del espesor de la película) en las proximidades de la circunferencia.

Además, se observó visualmente el aspecto de la película de revestimiento en la medición de la disminución del espesor de la película y se evaluó en base a los siguientes criterios.

(Criterios de evaluación)

- 5: No se observa nada anormal en la película de revestimiento.
 4: Se observan grietas finas en una parte de la película de revestimiento.
 3: Se observan grietas finas en toda la película de revestimiento.
 2: Se observan grietas llamativas en una parte de la película de revestimiento.
 1: Se observan grietas llamativas en toda la película de revestimiento.

Los nombres de los compuestos y las empresas de fabricación o venta de los ingredientes de mezcla indicados por los nombres comerciales mostrados en las siguientes tablas son los siguientes.

- (1) colofonia WW: colofonia WW fabricada en China.
 (2) colofonia del tall-oil: nombre comercial "Hartall R-X" (disponible en Harima Chemicals, Inc.)
 (3) rodanuro de cobre: disponible en Nihon Kagaku Sangyo Co., Ltd.
 (4) yeso anhidro D-1: disponible en Noritake Co., Ltd., IIICaSO_4 , polvo blanco, diámetro medio de partícula de 15 µm.
 (5) Disperon 4200-20: cera de óxido de polietileno, disponible en Kusumoto Chemicals, Ltd., pasta de xileno al 20%.
 (6) Disperon A630-20X: cera de amida alifática, disponible en Kusumoto Chemicals, Ltd., pasta de xileno al 20%.

[Tabla 1]

Tabla 1

Tipo de polímero	Ingredientes de mezcla, parte(s) en peso	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8
Disolvente	Xileno	100	100	100	100	100	100	100	100
Ingrediente añadido en gotas	Triisopropilsilil-acrilato	50	50	40	50	65	50	50	40
	Tri- <i>n</i> -butilsilil-metacrilato						5		
	Metil-metacrilato	50	45	55	45	30	45	45	55
	2-Metoxietil-acrilato		5						
	Etil-acrilato			5	5	5			
	2-Hidroxibutil-acrilato							5	
	Bis(3-mercaptopropionato) de poli(n = 4)etilenglicol								5
	22'-Azobisisobutironitrilo (etapa inicial) Total	1	1	1	1	1	1	1	1
	Total	201	201	201	201	201	201	201	201
Ingrediente adicional	2,2'-Azobisisobutironitrilo (etapa posterior)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Propiedades del producto	Residuo del calentamiento (% en peso)	51,2	50,1	49,5	50,8	50,1	50,7	50,9	50,5
	Viscosidad (mPa.s/25°C)	408	111	364	343	335	264	297	72
	PMn	6618	4449	4998	4596	5113	5223	5167	2748
	PMp	19434	15773	16229	16049	16038	19196	17963	5603
	PMp/PMn	2,9	3,5	3,2	3,5	3,1	3,7	3,5	2,0

Tabla 2

Ingrediente de mezcla (parte(s) en peso)		Ejemplos									
		* 1	* 2	* 3	* 4	5	6	7	8	9	10
Solución de copolímero	S-1	22									
	S-2		16								
	S-3			22	18	22	18				
	S-4							22	22	22	22
	S-5										
	S-6										
	S-7										
	S-8										
	S-9										
Agente de mezcla para pintura antiincrustante	AD-1	2									
	AD-2		5								
	AD-3			2	4						
	AD-4					2	4	2			
	AD-5								2		
	AD-6									2	
	AD-7										2
Colofonia WW											
Colofonia del tall-oil											

(Continuación)

Ingrediente de mezcla (parte(s) en peso)		Ejemplos									
		1	* 2	3	4	5	6	7	8	9	10
Agente antiincrustante	Óxido cuproso										
	Sal cobre de 2-piridintiol-1-óxido	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
	4,5-Dicloro-2-n-octilisotiazolin-3-ona	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	2,4,5,6-Tetracloroisofalónitrilo										
	2-Metil-4-t-butilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina										
	N-(2,4,6-triclorofenil)maleimida										
	Pridin-trifenilborano										
Blanco de titanio	Rodanuro de cobre										
		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Óxido de hierro rojo											
Yeso anhídrido D-1		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Blanco de cinc		6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Talco											
Disperon 4200-20		1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Disperon A-603-20X		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Xileno		13,5	16,5	13,5	15,5	13,5	15,5	13,5	13,5	13,5	13,5
Total		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Resultados de la evaluación	Estabilidad de almacenamiento	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Propiedad antiincrustante	4	4	4	5	5	5	5	5	5	5
	Erosionabilidad	8	9	11	15	12	16	15	16	13	15
	Aspecto de la película de revestimiento	5	5	5	4	5	5	5	5	5	5
* no según la invención											

Tabla 3

Ingrediente de mezcla (parte(s) en peso)		Ejemplo									
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Solución de copolímero	S-1									18	
	S-2										
	S-3										
	S-4										18
	S-5		22	18	22						
	S-6					22					
	S-7						22				
	S-8							22	18		
	S-9	35									
Agente de mezcla para pintura anticorrosiva	AD-1										
	AD-2										
	AD-3										
	AD-4										
	AD-5	2	2	4			2	2	4		4
	AD-6					2				4	
	AD-7				2						
Colofonia WW											
Colofonia del tall-oil											

(Continuación)

Ingrediente de mezcla (parte(s) en peso)		Ejemplo									
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Agente antiincrustante	Óxido cuproso										
	Sal cobre de 2-piridintiol-1-óxido	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
	4,5-Dicloro-2-n-octilisotiazolin-3-ona	3	3	3	3	3		3	3		
	2,4,5,6-Tetracloroisofalónitrilo						3			3	
	2-Metilto-4-t-butilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina										5
	N-(2,4,6-triclorofenil)maleimida										
	Pridin-trifenilborano										
Blanco de titanio	Rodanuro de cobre										
		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Óxido de hierro rojo											
Yeso anhídrido D-1		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Blanco de cinc		6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Talco											
Disperon 4200-20		1,5	15	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Disperon A-603-20X		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Xileno		0,5	13,5	15,5	13,5	13,5	13,5	13,5	15,5	15,5	13,5
Total		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Resultados de la evaluación	Estabilidad de almacenamiento	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Propiedad antiincrustante	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Erosionabilidad	31	20	28	19	18	17	25	30	10	18
	Aspecto de la película de revestimiento	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

Tabla 4

Ingrediente de mezcla (parte(s) en peso)		Ejemplo				Ejemplo comparativo						
		21	22	23	24	1	2	3	4	5	6	7
Solución de copolímero	S-1					26						
	S-2						26					
	S-3							26	22	22		
	S-4				22							
	S-5		22	30								
	S-6											
	S-7	18										
	S-8											
	S-9										40	35
Agente de mezcla para la pintura antiincrustante	AD-1											
	AD-2											
	AD-3											
	AD-4											
	AD-5		2	6	2							
	AD-6											
	AD-7	4										
Colofonia WW									2			2
Colofonia del tall-oil										2		

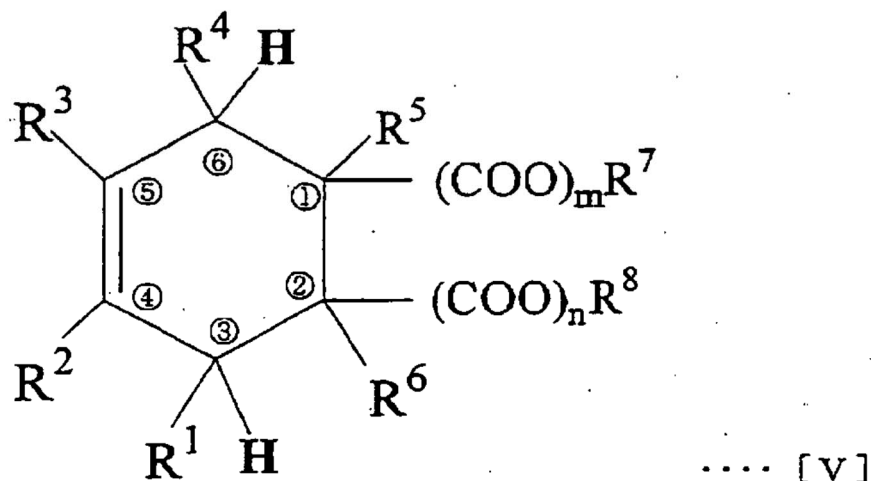
(Continuación)

