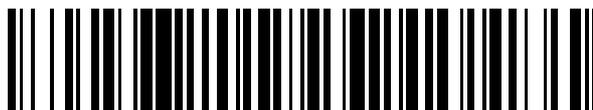


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 527 453**

51 Int. Cl.:

**C09D 163/00** (2006.01)

**B05D 1/36** (2006.01)

**B05D 7/24** (2006.01)

**C09D 5/08** (2006.01)

**C09D 5/16** (2006.01)

**C09D 7/12** (2006.01)

**C09D 145/00** (2006.01)

**C09D 157/02** (2006.01)

**C09D 161/00** (2006.01)

**C09D 183/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2005 E 05814387 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.10.2014 EP 1829943**

54 Título: **Composición de recubrimiento anticorrosiva de epoxi, película de recubrimiento anticorrosiva, película de material compuesto antiincrustante de organopolisiloxano y embarcación y estructura submarina cubierta con dicha película de recubrimiento de material compuesto**

30 Prioridad:

**14.12.2004 JP 2004361748**

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

**23.01.2015**

73 Titular/es:

**CHUGOKU MARINE PAINTS, LTD. (100.0%)  
1-7, MEIJISHINKAI  
OHTAKE-SHI, HIROSHIMA 739-0652, JP**

72 Inventor/es:

**AMIDAIJI, KATSUYOSHI y  
YAMAMOTO, TOSHIHARU**

74 Agente/Representante:

**FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás**

**ES 2 527 453 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 recubrimiento anticorrosiva de epoxi, película de recubrimiento anticorrosiva, película de material compuesto antiincrustante de organopolisiloxano y embarcación y estructura submarina cubierta con dicha película de recubrimiento de material compuesto

5 CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a una película de recubrimiento de material compuesto antiincrustante de organopolisiloxano que comprende una película de recubrimiento anticorrosivo de epoxi (I) y una película de recubrimiento antiincrustante de organopolisiloxano (II) que están laminadas en orden sobre una superficie de una base, y una embarcación o una estructura submarina recubierto con la película de recubrimiento de material compuesto.

10 TÉCNICA ANTERIOR

Si los organismos marinos se adhieren y crecen sobre las regiones en contacto con el agua de equipo acuático industrial, equipo de tomas de agua de centrales de energía atómica o similares, estructuras marinas, embarcaciones, etc., se producen diversos daños. Particularmente en canales de toma de agua de refrigeración de centrales, el crecimiento de organismos marinos aumenta la resistencia al flujo del agua marina corriente para la refrigeración y, como resultado, se reduce la función de un intercambiador de calor, y se ejerce una mala influencia sobre la eficiencia de generación de potencia. Entonces, se forma una película de recubrimiento antiincrustante sobre una superficie de una base para prevenir la adhesión de organismos marinos. Como película de recubrimiento antiincrustante tal se ha empleado una película de recubrimiento de material compuesto antiincrustante constituida de una película de primera capa de epoxi y una película de recubrimiento de acabado de silicona. Esta película de recubrimiento de material compuesto, sin embargo, tiene mala adhesión entre la película de recubrimiento de acabado y la película de primera capa y tiene un problema de durabilidad de la región en contacto con el agua. Por tanto, se proporciona una película de recubrimiento intermedia (capa de ligante) entre la película de primera capa y la película de recubrimiento de acabado para mejorar la adhesión (por ejemplo, documentos de patente 1 y 2).

En este procedimiento, sin embargo, tarda mucho tiempo hasta que se forma la película de recubrimiento antiincrustante debido a que se forma la película de recubrimiento intermedia. Además, todavía reside un problema de propiedad de anticorrosión, aunque se ha mejora la adhesión entre la película de primera capa y la película de recubrimiento de acabado.

Como medio para resolver un problema tal, se ha desvelado una película de recubrimiento antiincrustante de material compuesto en la que se forman una película de primera capa de una resina de éster vinílico o una resina de poliéster insaturado y una película de recubrimiento antiincrustante de resina de silicona en orden sobre una superficie de una base (por ejemplo, documento de patente 3) o una película de recubrimiento de material compuesto en la que se forman una película de primera capa compuesta de una composición de primera capa que contiene un polímero de bloques constituido de unidades de organosiloxano y unidades de óxido de alquileo y que tiene grupos polares en ambos extremos de una molécula y una película de recubrimiento de acabado compuesta de una composición de recubrimiento de acabado de caucho de silicona en orden sobre una superficie de una base (por ejemplo, documento de patente 4).

