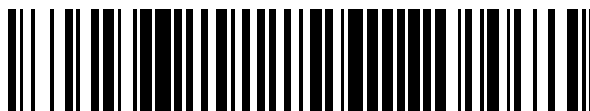


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 167**

51 Int. Cl.:

C09D 5/16 (2006.01)

C09D 133/02 (2006.01)

C09D 143/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.1998 E 08165167 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.01.2013 EP 2009069**

54 Título: **Composición de pintura antiincrustante**

30 Prioridad:

20.05.1997 JP 12985097

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

08.04.2013

73 Titular/es:

**MITSUBISHI RAYON CO. LTD. (100.0%)
6-41, Konan 1-chome Minato-ku
Tokyo 108-8506, JP**

72 Inventor/es:

**SUGIHARA, MITSUNORI;
HOTTA, KAZUHIKO y
ITO, MASAMITSU**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 400 167 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de pintura antiincrustante.

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a una composición de pintura antiincrustante. Más concretamente, se refiere a una composición de pintura antiincrustante que es capaz de inhibir la adherencia y acumulación de organismos marinos y algas sobre estructuras que estén debajo del agua, redes de pesca y fondos de barcos.

Técnica básica

- 10 Las porciones sumergidas de los barcos y estructuras marinas están provistas de un revestimiento antiincrustante que contiene colofonia o un compuesto orgánico de estaño, con el fin de evitar la corrosión o la caída de la velocidad de crucero de los barcos, debido a la adherencia de criaturas marinas tales como percebes, teredos, y algas. Se proporciona semejante revestimiento antiincrustante sobre las redes usadas en los viveros de peces o de productos marinos con el fin de evitar el efecto letal que la adherencia de organismos marinos en las redes tiene sobre los peces y crustáceos criados.

- 15 El efecto antiincrustante de estos revestimientos antiincrustantes se demuestra a medida que la colofonia y las sustancias antiincrustantes contenidas en el revestimiento se eluyen en el agua del mar. Por lo tanto, cuando el revestimiento se deja sumergido en el agua del mar durante un largo periodo de tiempo, la sustancia que se eluye disminuye gradualmente mientras que la materia que no se eluye se queda en el revestimiento, y al mismo tiempo la superficie del revestimiento se mella, lo que tiende a reducir excesivamente el efecto del revestimiento de evitar la adherencia y acumulación de organismos marinos. En el caso de pinturas del tipo autopulimentable que contiene un compuesto orgánico de estaño, la superficie del revestimiento se disuelve gradualmente para renovar constantemente la superficie, de manera que la sustancia antiincrustante se va a mantener siempre expuesta sobre la superficie del revestimiento para permitir la retención durante largo tiempo de su efecto antiincrustante. Este tipo de pinturas antiincrustantes tiene, sin embargo, una posibilidad de tener una influencia perniciosa sobre peces y crustáceos debido a la fuerte toxicidad del compuesto orgánico de estaño contenido en ellas. Por eso, en la industria se pide intensificar el desarrollo de una composición de pintura antiincrustante, de tipo autopulimentable, que sea de baja toxicidad y capaz de exhibir su efecto antiincrustante en el mar durante un periodo prolongado de tiempo. Se han hecho muchos estudios sobre pinturas de tipo autopulimentables exentas de compuesto orgánico de estaño. Por ejemplo, los documentos JP-A-62-57464 y JP-A-62-84168 describen las composiciones de pintura antiincrustantes que usan los copolímeros que tienen un grupo que contiene un metal en el extremo de la cadena lateral. También, el documento JP-A-5-171066 describe una composición de pintura antiincrustante que contiene un copolímero que comprende un monómero que contiene metal y que tiene 2 a 3 dobles enlaces, como vehículo.

- 20 Sin embargo, las pinturas antiincrustantes que usan copolímeros que contienen metal, tal como las descritas en los documentos JP-A-62-57464 y JP-A-62-84168 anteriormente mencionados, están reducidas en su acción autopulimentable con el tiempo, de manera que su efecto antiincrustante apenas puede durar un largo periodo de tiempo. Si se aumenta el contenido de metal, por peso molecular del polímero, para mejorar las características de autopulimento de estas pinturas antiincrustantes, el revestimiento formado se endurece y fragiliza, y tiende a desarrollar grietas o a exfoliarse.

- 25 Por otro lado, la pintura antiincrustante que usa un copolímero, tal como la descrita en el documento JP-A-5-171066, aunque capaz de mantener su acción autopulimentable durante un largo periodo de tiempo, tiende a tener una insuficiente tasa de consumo del revestimiento, de ahí que el efecto antiincrustante del revestimiento no sea necesariamente satisfactorio durante un largo periodo de tiempo. También, el revestimiento formado tiende a hacerse duro y frágil con el paso del tiempo, y además este tipo de pintura resulta insatisfactoria en su capacidad de poder volverla a aplicar sobre el viejo revestimiento formado a partir de una pintura basada en un compuesto orgánico de estaño, y así sucesivamente, de manera que las películas de los nuevos revestimientos tienden a agrietarse o a exfoliarse.