Ingrediente de mezcla (parte(s) en peso)					Ejemplo				Ejemplo comparativo						
					21	22	23	24	1	2	3	4	5	6	7
Agente antiincrustante	Óxido cuproso	45	45		50	45	45	45	45	45	40	40			
	Sal cobre de 2-piridintiol-1-óxido				1	3	3	3	3	3					
	4,5-Dicloro-2- <i>n</i> -octilisotiazolin-3-ona				2						3	3			
	2,4,5,6-Tetracloroisofalónitrilo														
	2-Metiltio-4- <i>t</i> -butilamino-6-ciclopropilamino- <i>s</i> -triazina	5													
	<i>N</i> -(2,4,6-triclorofenil)maleimida		5												
	Pridin-trifenilborano			5											
	Rodanuro de cobre			15											
Blanco de titanio	2	2	2	1	2	2	2	2	2	2	2	2			
Óxido de hierro rojo			2	1											
Yeso anhídrido D-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1					
Blanco de cinc	6	6	6		6	6	6	6	6	6	6	6			
Talco			2												
Disperon 4200-20	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5			
Disperon A-603-20X	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4			
Xileno	13,5	11,5	25,5	14,5	11,5	11,5	11,5	11,5	13,5	13,5	3,5	6,5			
Total					100	100	100	100	100	100	100	100			
Resultados de la evaluación	Estabilidad de almacenamiento				5	5	5	5	5	5	5	5			
	Propiedad antiincrustante				5	5	5	5	1	1	3	2			
	Erosionabilidad				25	18	39	14	4	5	5	7			
	Aspecto de la película de revestimiento				5	5	5	5	5	5	4	3			

REIVINDICACIONES

1. Uso de un ácido cicloalquenilcarboxílico representado por la siguiente fórmula [V] o un ácido bicicloalquenilcarboxílico representado por la siguiente fórmula [VI] o una de sus sales en un agente de mezcla para una pintura antiincrustante:

[Compuesto 1]



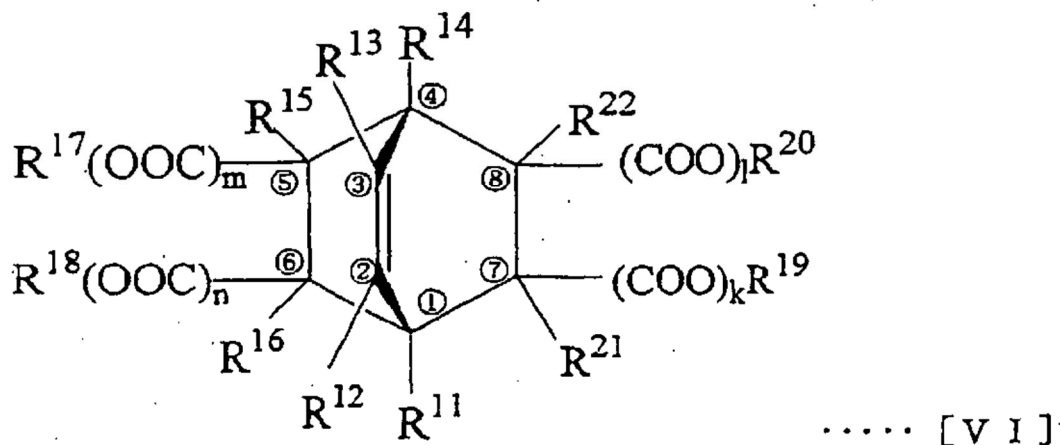
5

en la que R^1 es un átomo de hidrógeno, un grupo 3-metil-2-butenilo o un grupo 2-metil-1-propenilo, cuando R^1 es un átomo de hidrógeno, R^2 es un grupo 4-metil-3-pentenilo, y R^3 y R^4 son cada uno un átomo de hidrógeno, cuando R^1 es un grupo 3-metil-2-butenilo, R^2 es un grupo metilo, y R^3 y R^4 son cada uno un átomo de hidrógeno, cuando R^1 es un grupo 2-metil-1-propenilo, R^2 es un átomo de hidrógeno, y R^3 y R^4 son cada uno un grupo metilo, R^5 y R^6 son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, m y n son cada uno un número de 0 ó 1, con la condición de que no ocurra que m y n sean 0 a la vez, R^7 y R^8 son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo, cuando m es 0, R^7 es un átomo de hidrógeno, cuando m es 1, R^7 es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo, cuando n es 0, R^8 es un átomo de hidrógeno, y cuando n es 1, R^8 es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo, con la condición de que no ocurra que R^7 y R^8 sean grupos hidrocarburo a la vez;

10

15

[Compuesto 2]



20 en la que uno cualquiera de R^{11} y R^{16} es un grupo isopropilo,

[A] en el caso en que R^{11} sea un grupo isopropilo,

R^{12} y R^{13} son cada uno un átomo de hidrógeno,

R^{14} es un grupo metilo,

R^{15} y R^{16} son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono,

m y n son cada uno un número de 0 ó 1, con la condición de que no ocurra que m y n sean 0 a la vez,

R^{17} y R^{18} son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo,

k y l son cada uno 0,

R^{19} y R^{20} son cada uno un átomo de hidrógeno,

R^{21} y R^{22} son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono,

cuando m es 0, R^{17} es un átomo de hidrógeno,

cuando m es 1, R^{17} es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo,

cuando n es 0, R^{18} es un átomo de hidrógeno y

cuando n es 1, R^{18} es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo, con la condición de que no ocurra que R^{17}

y R^{18} sean grupos hidrocarburo a la vez; y

[B] en el caso en que R^{16} sea un grupo isopropilo,

R^{11} y R^{12} son cada uno un átomo de hidrógeno,

R^{13} es un grupo metilo,

R^{14} es un átomo de hidrógeno,

R^{15} es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono,

m y n son cada uno 0,

R^{17} y R^{18} son cada uno un átomo de hidrógeno,

k y l son cada uno un número de 0 ó 1, con la condición de que no ocurra que k y l sean 0 a la vez,

R^{19} y R^{20} son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo,

R^{21} y R^{22} son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono,

cuando k es 0, R^{19} es un átomo de hidrógeno,

cuando k es 1, R^{19} es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo,

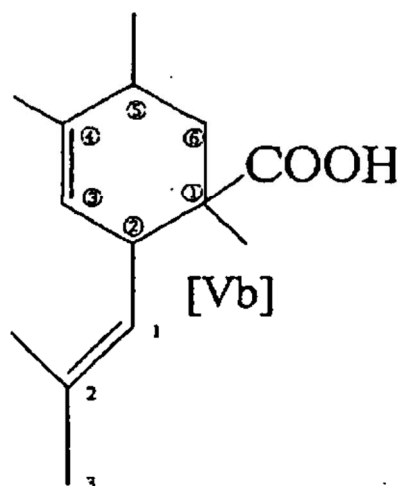
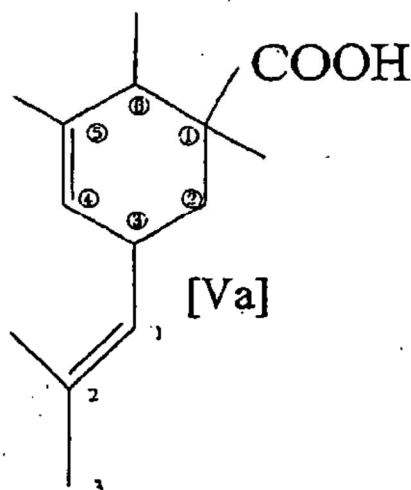
cuando l es 0, R^{20} es un átomo de hidrógeno, y