Según una película de recubrimiento de material compuesto tal, el procedimiento de producción puede acortarse debido a que no se forme una película de recubrimiento intermedia, y puede mejorarse la adhesión entre la película de primera capa y la película de recubrimiento de acabado. Sin embargo, todavía queda hueco para la mejora en la propiedad de anticorrosión.

Por otra parte, una composición de recubrimiento anticorrosiva que comprende (a) una resina epoxi, (b) un agente de curado, (c) una resina de cumarona y (d) una resina de terpenofenol que contiene grupos hidroxilo y una película de recubrimiento formada a partir de la composición se han desvelado en el documento de patente 5. En este documento 5, sin embargo, ni hay descripción ni sugerencia de la adhesión de esta película de recubrimiento a otras películas de recubrimiento, particularmente a una película de recubrimiento antiincrustante de organopolisiloxano.

45 Documento de patente 1: Patente japonesa nº 1046338

Documento de patente 2: Patente japonesa nº 1276889

Documento de patente 3: Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público 296175/1998

Documento de patente 4: Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público 327914/2001

Documento de patente 5: Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público 279167/2001

50

DIVULGACIÓN DE LA INVENCION

PROBLEMA A RESOLVER POR LA INVENCION

5 Es un objetivo de la presente invención proporcionar una película de recubrimiento de material compuesto antiincrustante de organopolisiloxano que comprende una película de recubrimiento anticorrosivo de epoxi (I) y una película de recubrimiento antiincrustante de organopolisiloxano (II) que están laminadas en orden sobre una superficie de una base, y una embarcación o una estructura submarina recubierto con la película de recubrimiento.

MEDIOS PARA RESOLVER EL PROBLEMA

10 La composición de recubrimiento anticorrosiva de epoxi es una composición de recubrimiento anticorrosiva usada para formar una película de recubrimiento anticorrosivo de epoxi en una película de recubrimiento de material compuesto antiincrustante que comprende una película de recubrimiento anticorrosivo de epoxi (I) y una película de recubrimiento antiincrustante de organopolisiloxano (II) que están laminadas en orden sobre una superficie de una base, comprendiendo dicha composición de recubrimiento anticorrosiva de epoxi:

(A) una resina epoxi,

(B) un agente de curado para resinas epoxi, y

15 (C) un modificador que es o bien (i) un modificador que comprende una resina de petróleo que contiene grupos hidroxilo (c1) o una resina de terpenofenol que contiene grupos hidroxilo (c2), o bien (ii) un modificador que comprende una resina de petróleo que contiene grupos hidroxilo (c1) o una resina de terpenofenol que contiene grupos hidroxilo (c2) y una resina de cumarona (c3).

20 Es preferible que el modificador (C) sea el modificador (ii) que comprende una resina de petróleo que contiene grupos hidroxilo (c1) o una resina de terpenofenol que contiene grupos hidroxilo (c2) y una resina de cumarona (c3) y contenga la resina de cumarona (c3) en una cantidad de 1 a 99 partes en peso en las 100 partes en peso totales de la resina (c1) o la resina (c2) y la resina (c3).

También es preferible que el modificador (C) esté contenido en una cantidad de 5 a 200 partes en peso basado en 100 partes en peso del componente sólido de resina curada.

25 La resina de petróleo que contiene grupos hidroxilo (c1) o la resina de terpenofenol que contiene grupos hidroxilo (c2) tienen preferentemente 1 a 3 grupos hidroxilo en una molécula.

El punto de reblandecimiento de la resina de petróleo que contiene grupos hidroxilo (c1) o la resina de terpenofenol que contiene grupos hidroxilo (c2) está preferentemente en el intervalo de 40 a 160 °C.

El punto de reblandecimiento de la resina de cumarona (c3) está preferentemente en el intervalo de 90 a 120 °C.

30 La composición de recubrimiento anticorrosiva de epoxi comprende preferentemente además al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en talco, sílice y óxido de titanio, y también comprende preferentemente además un agente anti-escurrimiento.

La película de recubrimiento anticorrosiva se forma a partir de la composición de recubrimiento anticorrosiva de epoxi anteriormente descrita.