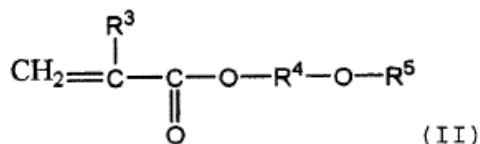
Descripción de la invención

- 30 Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de una pintura antiincrustante de tipo autopulimentable, que sea capaz de exhibir un excelente efecto antiincrustante en el agua del mar durante un prolongado periodo de tiempo y que también muestre una excelente resistencia al agrietamiento y propiedades que permitan poder volverla a aplicar sobre el viejo revestimiento formado a partir de una pintura basada en un compuesto orgánico de estaño, y así sucesivamente.

- 35 Como resultado de extensos estudios sobre este asunto, los presentes inventores hallaron que una pintura antiincrustante que contenía, como un vehículo, un copolímero que contenía un metal, que constaba de monómeros específicos polimerizables, es capaz de mantener un excelente efecto antiincrustante en el agua del mar durante un

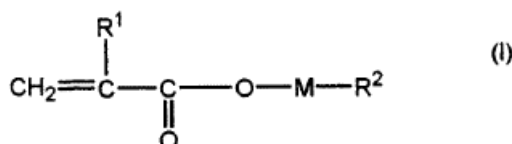
largo periodo de tiempo, y también tiene una excelente capacidad de poder volverse a aplicar sobre el viejo revestimiento formado a partir de una pintura basada en un compuesto orgánico de estaño, y así sucesivamente.

- 5 La presente invención proporciona una composición de pintura antiincrustante que contiene, como vehículo, un copolímero procedente de una mezcla de (a) un monómero polimerizables que contiene un metal y (b) un monómero polimerizable representado por la siguiente fórmula (II):



- 10 en la que R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R⁴ representa un grupo alquilo que tiene 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo o un grupo fenilo; y R⁵ representa un grupo alquilo que tiene 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo o un grupo fenilo,
 en el que el monómero polimerizable (a) que contiene un metal es un monómero polimerizable (a₂) que contiene un metal, representado por la fórmula (I):

15



20

en la que R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; M representa Mg, Zn, o Cu; y R² representa un residuo de ácido orgánico.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

25

El monómero polimerizable (a) que contiene un metal, usado como componente del copolímero que sirve como un vehículo en la presente invención, es una sustancia que puede proporcionar al revestimiento formado una característica de elevado autopulimento duradero y que muestre también un excelente efecto antiincrustante. Además puede incluir monómeros polimerizables (a₁) que contienen un metal, que tienen dos grupos insaturados.

30

Ejemplos de monómeros polimerizables (a₁) que contienen un metal, que tienen dos grupos insaturados y que se pueden usar en la presente invención, incluyen acrilato de magnesio [(CH₂=CHCOO)₂Mg], metacrilato de magnesio [(CH₂=C(CH₃)COO)₂Mg], acrilato de cinc [(CH₂=CHCOO)₂Zn], metacrilato de cinc [(CH₂=C(CH₃)COO)₂Zn], acrilato de cobre [(CH₂=CHCOO)₂Cu], metacrilato de cobre [(CH₂=C(CH₃)COO)₂Cu]. Estos monómeros polimerizables (a₁) que contienen un metal, se pueden usar o bien individualmente o como una mezcla de dos o más de ellos, según se requiera. Se prefiere especialmente el (met)acrilato de cinc. Cuando se usa el término "(met)acrilato" en la presente memoria descriptiva, significa "acrilato o metacrilato".

35

40

Los monómeros polimerizables (a₂) que contienen un metal, que se pueden usar en la presente invención, son los representados por la fórmula (I) anteriormente mencionada. En la fórmula (I), R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; M representa Mg, Zn, o Cu como metal; y R² representa un residuo de ácido orgánico. Los residuos de ácido orgánico incluyen, por ejemplo, los derivados de ácidos orgánicos monovalentes tales como el ácido monocloroacético, ácido monofluoroacético, ácido propiónico, ácido octílico, ácido versático, ácido isoesteárico, ácido palmítico, ácido cresotínico, ácido α-naftoico, ácido β-naftoico, ácido benzoico, ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético, ácido 2,4-diclorofenoxiacético, ácido quinolinocarboxílico, ácido nitrobenzoico, ácido nitronaftalenocarboxílico y ácido pulvínico. De estos residuos de ácidos orgánicos, los del tipo de ácido graso se prefieren especialmente para las pinturas antiincrustantes, y pueden proporcionar un revestimiento que puede mantenerse exento de grietas o de exfoliación durante un largo periodo de tiempo.