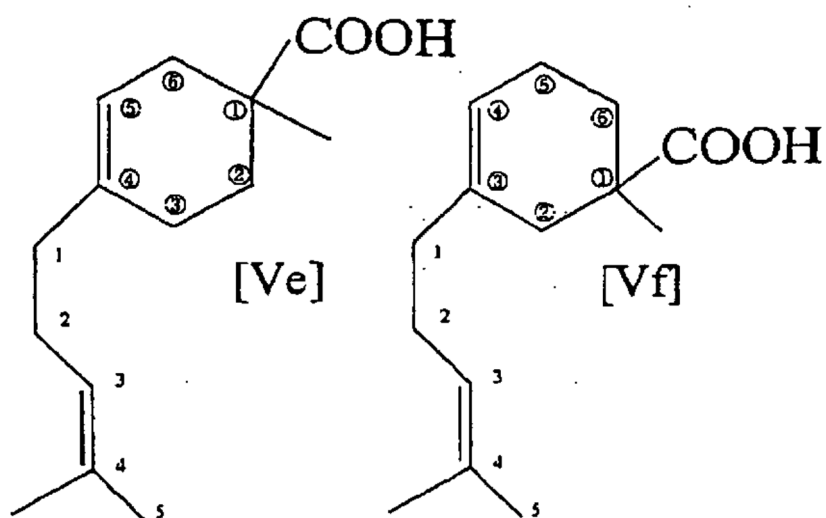
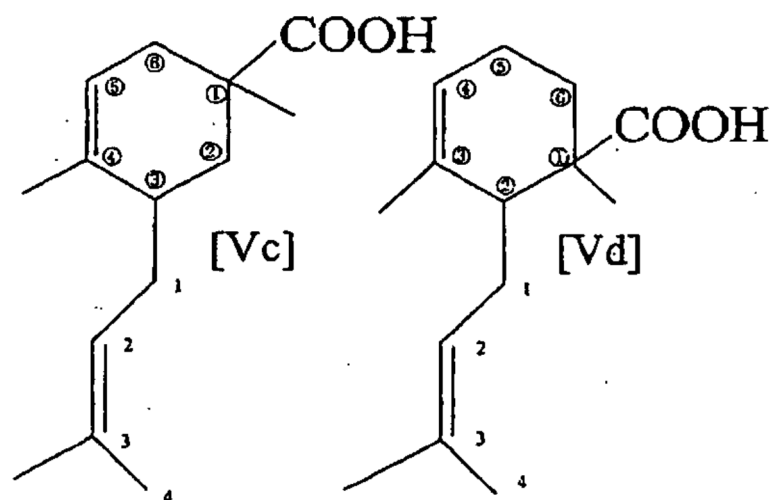
cuando l es 1, R^{20} es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo, con la condición de que no ocurra que R^{19}

y R^{20} sean grupos hidrocarburo a la vez.

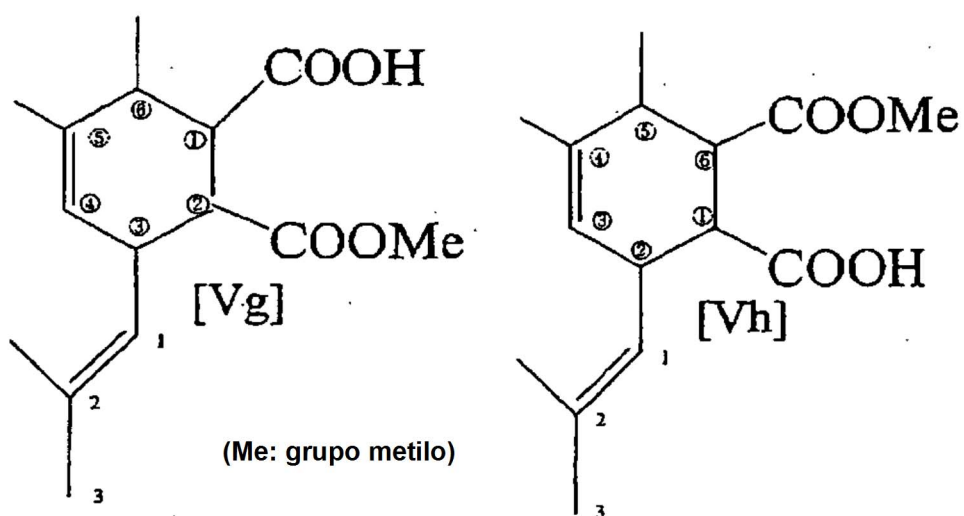
2. El uso según lo reivindicado en la reivindicación 1, en el que el ácido cicloalquenilcarboxílico representado por la fórmula [V] está representado por las siguientes fórmulas [Va], [Vb], [Vc], [Vd], [Ve], [Vf], [Vg] o [Vh], y el ácido bicicloalquenilcarboxílico representado por la fórmula [VI] está representado por las siguientes fórmulas [VIa], [VIb], [VIc] o [VI d], omitiéndose en dichas fórmulas un átomo de hidrógeno unido a un átomo de carbono;

[Compuesto 3]

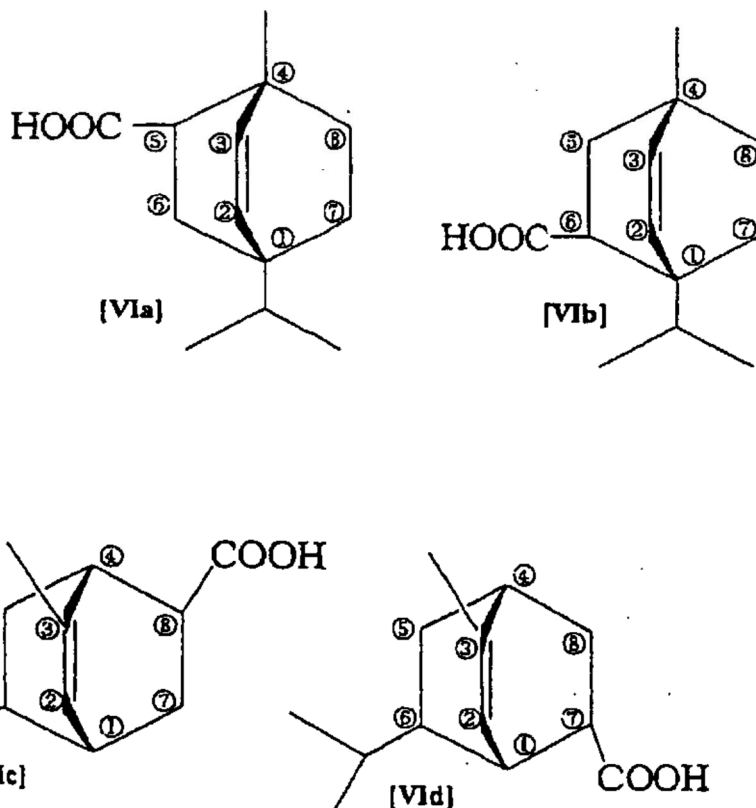




[Compuesto 4]

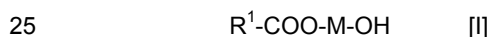


[Compuesto 5]



en la que Me es un grupo metilo.

- 5 3. Un agente de mezcla para una pintura antiincrustante que comprende una o más sustancias seleccionadas entre el ácido cicloalquenilcarboxílico, el ácido bicicloalquenilcarboxílico y una de sus sales metálicas según lo definido en la reivindicación 1 ó 2.
4. Una composición de pintura antiincrustante que comprende:
 - (A) el agente de mezcla para una pintura antiincrustante de la reivindicación 3 y
 - (B) un copolímero para una pintura antiincrustante de tipo autopulido.
- 10 5. La composición de pintura antiincrustante según lo reivindicado en la reivindicación 4 que comprende además un agente antiincrustante (C).
6. La composición de pintura antiincrustante según lo reivindicado en la reivindicación 5 que contiene como agente antiincrustante (C) cobre o compuesto de cobre (C1).
- 15 7. La composición de pintura antiincrustante según lo reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 5 y 6 que contiene como agente antiincrustante (C) un agente antiincrustante orgánico (C2), excepto cobre o el compuesto de cobre (C1).
8. La composición de pintura antiincrustante según lo reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, en la que el copolímero (B) para una pintura antiincrustante de tipo autopulido es un copolímero basado en una sal hidroximetálica de ácido carboxílico insaturado polimerizable.
- 20 9. La composición de pintura antiincrustante según lo reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, en la que el copolímero (B) para una pintura antiincrustante de tipo autopulido es un copolímero que tiene, en una molécula, una unidad constituyente derivada de un compuesto hidroximetálico de ácido carboxílico insaturado polimerizable representado por la siguiente fórmula [I]:



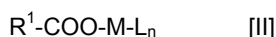
en la que R^1 es un grupo orgánico que contiene enlaces insaturados de $CH_2=C(CH_3)-$, $CH_2=CH-$, $HOOC-CH=CH-$ o $HOOC-CH=C(CH_3)-$, $-COOH$ puede formar una sal metálica o un éster y M es un átomo de metal.