35 La película de recubrimiento de material compuesto antiincrustante de organopolisiloxano de la presente invención es una película de recubrimiento de material compuesto antiincrustante de organopolisiloxano que comprende la película de recubrimiento anticorrosiva (I) anteriormente mencionada y una película de recubrimiento antiincrustante de organopolisiloxano (II) que están laminadas en orden sobre una superficie de una base, en la que la película de recubrimiento antiincrustante de organopolisiloxano (II) es una película de recubrimiento antiincrustante formada a partir  
40 de una composición de organopolisiloxano de curado por humedad que comprende organopolisiloxano que tiene grupos funcionales de condensación en ambos extremos de una molécula.

45 La película de recubrimiento antiincrustante de organopolisiloxano (II) es preferentemente una película de recubrimiento formada a partir de una composición de organopolisiloxano de curado por humedad que comprende organopolisiloxano que tiene grupos funcionales de condensación en ambos extremos de una molécula y parafina líquida o un aceite de silicona.

La película de recubrimiento antiincrustante de organopolisiloxano (II) es preferentemente una película de recubrimiento formada a partir de una composición de organopolisiloxano de curado por humedad que contiene la parafina líquida o el aceite de silicona en una cantidad de 1 a 150 partes en peso basadas en 100 partes en peso del organopolisiloxano que tiene grupos funcionales de condensación en ambos extremos de una molécula.

La embarcación o la estructura submarina con una película de recubrimiento de material compuesto de la presente invención está recubierto con la película de recubrimiento de material compuesto antiincrustante de organopolisiloxano anteriormente mencionada.

#### EFEECTO DE LA INVENCION

- 5 Según la composición de recubrimiento anticorrosiva de epoxi, puede formarse una película de recubrimiento anticorrosiva que tiene excelente adhesión a una película de recubrimiento antiincrustante de organopolisiloxano y que presenta excelente propiedad de anticorrosión para una base. Por el uso de la composición de recubrimiento anticorrosiva de epoxi, el término de trabajo puede hacerse más corto que antes y puede disminuirse el coste de la pintura, debido a que es innecesaria una película de recubrimiento intermedia (capa de ligante).

#### 10 MEJOR MODO PARA LLEVAR A CABO LA INVENCION

- La composición de recubrimiento anticorrosiva de epoxi es una composición de recubrimiento anticorrosiva para una película de recubrimiento antiincrustante de organopolisiloxano y se usa para formar una película de recubrimiento anticorrosivo de epoxi en una película de recubrimiento de material compuesto antiincrustante que comprende una película de recubrimiento anticorrosivo de epoxi y una película de recubrimiento antiincrustante de organopolisiloxano que están laminadas en orden sobre una superficie de una base.

La composición de recubrimiento anticorrosiva de epoxi comprende:

(A) una resina epoxi,

(B) un agente de curado para resinas epoxi, y

- 20 (C) un modificador que es o bien (i) un modificador que comprende una resina de petróleo que contiene grupos hidroxilo (c1) como una resina de terpenofenol que contiene grupos hidroxilo (c2), o bien (ii) un modificador que comprende una resina de petróleo que contiene grupos hidroxilo (c1) o una resina de terpenofenol que contiene grupos hidroxilo (c2) y una resina de cumarona (c3).

Los componentes se describen a continuación.

#### Resina epoxi (A)

- 25 La resina epoxi (A) es una resina que tiene dos o más grupos epoxi en una molécula, y se desea que el equivalente de epoxi esté en el intervalo de 160 a 700, preferentemente 180 a 500. Ejemplos de tales resinas epoxi incluyen resinas epoxi de éter de glicidilo, resinas epoxi de éster de glicidilo, resinas epoxi de amina de glicidilo, resinas epoxi de novolaca de fenol, resinas epoxi de cresol, resinas epoxi modificadas con ácido dímero, resinas epoxi alifáticas y resinas epoxi alicíclicas. De estas, se usan preferentemente las resinas epoxi de bisfenol, particularmente resinas epoxi tipo bisfenol A, que son resinas epoxi de éter de glicidilo. Cuando se usa la resina epoxi de bisfenol, puede formarse una película de recubrimiento que tiene excelente adhesión a una película de recubrimiento antiincrustante de organopolisiloxano.

Ejemplos de las resinas epoxi de tipo bisfenol A incluyen éteres de diglicidilo tipo bisfenol A, tales como éter de diglicidilo de bisfenol A, éter de diglicidilo de poli(óxido de propileno) de bisfenol A, éter de diglicidilo de óxido de etileno de bisfenol A, éter de diglicidilo de bisfenol A hidrogenado y éter de diglicidilo de óxido de propileno de bisfenol A hidrogenado.