45

50

Ejemplos de monómeros polimerizables (a₂) que contienen un metal, representados por la anterior fórmula (I) incluyen, por ejemplo, (met)acrilato-monocloroacetato de magnesio (significando (met)acrilato, acrilato o metacrilato en la memoria descriptiva), (met)acrilato-monocloroacetato de cinc, (met)acrilato-monocloroacetato de cobre, (met)acrilato-monofluoroacetato de magnesio, (met)acrilato-monofluoroacetato de cinc, (met)acrilato-monofluoroacetato de cobre, (met)acrilato-propionato de magnesio, (met)acrilato-propionato de cinc, (met)acrilato-propionato de cobre, (met)acrilato-octilato de magnesio, (met)acrilato-octilato de cinc, (met)acrilato-octilato de cobre, (met)acrilato-versatato de magnesio, (met)acrilato-versatato de cinc, (met)acrilato-versatato de cobre, (met)acrilato-palmitato de magnesio, (met)acrilato-palmitato de cinc, (met)acrilato-palmitato de cobre, (met)acrilato-cresotinato de magnesio, (met)acrilato-cresotinato de cinc, (met)acrilato-cresotinato de cobre, (met)acrilato-α-naftoato de magnesio,

55

(met)acrilato- α -naftoato de cinc, (met)acrilato- α -naftoato de cobre, (met)acrilato- β -naftoato de magnesio, (met)acrilato- β -naftoato de cinc, (met)acrilato- β -naftoato de cobre, (met)acrilato-benzoato de magnesio, (met)acrilato-benzoato de cinc, (met)acrilato-benzoato de cobre, (met)acrilato-2,4,5-triclorofenoxiacetato de magnesio, (met)acrilato-2,4,5-triclorofenoxiacetato de cinc, (met)acrilato-2,4,5-triclorofenoxiacetato de cobre, (met)acrilato-2,4-diclorofenoxiacetato de magnesio, (met)acrilato-2,4-diclorofenoxiacetato de cinc, (met)acrilato-2,4-diclorofenoxiacetato de cobre, (met)acrilato-quinolinocarboxilato de magnesio, (met)acrilato-quinolinocarboxilato de cinc, (met)acrilato-quinolinocarboxilato de cobre, (met)acrilato-nitrobenzoato de magnesio, (met)acrilato-nitrobenzoato de cinc, (met)acrilato-nitrobenzoato de cobre, (met)acrilato-nitronaftalenocarboxilato de magnesio, (met)acrilato-nitronaftalenocarboxilato de cinc, (met)acrilato-nitronaftalenocarboxilato de cobre, (met)acrilato-pulvinato de magnesio, (met)acrilato-pulvinato de cinc, (met)acrilato-pulvinato de cobre. Estos monómeros polimerizables (a_2) que contienen un metal, se pueden usar o bien individualmente o como una mezcla de dos o más de ellos, según se requiera. Se prefieren especialmente los monómeros polimerizables que contienen cinc.

Se prefiere el uso combinado de un monómero polimerizable (a_1) que contiene un metal, que tiene dos grupos insaturados, y un monómero polimerizable (a_2) que contiene un metal, representado por la fórmula (I) como el monómero polimerizable (a) que contiene un metal, ya que el autopulimento del revestimiento formado se mantiene durante largo tiempo y exhibe una suficiente tasa de consumo del revestimiento. Se prefiere especialmente la combinación de (met)acrilato de cinc y (met)acrilato de cinc de tipo ácido graso.

La composición del monómero polimerizable (a) que contiene un metal, en el copolímero usado como vehículo en la presente invención, no es no está sometida a ninguna restricción específica pero, preferiblemente, está dentro del intervalo del 10 al 80% en peso. Una composición del 10%, en peso, de dicho monómero (a) tiende a dar una pertinente característica de autopulimento al revestimiento formado, mientras que las propiedades antiincrustantes del revestimiento tienden a mantenerse durante un largo periodo de tiempo cuando dicha composición es del 80% en peso o menos. El intervalo más preferido de dicha composición es del 20 al 50% en peso.

En el caso de que se use un monómero polimerizable (a_1) que contiene un metal, que tiene dos grupos insaturados, y un monómero polimerizable (a_2) que contiene un metal, representado por la fórmula (I), como el monómero polimerizable (a) que contiene un metal, que es un componente del copolímero que forma el vehículo, la relación (%) en moles de unidades de (a_1)/unidades de (a_2) en el copolímero, preferiblemente cae dentro del intervalo de 20/80 a 80/20. Esto es porque la relación de 80/20 o inferior, tiende a proporcionar una característica de autopulimento satisfactoria, mientras que la relación 20/80 o superior, tiende a hacer posible que el revestimiento formado mantenga su característica de autopulimento durante un largo periodo de tiempo. El intervalo más preferido de dicha relación es de 30/70 a 70/30.