10. La composición de pintura antiincrustante según lo reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9, en la que el copolímero (B) para una pintura antiincrustante de tipo autopulido es un copolímero que tiene, en una molécula, una unidad constituyente derivada de una sal hidroximetálica de ácido (met)acrílico.

5 11. La composición de pintura antiincrustante según lo reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 10, en la que el copolímero (B) para una pintura antiincrustante de tipo autopulido es un copolímero que tiene, en una molécula, una unidad constituyente derivada de una sal hidróxido de cobre o cinc de ácido (met)acrílico.

12. La composición de pintura antiincrustante según lo reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 11, en la que el copolímero (B) para una pintura antiincrustante de tipo autopulido es un copolímero basado en un compuesto metálico de ácido carboxílico insaturado polimerizable que tiene una unidad constituyente derivada de un compuesto metálico de ácido carboxílico insaturado polimerizable que no contiene grupo hidroxilo enlazado a un átomo de metal.

13. La composición de pintura antiincrustante según lo reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 12, en la que el copolímero (B) para la pintura antiincrustante de tipo autopulido es un copolímero que tiene, en una molécula, una unidad constituyente derivada de un compuesto metálico de ácido carboxílico insaturado polimerizable representado por la siguiente fórmula [II]:



en la que R^1 es un grupo orgánico que contiene enlaces insaturados de $CH_2=C(CH_3)-$, $CH_2=CH-$, $HOOC-CH=CH-$ o $HOOC-CH=C(CH_3)-$, $-COOH$ puede formar una sal metálica o un éster, M es un átomo de metal, L es un residuo de ácido orgánico $-OCOR^2$, en el que R^2 es un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo hidrocarburo aromático que puede tener un sustituyente o un grupo aralquilo, y n es un número de "valencia del metal M(-1)".

14. La composición de pintura antiincrustante según lo reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 13, en la que el copolímero (B) para una pintura antiincrustante de tipo autopulido es un copolímero que tiene una unidad constituyente derivada de un compuesto metálico de ácido (met)acrílico que no contiene grupo hidroxilo enlazado a un átomo de metal.

15. La composición de pintura antiincrustante según lo reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 14, en la que el copolímero (B) para una pintura antiincrustante de tipo autopulido es un copolímero que tiene una unidad constituyente derivada de una sal cinc o una sal cobre de ácido (met)acrílico que no contiene grupo hidroxilo enlazado a un átomo de cinc o un átomo de cobre.

16. La composición de pintura antiincrustante según lo reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 15, en la que el copolímero (B) para una pintura antiincrustante de tipo autopulido es un copolímero basado en sal metálica de ácido carboxílico insaturado polimerizable obtenido mediante la copolimerización de (a) un monómero de sal de cinc o sal cobre de ácido (met)acrílico y (b) otro monómero copolimerizable con el monómero (a) y que contiene unidades constituyentes derivadas del monómero de sal cinc o sal cobre de ácido (met)acrílico (a) en cantidades del 2 al 50% en peso y unidades constituyentes derivadas del otro monómero copolimerizable (b) en cantidades del 50 al 98% en peso, en la que la suma de las unidades constituyentes (a) y las unidades constituyentes (b) es el 100% en peso.

17. La composición de pintura antiincrustante según lo reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 16, en la que el copolímero (B) para una pintura antiincrustante de tipo autopulido es un copolímero basado en un sililéster de ácido carboxílico insaturado polimerizable.

18. La composición de pintura antiincrustante según lo reivindicado en la reivindicación 17, en la que el copolímero (B) para una pintura antiincrustante de tipo autopulido es un copolímero que tiene, en una molécula, una unidad constituyente derivada de un monómero de carboxilato insaturado de sililo y una unidad constituyente derivada de un monómero insaturado copolimerizable con el monómero de carboxilato insaturado de sililo, estando dicho monómero de carboxilato insaturado de sililo representado por la siguiente fórmula [IIIA]:



en la que R^1 es un grupo orgánico que contiene enlaces insaturados de $CH_2=C(CH_3)-$, $CH_2=CH-$, $HOOC-CH=CH-$ o $HOOC-CH=C(CH_3)-$, $-COOH$ puede formar una sal metálica o un éster, L^1 , L^2 y L^3 pueden ser iguales o diferentes, y son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo hidrocarburo aromático, un grupo aralquilo o un grupo alquilsililoxilo, y estos grupos pueden tener un sustituyente.

19. La composición de pintura antiincrustante según lo reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 18, en la que el copolímero (B) para una pintura antiincrustante de tipo autopulido es un copolímero obtenido mediante la copolimerización de silil(met)acrilato y un monómero insaturado copolimerizable con el silil(met)acrilato.

20. Una película de revestimiento antiincrustante formada con la composición de pintura antiincrustante de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 19.

21. Un buque o una estructura subacuática revestidos con una película de revestimiento antiincrustante formada a partir de la composición de pintura antiincrustante de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 19.

22. Un aparejo de pesca o una red de pesca revestidos con una película de revestimiento formada con la composición de pintura antiincrustante de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 19.

5 23. Un procedimiento antiincrustante para un buque o una estructura subacuática que comprende revestir una superficie de un buque o de una estructura subacuática con una película de revestimiento que comprende la composición de pintura antiincrustante de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 19.

10 24. Un procedimiento antiincrustante para un aparejo de pesca o una red de pesca que comprende revestir una superficie de un aparejo de pesca o de una red de pesca con una película de revestimiento que comprende la composición de pintura antiincrustante de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 19.