- 35 Ejemplos de resinas epoxi de bisfenol típicas incluyen resinas que son líquidas a temperatura habitual, tal como "Epiccoat 828" (nombre comercial, disponible de Shell Co., Ltd., equivalente de epoxi: 180 a 190), "Epotohto YDF-170" (nombre comercial, disponible de Tohto Kasei Co., Ltd, equivalente de epoxi: 160 a 180) y "Flep 60" (nombre comercial, disponible de Toray Tiokol Co., Ltd., equivalente de epoxi: aproximadamente 280); resinas que son semisólidas a temperatura habitual, tales como "Epiccoat 834" (nombre comercial, disponible de Shell Co., Ltd., equivalente de epoxi: 230 a 270) y "Epotohto YD-134" (nombre comercial, disponible de Tohto Kasei Co., Ltd., equivalente de epoxi: 230 a 270); y resinas que son sólidas a temperatura habitual, tal como "Epiccoat 1001" (nombre comercial, disponible de Shell Co., Ltd., equivalente de epoxi: 450 a 500). Estas resinas epoxi pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más tipos.

#### Agente de curado (B) para resinas epoxi

- 45 Preferentemente se usa el agente de curado (B) para resinas epoxi para curar la resina epoxi anterior, y un agente de curado de amina que puede reaccionar con la resina epoxi anterior para curar la resina. Ejemplos de tales agentes de curado de amina incluyen agentes de curado hasta ahora conocidos para resinas epoxi, tales como agentes de curado de poliamina modificados, agentes de curado de poliamida y agentes de curado de poliamida modificados.

Ejemplos de los agentes de curado de poliamina modificados incluyen productos de modificación de poliaminas tales

como poliaminas alifáticas, poliaminas alicíclicas, poliaminas aromáticas, específicamente metaxilenodiamina, isoforondiamina, dietilentriamina, triilentetramina y diaminodifenilmetano. Más específicamente, pueden mencionarse, por ejemplo, poliaminas alifáticas, alicíclicas o aromáticas en las que las poliaminas se han modificado por la adición de epóxido, adición de Michael, adición de Mannich, adición de tiourea, adición de acrilonitrilo y encapuchado de cetonas.

5 Estas poliaminas modificadas, poliamidas y productos de modificación de poliamidas tienen deseablemente un valor de amina de normalmente 50 a 1000, preferentemente 80 a 500. Cuando el valor de amina del agente de curado está en este intervalo, tiende a mejorarse un equilibrio entre la propiedad de secado y la adhesión. Estos agentes de curado son normalmente de líquidos a sólidos. Los agentes de curado de poliamida son, por ejemplo, poliamidas obtenidas mediante la reacción de ácido dímero con aminas. Ejemplos de las aminas incluyen las poliaminas alifáticas, poliaminas alicíclicas  
10 y poliaminas aromáticas anteriormente dichas. Más específicamente, pueden mencionarse, por ejemplo, "Lackamide N-153" (nombre comercial, disponible de Dainippon Ink & Chemicals Inc., valor de amina: 80 a 120), "Lackamide TD-966" (nombre comercial, disponible de Dainippon Ink & Chemicals Inc., valor de amina: 150 a 190) y "Sanamide 315" (nombre comercial, disponible de Sanwa Chemical Industry Co., Ltd., valor de amina: 280 a 340).

15 Los agentes de curado de poliamida modificados incluyen productos de modificación de las poliamidas, y específicamente, pueden mencionarse, por ejemplo, "PA-23" (nombre comercial, disponible de Ohtake Chemical Co., Ltd., valor de amina: 80 a 150) que es un aducto de epoxi obtenido por la reacción de adición de poliamida con un compuesto de epoxi, y "Adeca Hardener EH-350" (nombre comercial, disponible de Asahi Electro-Chemical Co., Ltd., valor de amina: 320 a 380) que es un producto de modificación de Mannich de poliamida modificada.

20 De las poliamidas anteriores y productos de modificación de los mismos, se usa preferentemente un aducto de un compuesto de epoxi. Las poliaminas modificadas anteriormente mencionadas, poliamidas y productos de modificación de poliamidas pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más tipos.