El monómero polimerizable (b) usado como otro componente del copolímero vehículo, es el representado por la fórmula (II) y puede dar al revestimiento formado una excelente tasa de consumo y características de autopulimento durante largo tiempo, así como unas excelentes resistencia al agrietamiento y resistencia a la exfoliación, combinándose con el anterior componente (a). Concretamente, cuando el anterior componente (a_1) se combina con el anterior componente (b), la característica de autopulimento del revestimiento, durante un largo periodo de tiempo, se puede mejorar más si se compara con el uso del componente (a_2) solo.

Los ejemplos de los monómeros polimerizables (b) incluyen (met)acrilato de 2-metoxietilo, (met)acrilato de 2-etoxietilo, (met)acrilato de fenoxietilo, (met)acrilato de 2-(2-etilhexaoxi)etilo, acrilato de 1-metil-2-metoxietilo, acrilato de 3-metoxibutilo, acrilato de 3-metil-3-metoxibutilo, (met)acrilato de m-metoxifenilo, (met)acrilato de p-metoxifenilo, (met)acrilato de o-metoxifeniletilo, (met)acrilato de m-metoxifeniletilo, y (met)acrilato de p-metoxifeniletilo. Estos monómeros se pueden usar o bien individualmente o como una mezcla de dos o más ellos, según se requiera. De estos monómeros, se prefieren el acrilato de 2-metoxietilo y el acrilato de 3-metoxibutilo.

No se imponen restricciones específicas sobre la composición del monómero polimerizable (b) en el copolímero vehículo usado en la presente invención, pero la composición, preferiblemente, cae dentro del intervalo del 1 al 90% en peso. Cuando se establece que la composición sea del 1% en peso, o más, el revestimiento formado tiende a mejorar la flexibilidad y la resistencia al agrietamiento y a la exfoliación, mientras que una composición del 90% en peso, o menos, de dicho monómero (b) tiende a hacer que mejore el equilibrio entre la resistencia al agrietamiento y a la exfoliación del revestimiento formado y su característica de autopulimento durante largo periodo de tiempo. El intervalo más preferido de dicha composición es del 5 al 60% en peso, incluso más preferiblemente del 10 al 50% en peso.

Si es necesario, se puede usar un monómero insaturado (c), copolimerizable con dichos monómeros (a_1), (a_2) o (b), como otro componente más del copolímero usado como vehículo en la presente invención. El monómero (c) usado en la presente invención no está sometido a ninguna restricción específica en tanto en cuanto sea copolimerizable con dichos monómeros (a_1), (a_2), o (b). Como tal monómero (c), se puede usar, por ejemplo, monómeros de éster de ácido(met)acrílico, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de i-propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de i-butilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de fenilo, (met)acrilato de

isobornilo, (met)acrilato de ciclohexilo, y (met)acrilato de glicidilo; monómeros que contienen el grupo hidroxilo, tales como (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, (met)acrilato de 2-hidroxibutilo, y (met)acrilato de 4-hidroxibutilo; aductos de (met)acrilato de 2-hidroxietilo con óxido de etileno, óxido de propileno, γ -butirolactona o ϵ -caprolactona; dímeros o trímeros tales como (met)acrilato de 2-hidroxietilo y (met)acrilato de 2-hidroxipropilo; monómeros que tienen varios grupos hidroxilo, tales como (met)acrilato de glicerol; monómeros vinílicos que contienen grupos amino primarios y secundarios, tales como (met)acrilato de butilaminoetilo y (met)acrilamida; monómeros vinílicos que contienen grupos amino terciarios tales como (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo, (met)acrilato de dimetilaminopropilo, (met)acrilato de dimetilaminobutilo, (met)acrilato de dibutilaminoetilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, y (met)acrilato de dimetilaminopropilo; monómeros básicos heterocíclicos tales como vinilpirrolidona, vinilpiridiana, y vinilcarbazol; y monómeros vinílicos como estireno, viniltolueno, α -metilestireno, (met)acrilonitrilo, acetato de vinilo y propionato de vinilo. Estos monómeros se puede usar individualmente o como una mezcla de dos o más de ellos.

La composición del monómero insaturado (c) en el copolímero, como un copolímero vehículo usado en la presente invención, no está específicamente definida, pero está preferiblemente en el intervalo del 0 al 89% en peso, por la razón de que definiendo que la composición sea del 89% en peso, o inferior, el revestimiento formado está provisto de propiedades hidrolizantes favorables, y tiende a hacer que mejore el equilibrio entre las características de autopulimento durante largo periodo de tiempo y la resistencia al agrietamiento y a la exfoliación. El intervalo de dicha composición más preferido es del 7 al 75% en peso, incluso más preferiblemente del 10 al 60% en peso.