Fig.1

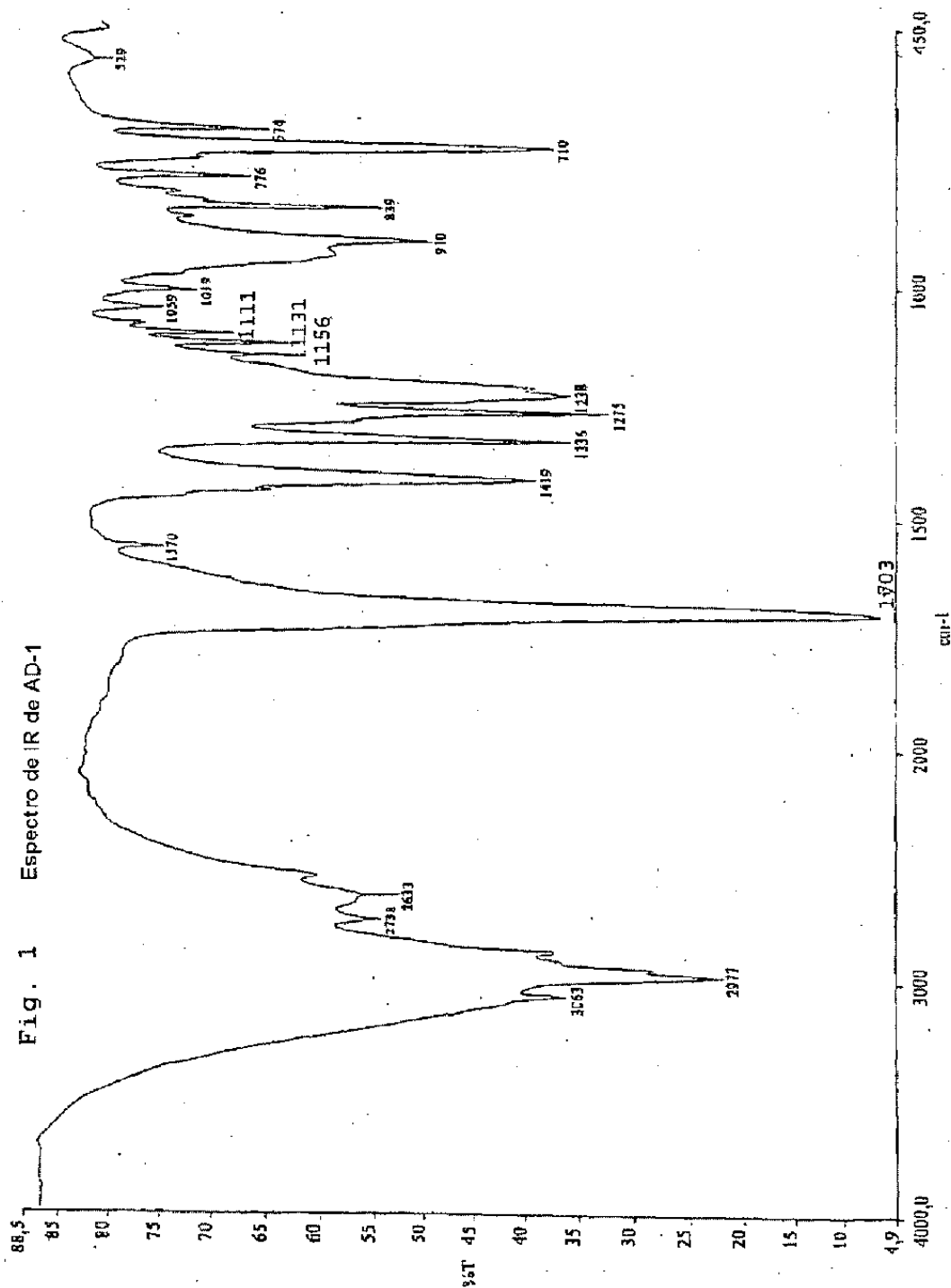


Fig.2

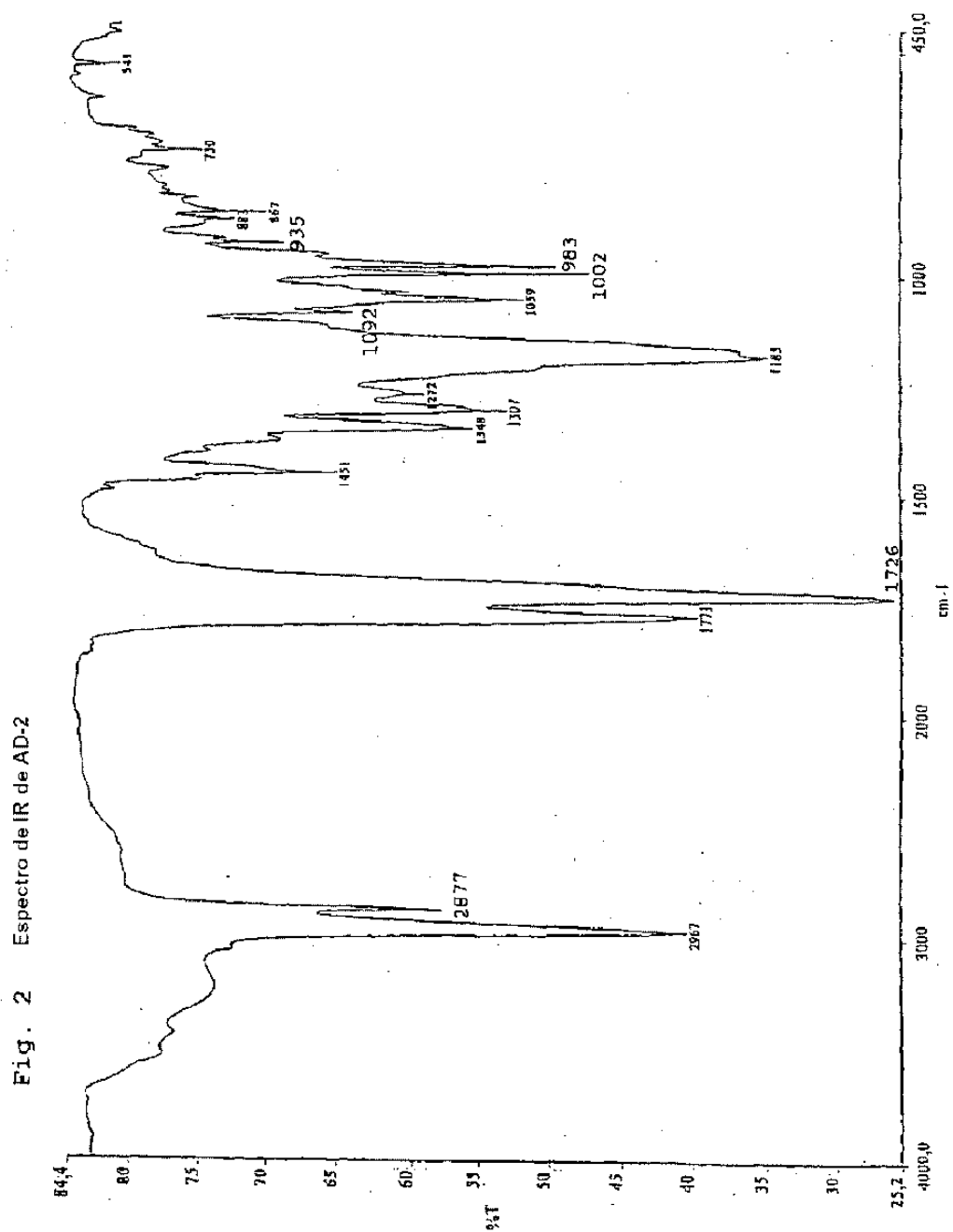


Fig. 3

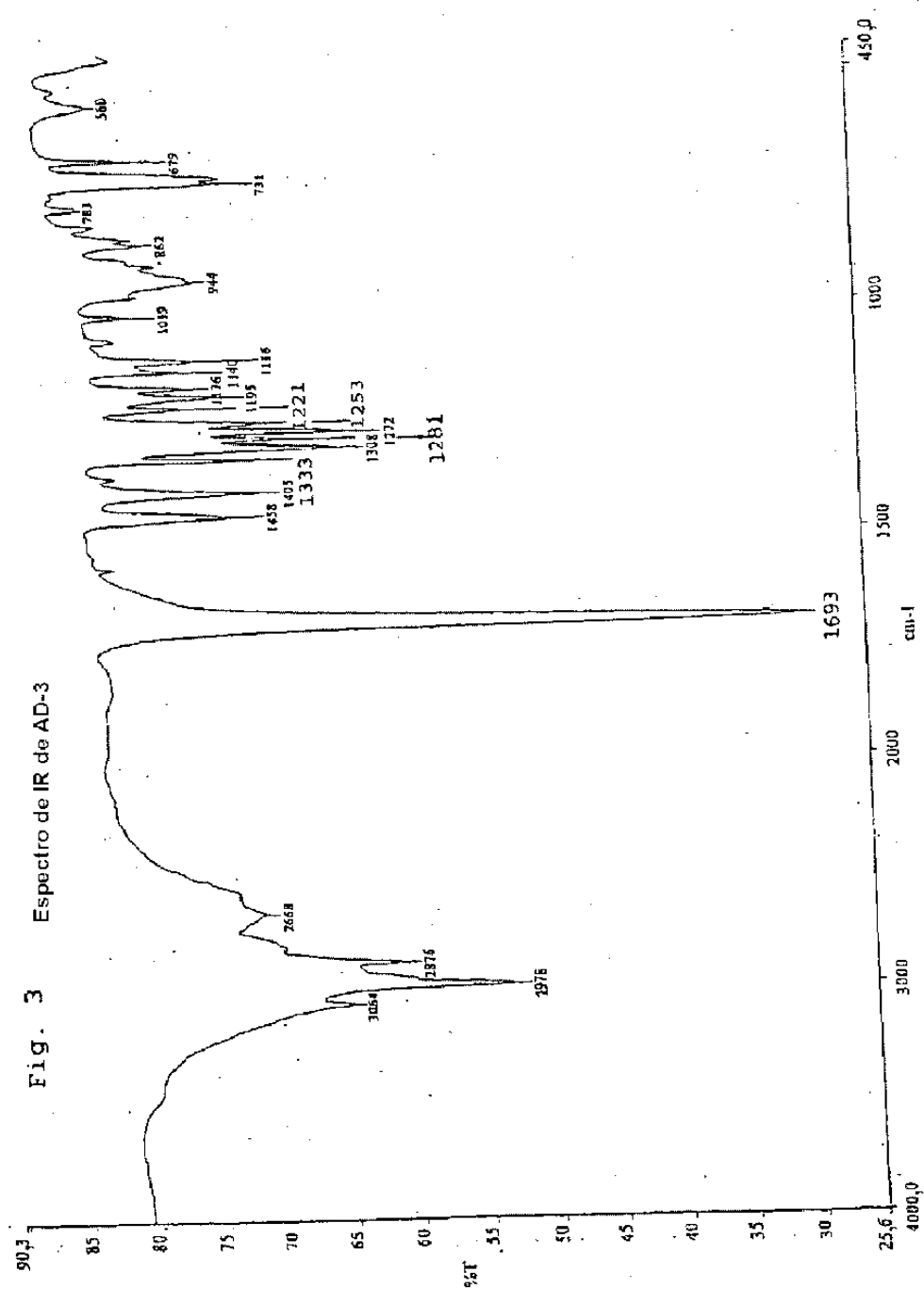