#### Modificador (C)

25 Como modificador (C), la resina de petróleo que contiene grupos hidroxilo (c1) o la resina de terpenofenol que contiene grupos hidroxilo (c2) (el modificador (i)) pueden usarse individualmente, o puede usarse una combinación de la resina (c1) o la resina (c2) y la resina de cumarona (c3).

#### Resina de petróleo que contiene grupos hidroxilo (c1)

30 La resina de petróleo que contiene grupos hidroxilo (c1) es un polímero que usa, como material de partida principal, una fracción que es un subproducto en el refinado del petróleo y que contiene un grupo hidroxilo. En la presente invención, la resina (c1) es deseablemente una resina de petróleo que contiene grupos hidroxilo que es sólida a temperatura habitual y tiene un punto de reblandecimiento de 40 a 160 °C, preferentemente 50 a 150 °C. Si el punto de reblandecimiento de la resina de petróleo que contiene grupos hidroxilo es inferior a 40 °C, se reducen la resistencia al agua y la resistencia al agua marina de la película de recubrimiento, y la resina de petróleo que contiene grupos hidroxilo algunas veces sangra fuera sobre la superficie de la película para producir un resto de adhesividad. Por otra parte, si el punto de reblandecimiento supera 160 °C, la viscosidad de la pintura se vuelve alta reduciendo la aptitud para ser trabajada o  
35 reduciendo las propiedades de la película, de manera que una temperatura de reblandecimiento tal no es deseable.

40 La resina de petróleo que contiene grupos hidroxilo (c1) tiene deseablemente 1 a 3 grupos hidroxilo, preferentemente 1 a 2 grupos hidroxilo, en una molécula. En caso de una resina de petróleo que contiene grupos hidroxilo que tiene menos de 1 grupo hidroxilo en una molécula, se reduce la compatibilidad de la resina epoxi (A) con el agente de curado (B) para resinas epoxi y, por tanto, se ejerce una mala influencia sobre las propiedades de la película. Si el número de grupos hidroxilo en una molécula supera 3, se reducen la resistencia al agua y la resistencia al agua marina de la película de recubrimiento, de manera que tal número no es deseable.

45 Ejemplos de la resina de petróleo que contiene grupos hidroxilos (c1) incluyen resinas de petróleo aromáticas obtenidas polimerizando fracciones C<sub>9</sub> de aceites pesados producidas como subproductos en el craqueo de naftas de petróleo, tales como derivados de estireno, indeno y viniltolueno, resinas de petróleo alifáticas obtenidas polimerizando fracciones C<sub>5</sub>, tales como 1,3-pentadieno e isopreno, resinas de petróleo de copolimerización obtenidas copolimerizando las fracciones C<sub>9</sub> y las fracciones C<sub>5</sub>, resinas de petróleo alifáticas obtenidas por polimerización parcialmente cíclica de dienos conjugados de fracciones C<sub>5</sub>, tales como ciclopentadieno y 1,3-pentadieno, resinas obtenidas hidrogenando las resinas de petróleo aromáticas, y resinas de petróleo alicíclicas obtenidas polimerizando dicitropentadieno. En estas resinas de petróleo se introduce un grupo hidroxilo. De estos, las resinas de petróleo aromáticas que contienen grupos hidroxilo son  
50 particularmente preferibles desde los puntos de vista de la resistencia al agua y la resistencia al agua marina.

La resina de petróleo que contiene grupos hidroxilos (c1) anterior puede usarse individualmente o en combinación de dos o más tipos.

#### Resina de terpenofenol que contiene grupos hidroxilo (c2)

La resina de terpenofenol que contiene grupos hidroxilo (c2) es un copolímero de un monómero de terpeno y un compuesto de fenol y se representa por la fórmula  $(C_{10}H_{16})_n(C_6H_6O)_m$  (m es un número entero de 2 o mayor, y n es un múltiplo de 1/2). Ejemplos de unidades constituyentes que se derivan de terpeno y constituyen la resina de terpenofenol que contiene grupos hidroxilo (denominadas algunas veces "unidades constituyentes de terpenos" en el presente documento) incluyen unidades constituyentes derivadas de terpenos no cíclicos o terpenos cíclicos, tales como monoterpeno ( $(C_{10}H_{16})$ ), sesquiterpeno ( $(C_{15}H_{24})$ ), diterpeno ( $(C_{20}H_{32})$ ) y triterpeno ( $(C_{30}H_{48})$ ), y unidades constituyentes derivadas de sus derivados. Ejemplos de unidades constituyentes que se derivan del compuesto de fenol y constituyen la resina de terpenofenol que contiene grupos hidroxilo (denominadas algunas veces "unidades constituyentes de compuestos de fenol" en el presente documento) incluyen unidades constituyentes derivadas de fenol, cresol y bisfenol A.