El procedimiento de preparación del copolímero usado como vehículo en la presente invención no está especificado; puede, por ejemplo, producirse a partir de un procedimiento que comprenda mezclar dichos monómeros y hacer reaccionar esta mezcla en presencia de un iniciador de la polimerización por radicales, de 60 a 180°C, durante 5 a 14 horas. Como método de polimerización, se puede emplear una polimerización en solución en la que la reacción se lleva a cabo en un disolvente orgánico, así como otros métodos tales como polimerización en emulsión y polimerización en suspensión, pero resulta ventajoso, en términos de productividad y del comportamiento del producto, el empleo de una polimerización en solución usando un disolvente orgánico ordinario tal como tolueno, xileno, metil-isobutil-cetona, acetato de n-butilo, o similares.

El copolímero que sirve como vehículo en la composición de pintura antiincrustante de la presente invención se usa, preferiblemente, en una relación habitualmente del 20 al 15% en peso (sólidos) como componente de resina en la composición. Esto se basa en el hecho de que la presencia del componente de resina en un contenido apropiado conduce a la mejora de las propiedades del revestimiento tales como la resistencia al agrietamiento y, además hace más fácil que contenga una cantidad suficiente del agente tóxico antiincrustante en la composición de pintura antiincrustante, lo que permite mantener una función antiincrustante elevada.

La composición de pintura antiincrustante de la presente invención comprende dicho copolímero como vehículo, de manera que el revestimiento formado puede mantener su función antiincrustante. La función antiincrustante se puede potenciar más conteniendo un agente tóxico antiincrustante.

El agente tóxico antiincrustante usado en la composición de pintura antiincrustante de la presente invención se puede seleccionar apropiadamente según los requisitos de comportamiento del producto. Se puede usar, por ejemplo, un agente tóxico antiincrustante de cobre, tal como óxido cuproso, tiocianato de cobre y polvo de cobre; compuestos de otros metales tales como plomo, cinc, níquel, etc; derivados de amina, tal como difenilamina; compuestos de nitrilo; compuestos de benzotiazol; compuestos de maleimida; compuestos de piridina; y similares. Estas sustancias se pueden usar o bien individualmente o como una mezcla de dos o más de ellas.

En la composición de pintura antiincrustante de la presente invención, también es posible mezclar un compuesto de silicio, tal como el dimetilpolixiloxano o el aceite de silicón, o un compuesto que contenga flúor, tal como fluoruro de carbono, con el fin de impartir poder lubricante a la superficie del revestimiento para evitar la adherencia de organismos. Además, es posible mezclar, cuando sea necesario, un pigmento de carga, un pigmento de color, un plastificante, diversos tipos de aditivos para pinturas, otras resinas, etc., en la composición de la presente invención.

Para formar un revestimiento usando la composición de pintura antiincrustante de la presente invención, dicha composición se aplica o bien directamente o después de aplicar una capa de imprimación con una pintura de imprimación, una imprimación epoxídica o de caucho clorado, o un inter-revestimiento, sobre la superficie de una base tal como un barco, una red de pesca, o una estructura que esté debajo del agua, tal como instalaciones portuarias, barreras contra vertidos de petróleo, puentes, infraestructuras submarinas, etc. por medios tales como revestimiento con brocha, revestimiento por rociado, revestimiento con rodillo, revestimiento por deposición, etc. La cantidad de revestimiento de la composición es tal que proporcionará un espesor de revestimiento de 50 a 400 μm de película seca. El secado del revestimiento se lleva a cabo habitualmente a temperatura ambiente, pero se puede realizar bajo calentamiento.

La presente invención se ilustra más mediante los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, pero la presente invención no está restringida, en modo alguno, por estos ejemplos. En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, todas las "partes" están en peso, a no ser que se indique otra cosa.

5 Ejemplos 1–13 y Ejemplos Comparativos 1–4

Se suministraron treinta partes de propilenglicol-metil-éter (PGM) y 40 partes de xileno a un matraz de cuatro bocas, provisto de un condensador, un termómetro, un embudo de goteo y un agitador, y se calentó a 100°C con agitación. Luego, desde el embudo de goteo, se añadió, gota a gota a velocidad constante, una mezcla de los monómeros y del iniciador de la polimerización mostrado en la Tabla 1, durante un periodo de 3 horas. Después de concluir la adición gota a gota, se añadió además, gota a gota, una parte de peroctoacto de t-butilo y 10 partes de xileno, durante un periodo de 2 horas, seguido de agitación durante 2 horas y la sucesiva adición de 20 partes de xileno para obtener las soluciones A1–A13 y B1–B4 del copolímero vehículo que tienen los valores de las propiedades mostrados en la Tabla 1. A1, A2, A3, A10 y A11 son Ejemplos Comparativos.