Fig. 4

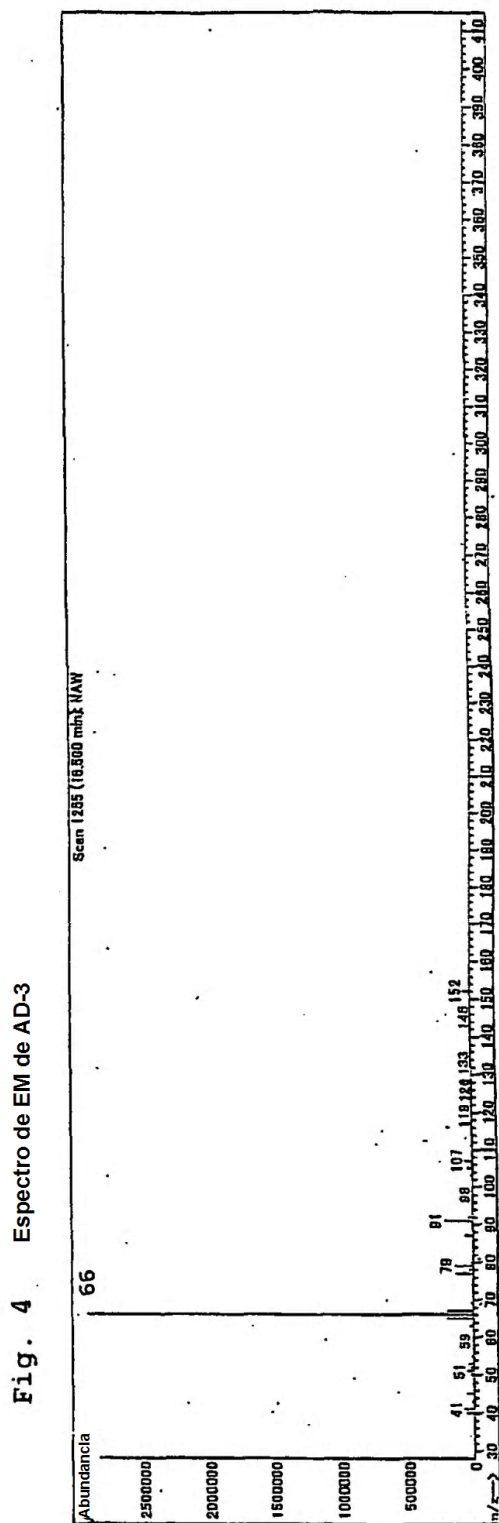


Fig. 6

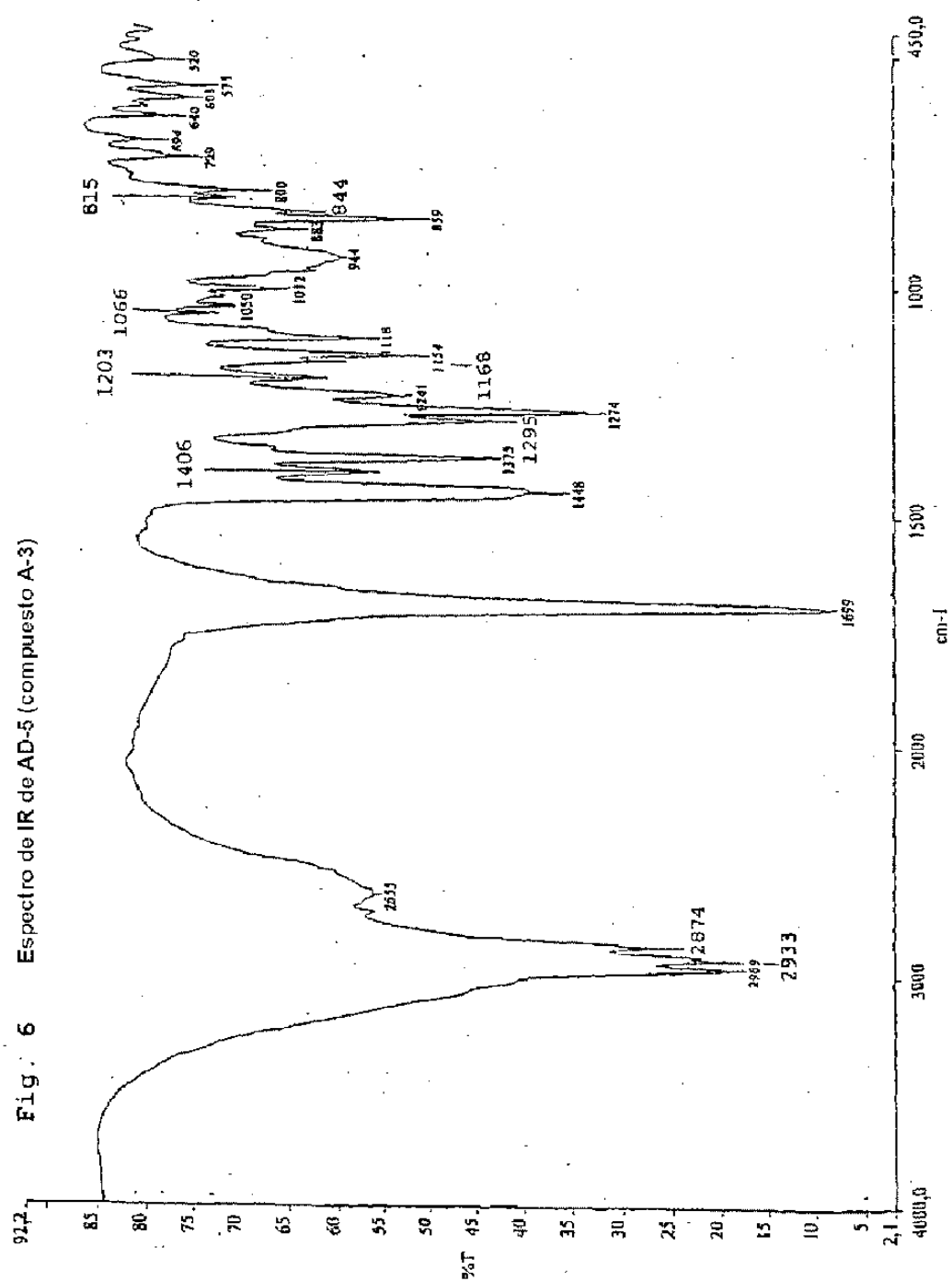


Fig. 7

Fig. 7 Espectro de EM de AD-5 (compuesto A-3)