Usando las soluciones de copolímeros A1–A13 así obtenidas, se prepararon las composiciones de pintura antiincrustante (Ejemplos 1–13) según las formulaciones mostradas en la Tabla 2. Los Ejemplos 1, 2, 3, 10 y 11 son comparativos. También, usando las soluciones de copolímero B1–B4, se prepararon las composiciones de pintura antiincrustante de los Ejemplos Comparativos 1–4, según las formulaciones mostradas en la Tabla 2. Además, usando la solución C1 de copolímero de metacrilato de metilo/metacrilato de tributil-estaño (contenido en sólidos: 50%; contenido de estaño en sólidos: 20%; disolvente: xileno), se preparó una composición de pintura antiincrustante del Ejemplo de Referencia 1, según la formulación mostrada en la Tabla 2.

Las anteriores composiciones de pintura antiincrustante fueron sometidas luego a un ensayo de consumo del revestimiento, a un ensayo de antiincrustación y a un ensayo de agrietamiento y exfoliación, de las siguientes formas.

(1) Ensayo de consumo del revestimiento

Se aplicó cada una de las composiciones de pintura antiincrustante sobre una placa dura de cloruro de vinilo, de 50 x 50 x 2 mm de espesor para dar un espesor de revestimiento seco de 240 µm, y la placa revestida se sujetó bien a un tambor giratorio sumergido. Se hizo girar el tambor a una velocidad periférica de 7,72 m/s (15 nudos), y se midió el espesor del revestimiento consumido sobre la placa bien sujeta al tambor, cada tres meses. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

(2) Ensayo de antiincrustación

Se aplicó cada una de las composiciones de pintura antiincrustante sobre una placa de acero limpiada con chorro de arena y revestida con antioxidante para dar un espesor de revestimiento seco de 240 µm con el fin de hacer una placa de ensayo. La placa de ensayo se mantuvo inmóvil sumergida en agua de mar en la bahía de Hiroshima, Prefectura de Hiroshima, durante 36 meses, y se examinó el área (%) de la placa incrustada con materia extraña cada seis meses. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

(3) Ensayo de agrietamiento y exfoliación

Se aplicó cada una de las composiciones de pintura antiincrustante de los Ejemplos 1–13, y de los Ejemplos Comparativos 1–4 sobre las siguientes bases (1), (2) y (3) para dar un espesor de revestimiento seco de 240 µm para hacer las placas de ensayo (A), (B) y (C). La placa de ensayo (C) se ha revestido con la misma pintura antiincrustante que la usada al hacer la base (3).

Base (1): Una placa de acero limpiada con chorro de arena y revestida con antioxidante

Base (2): Se formó un revestimiento, de 240 µm de espesor, de la composición de pintura antiincrustante del Ejemplo de Referencia 1 sobre la base (1), y ésta se sumergió en agua de mar esterilizada y filtrada, durante tres meses, y luego se secó a temperatura ambiente durante una semana.

Base (3): Se formó un revestimiento, de 240 µm de espesor, de cada una de las composiciones de pintura antiincrustante de los Ejemplos 1–13 y de los Ejemplos Comparativos 1–4 sobre la base (1), y ésta se sumergió en agua de mar esterilizada y filtrada, durante tres meses, y luego se secó a temperatura ambiente durante una semana.

Se sumergieron las placas de ensayo (A), (B) y (C) en agua de mar esterilizada y filtrada, durante 12 meses. Se sacaron del agua de mar cada 6 meses y se secaron a temperatura ambiente (20°C) durante una semana, y se observó el estado de agrietamiento y de exfoliación del revestimiento. El estado se indicó mediante ☉ cuando el revestimiento estaba exento de grietas y de exfoliaciones; O cuando el revestimiento estaba parcialmente agrietado;

Δ cuando el revestimiento estaba parcialmente exfoliado; y X cuando el revestimiento estaba totalmente agrietado y exfoliado. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

5 En el caso de las composiciones de pintura antiincrustante de los Ejemplos 1–4, aunque algunos de ellos mostraban características de autopulimento durante un prolongado periodo de tiempo, estas composiciones tenían una tendencia a deteriorarse en su capacidad de poder volverlas a aplicar sobre el viejo revestimiento, un revestimiento que contiene un compuesto orgánico de estaño, etc. También, los revestimientos formados con estas composiciones se agrietaron y se exfoliaron. Por el contrario, las composiciones de pintura antiincrustante de la presente invención (Ejemplos 4–9, 12, y 13) que usan los copolímeros A4–9, 12, y 13, mostraron la característica de autopulimento
10 durante largo periodo de tiempo y una excelente función antiincrustante, y tenía buena capacidad de poder volverlas a aplicar, sobre el viejo revestimiento, un revestimiento que contiene un compuesto orgánico de estaño, etc., y sus revestimientos tenían una elevada resistencia al agrietamiento y a la exfoliación.

15 **Aplicabilidad industrial**

15 El revestimiento formado a partir de la composición de pintura antiincrustante de la presente invención exhibe un excelente efecto antiincrustante ya que se disuelve en el agua del mar de una forma constante a la velocidad pertinente y es capaz de mantener su característica de autopulimento durante un largo periodo de tiempo, y tiene también una excelente capacidad de poder volverla a aplicar sobre el viejo revestimiento formado a partir de una
20 pintura basada en un compuesto orgánico de estaño, y así sucesivamente. Por eso, el producto de la presente invención es muy beneficioso en la industria como revestimiento antiincrustante para evitar la adherencia de organismos marinos y algas a estructuras sumergidas, redes de pesca y fondos de barcos.

Tabla 1

	A1*	A2*	A3*	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10*	A11*	A12	A13	B1	B2	B3	B4
Monómeros polimerizables que contienen un metal (a ₁) (partes)	12	16		8	12	16			6				8				
			16				12	16	6	35			8	35			
											40				40		
Monómeros polimerizables que contienen un metal (b) (partes)	18	24		12	18	24			9								
							28		9			35				35	
													12				
Monómeros polimerizables (a ₁) (partes)			24					24					12				
				25	35			10	10	10	10	10	13				40
						40		40		30	40	30					
							25										
		20	10	10	30	10			13				13	5	10	5	40
Monómeros insaturados (c) (partes)	50	50	50	25	35	10	35	10	47	25	10	25	34	60	50	60	20
	5	4	6	7	3	4	3	7	5	4	4	6	5	3	3	1,5	0,7
Valor de la propiedad	-Z1	-Z	-Z3	+Z	+V	-Z1	+W	+Z1	+X	-Y	+Z2	+Z	-Y	+S	+W	+R	+L
	50,2	49,9	49,4	50,9	50,1	50,6	50,3	51,1	49,7	50,4	50,9	50,5	49,7	50,3	49,3	50,2	49,8

*Ejemplo Comparativo

Tabla 2

		Ejemplo													Ejemplo comparativo				Ejemplo de referencia						
		1*	2*	3*	4	5	6	7	8	9	10*	11*	12	13	1	2	3	4							
Copolímero	A1	40																							
	A2		40																						
	A3			40																					
	A4				40																				
	A5					40																			
	A6						40																		
	A7							40																	
	A8								40																
	A9									40															
	A10										40														
	A11											40													
	A12												40												
	A13													40											
	B1														40										
B2															40										
B3																40									
B4																	40								
C1																		40							
Óxido cuproso	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
Óxido de cinc	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
Polvo de sílice	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
Disperon 4200	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
Xileno	8	8	10	8	5	8	5	10	8	8	10	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	

(Nota) Disperon 4200 (fabricado por Kusumoto Kasel K.K., agente anti-desprendimiento)

Tabla 3

	Ejemplo													Ejemplo comparativo			
	1*	2*	3*	4	5	6	7	8	9	10*	11*	12	13	1	2	3	4
Esesor del revestimiento consumido (µm)	16	28	8	16	32	35	28	15	18	19	13	30	52	3	4	17	4
	30	53	14	29	56	63	51	25	34	33	23	55	95	5	6	18	4
	48	79	21	43	82	90	75	35	51	47	32	79	137	8	9	18	4
	64	106	25	56	108	115	100	44	68	60	40	104	181	10	12	18	4
	81	130	32	71	137	144	127	55	85	76	52	130	222	14	16	18	4
	96	152	37	84	161	170	141	64	100	90	61	154	-	17	19	18	4
	110	174	42	97	186	196	165	74	115	102	71	180	-	19	21	18	4
	123	197	46	110	210	221	188	82	131	124	80	203	-	21	24	18	4
Promedio mensual de esesor del revestimiento consumido (µm)	5,1	8,2	1,9	4,6	8,6	9,2	7,8	3,4	5,5	5,2	3,3	8,5	14,8	0,9	1,0	0,8	0,1

*Ejemplo Comparativo
 (Nota) En el Ejemplo 13, el revestimiento aplicado de aproximadamente 240 µm, se consumió completamente al cabo de 18 meses.