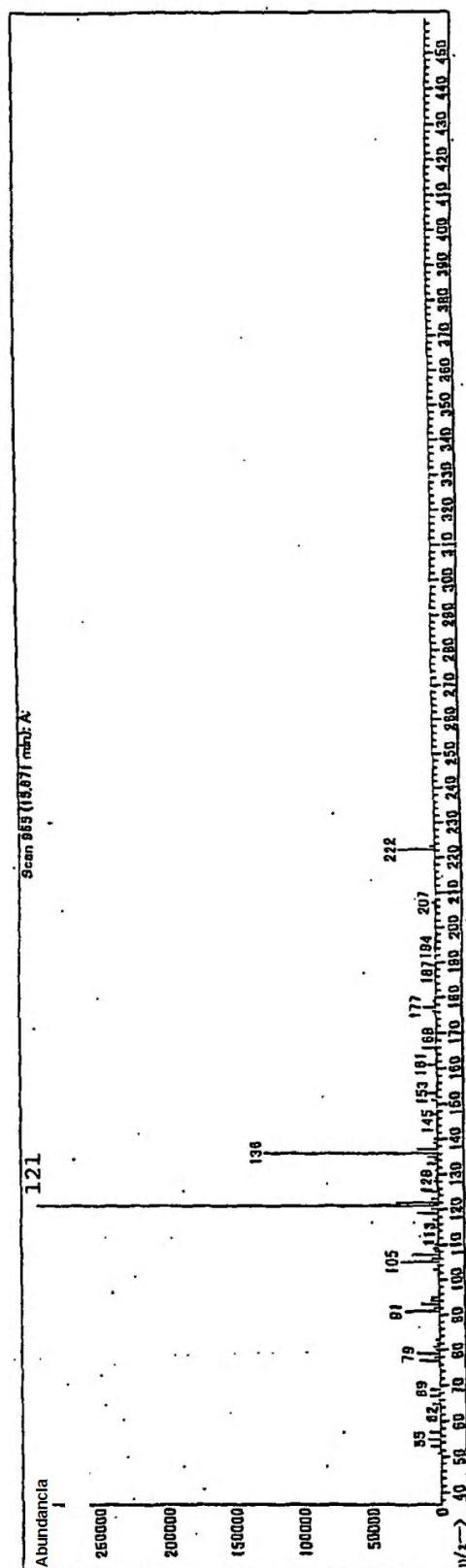


Fig. 8

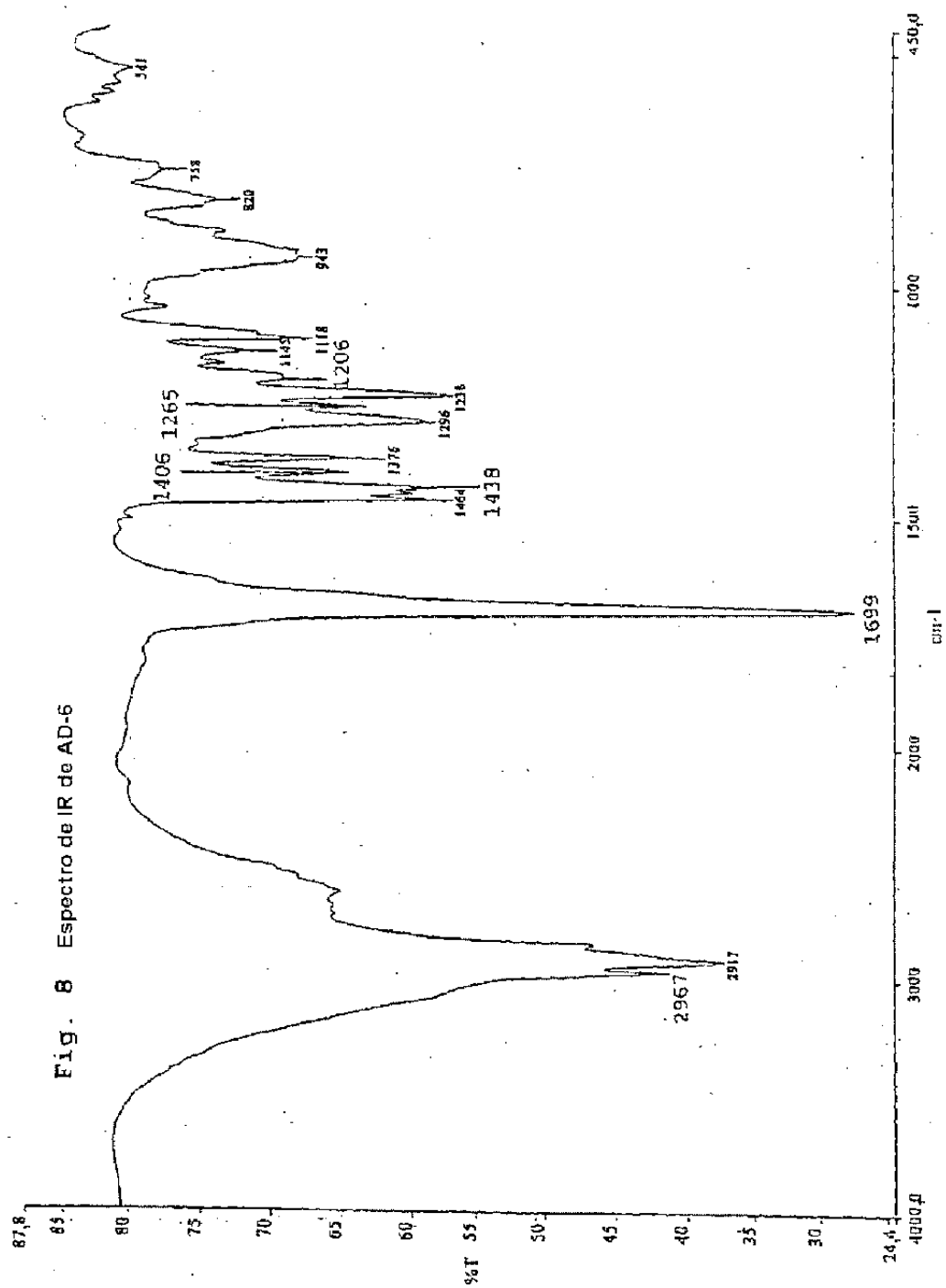


Fig. 9

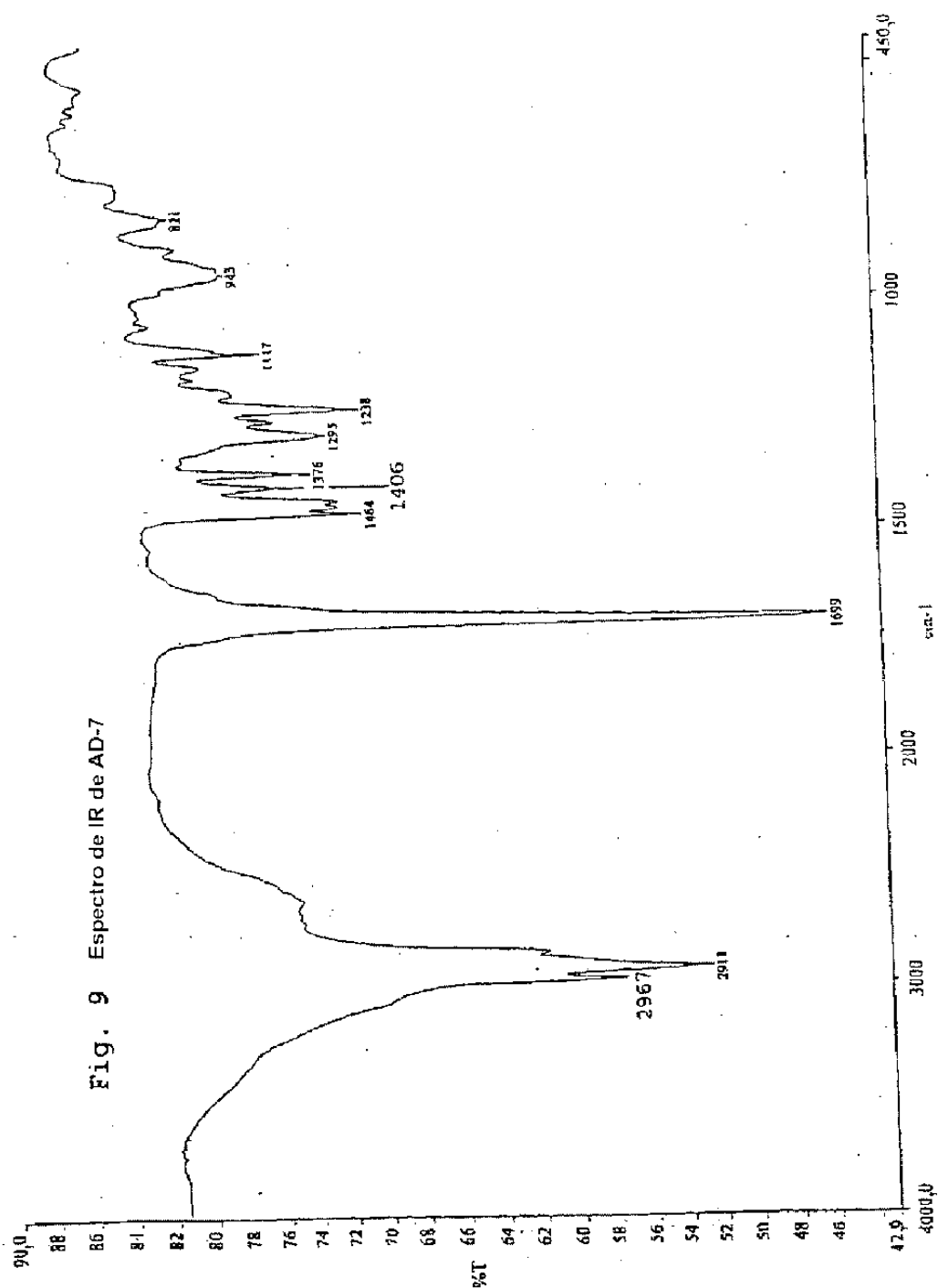


Fig.10