Tabla 4

	Ejemplo													Ejemplo comparativo				
	1*	2*	3*	4	5	6	7	8	9	10*	11*	12	13	1	2	3	4	
6 meses	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	70
12 meses	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	70	100
18 meses	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	100
24 meses	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0	0	100	100
30 meses	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	30	30	100	100	
36 meses	0	0	10	0	10	0	0	0	0	0	0	0	0	70	50	100	100	

*Ejemplo Comparativo

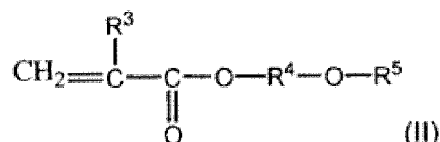
Tabla 5

		Ejemplo													Ejemplo comparativo					
		1*	2*	3*	4	5	6	7	8	9	10*	11*	12	13	1	2	3	4		
Resistencia al agrietamiento y a la exfoliación	6 meses	A	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	
	12 meses	B	○	○	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○	○	○	○	○	
		C	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
		A	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○	○	○	○
		B	⊙	○	△	△	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○	X	X	X	X	○
		C	○	○	○	○	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙

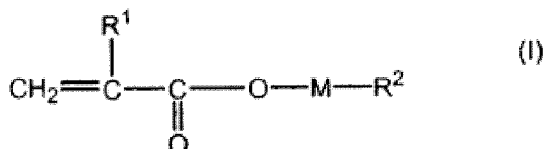
*Ejemplo Comparativo

REIVINDICACIONES

1. Una composición de pintura antiincrustante que comprende, como un vehículo, un copolímero hecho a partir de una mezcla de monómeros que comprende (a) un monómero polimerizable que contiene un metal y (b) un monómero polimerizable representado por la siguiente fórmula (II):



- en la que R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R⁴ representa un grupo alquilo que tiene 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo o un grupo fenilo; y R⁵ representa un grupo alquilo que tiene 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo o un grupo fenilo, en el que el monómero polimerizable (a) que contiene un metal es un monómero polimerizable (a₂) que contiene un metal, representado por la fórmula (I):



- en la que R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; M representa Mg, Zn, o Cu; y R² representa un residuo de ácido orgánico.

2. Una composición de pintura antiincrustante según la reivindicación 1, en la que el monómero polimerizable (a) que contiene un metal, es una mezcla de un monómero polimerizable (a₁) que contiene un metal y que tiene dos grupos insaturados, y un monómero polimerizable (a₂), que contiene un metal, representado por la fórmula (I).

3. Una composición según la reivindicación 1 ó 2, en la que el copolímero se forma además a partir de 0–89% en peso de un monómero insaturado (c), polimerizable con dicho monómero (a₁), (a₂) o (b).

4. Una composición según la reivindicación 3, en la que el monómero insaturado (c) se selecciona de monómeros de éster de ácido(met)acrílico; monómeros que contienen el grupo hidroxilo; aductos de (met)acrilato de 2-hidroxietilo con óxido de etileno, óxido de propileno, γ -butirolactona o ϵ -caprolactona; dímeros o trímeros; monómeros que tienen varios grupos hidroxilo; monómeros vinílicos que contienen grupos amino primarios y secundarios; monómeros vinílicos que contienen grupos amino terciarios; monómeros básicos heterocíclicos y monómeros vinílicos.

5. Una composición según la reivindicación 4, en la que los monómeros de éster de ácido (met)acrílico son (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de i-propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de i-butilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de fenilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de ciclohexilo, y (met)acrilato de glicidilo.

6. Una composición según la reivindicación 4, en la que los monómeros que contienen el grupo hidroxilo son (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, (met)acrilato de 2-hidroxibutilo, y (met)acrilato de 4-hidroxibutilo.

7. Una composición según la reivindicación 4, en la que los dímeros o trímeros son (met)acrilato de 2-hidroxietilo y (met)acrilato de 2-hidroxipropilo.

8. Una composición según la reivindicación 4, en la que los monómeros que tienen varios grupos hidroxilo son (met)acrilato de glicerol.

9. Una composición según la reivindicación 4, en la que los monómeros vinílicos que contienen grupos amino primarios y secundarios son (met)acrilato de butilaminoetilo y (met)acrilamida.

- 5 10. Una composición según la reivindicación 4, en la que los monómeros vinílicos que contienen grupos amino terciario son (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo, (met)acrilato de dimetilaminopropilo, (met)acrilato de dimetilaminobutilo, (met)acrilato de dibutilaminoetilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, y (met)acrilato de dimetilaminopropilo.
11. Una composición según la reivindicación 4, en la que los monómeros heterocíclicos básicos son vinilpirrolidona, vinilpiridina, y vinilcarbazol.
- 10 12. Una composición según la reivindicación 4, en la que los monómeros vinílicos son estireno, viniltolueno, α -metilestireno, (met)acrilonitrilo, acetato de vinilo y propionato de vinilo.
13. El uso de un agente antiincrustante en una pintura de un copolímero definido en cualquier reivindicación precedente.
- 15 14. Un procedimiento de pintura en el que una composición de pintura según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, se aplica sobre un sustrato seleccionado de estructuras marinas, fondos de barcos y redes de pesca.
- 20 15. Un procedimiento según la reivindicación 14, en el que al sustrato se le ha provisto previamente de un revestimiento antiincrustante, por ejemplo una pintura basada en un compuesto orgánico de estaño.