Fig. 10 Espectro de EM de AD-7

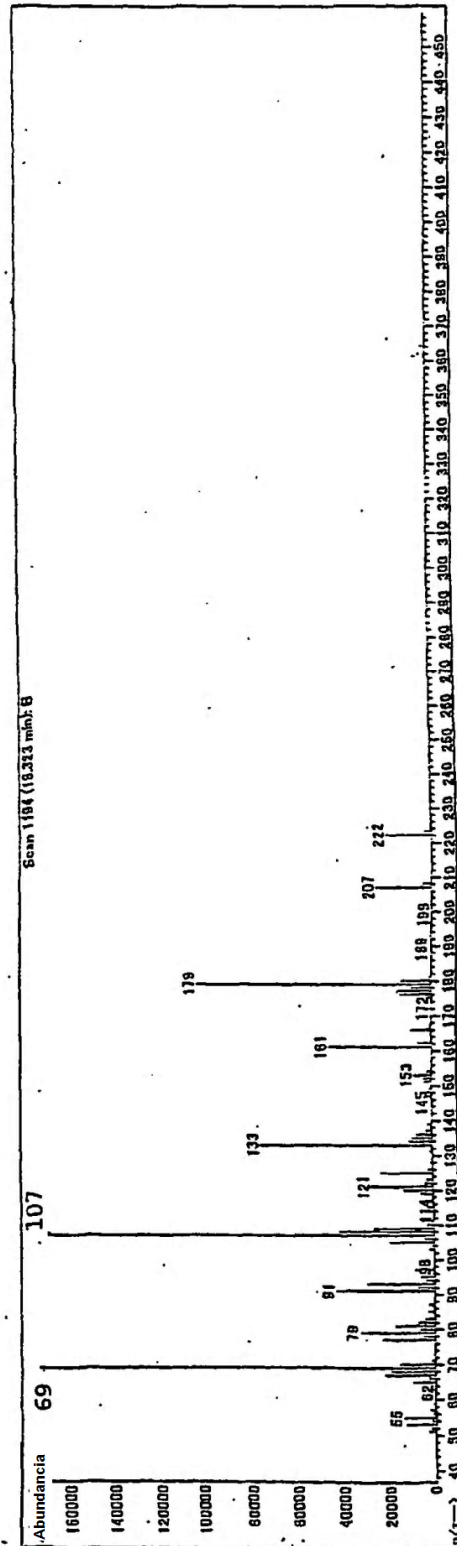


Fig. 11

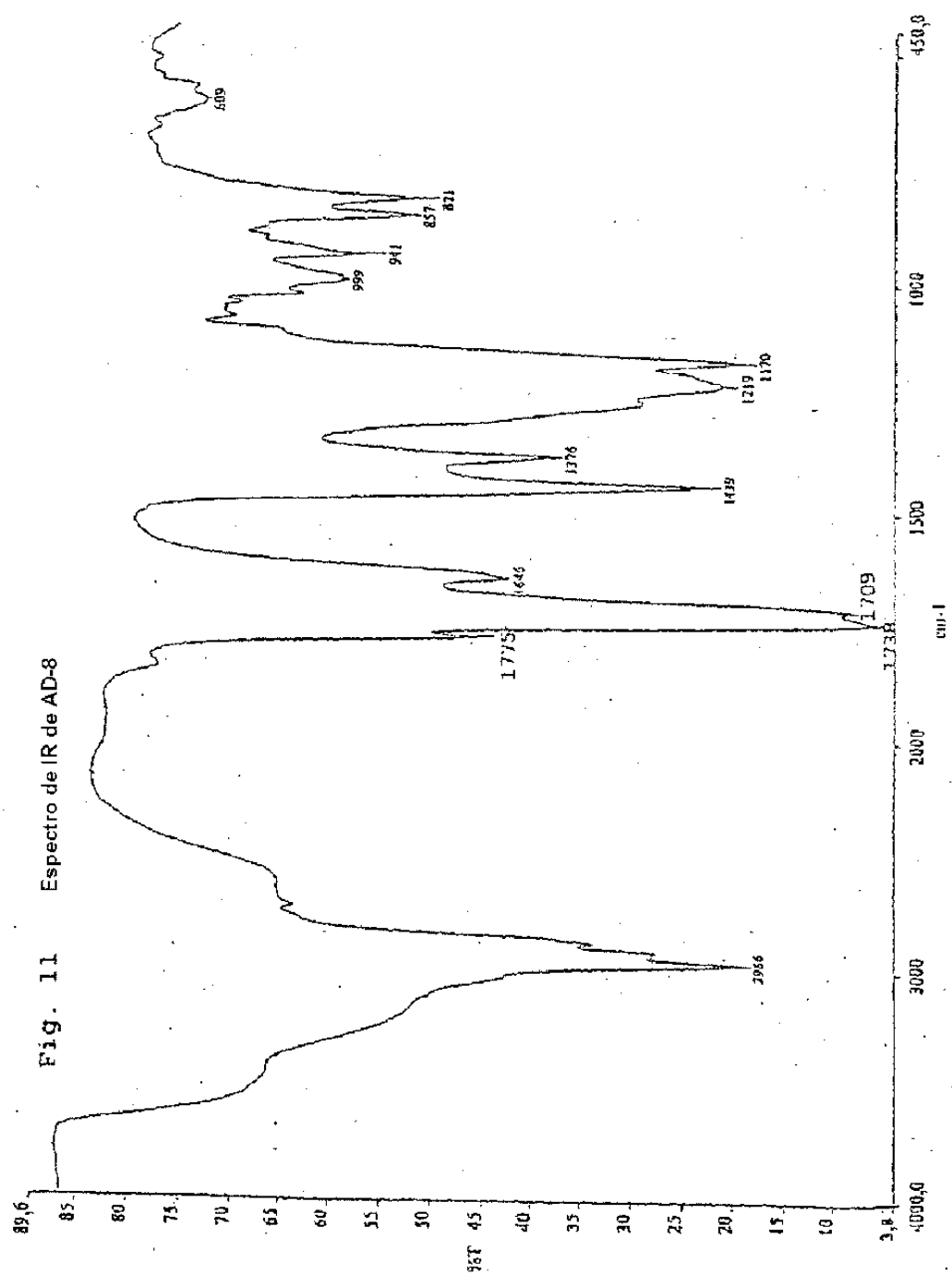


Fig. 12

Fig. 12 Espectro de EM de AD-8