5 Las unidades constituyentes de terpeno pueden constituir la resina de terpenofenol que contiene grupos hidroxilo individualmente o en combinación de dos o más tipos, y las unidades constituyentes de compuestos de fenol pueden constituir la resina de terpenofenol que contiene grupos hidroxilo individualmente o en combinación de dos o más tipos. Además, las unidades constituyentes de terpeno y las unidades constituyentes de compuestos de fenol pueden estar presentes alternamente o aleatoriamente para constituir la resina de terpenofenol que contiene grupos hidroxilo.

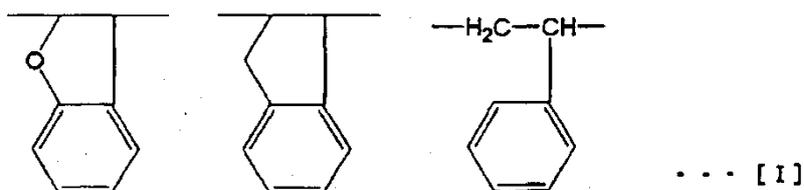
15 La resina de terpenofenol que contiene grupos hidroxilo (c2) tiene deseablemente 1 a 3 grupos hidroxilo, preferentemente 1 a 2 grupos hidroxilo, en una molécula. En caso de una resina de terpenofenol que tiene menos de 1 grupo hidroxilo en una molécula, la compatibilidad de la resina epoxi (A) con el agente de curado (B) para resinas epoxi se deteriora algunas veces. Si el número de grupos hidroxilo en una molécula supera 3, se reducen la resistencia al agua y la resistencia al agua marina de la película de recubrimiento, de manera que un número tal no es deseable.

20 La resina de terpenofenol que contiene grupos hidroxilo (c2) tiene deseablemente un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ), como se mide por GPC, de aproximadamente 300 a 600, preferentemente 300 a 500. Además, la resina de terpenofenol que contiene grupos hidroxilo (c2) tiene deseablemente un punto de reblandecimiento de 40 a 160 °C, preferentemente 60 a 140 °C. Si el punto de reblandecimiento es inferior a 40 °C, se deterioran propiedades tales como la anticorrosión. Si el punto de reblandecimiento supera 160 °C, la viscosidad de la resina aumenta para algunas veces deteriorar la procesabilidad.

Como resina de terpenofenol que contiene grupos hidroxilo (c2), puede usarse una resina obtenida copolimerizando el monómero de terpeno y el compuesto de fenol en un disolvente orgánico en presencia de un catalizador de Friedel-Crafts o similares, o también puede usarse una resina comercialmente disponible. La resina de terpenofenol que contiene grupos hidroxilos (c2) puede usarse individualmente o en combinación de dos o más tipos.

30 Resina de cumarona (c3)

La resina de cumarona (c3) es un copolímero que contiene tal unidad de componente de cumarona, unidad de componente de indeno y unidad de componente de estireno como se representa por las siguientes fórmulas [I] en la cadena principal.



35 La resina de cumarona (c3) puede ser una resina de cumarona cuyo extremo se modifica con fenol, o puede ser una resina de cumarona en la que al menos una parte de los anillos aromáticos están hidrogenados. Ejemplos de tales resinas de cumarona incluyen un producto líquido que tiene un peso molecular promedio en número de 200 a 300 y un producto sólido que tiene un peso molecular promedio en número de 600 a 800. Las resinas de cumarona (c3) pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más tipos.

40 De las resinas de cumarona (c3) para su uso en la invención, el producto líquido tiene deseablemente una viscosidad (25 °C) de normalmente 5 a 20 poise, y el producto sólido tiene deseablemente un punto de reblandecimiento de normalmente 90 a 120 °C. De tales resinas de cumarona, el producto sólido se usa preferentemente en la invención.

45 Como modificador (C) para su uso en la invención, puede usarse el modificador (i) que es la resina de petróleo que contiene grupos hidroxilo (c1) o la resina de terpenofenol que contiene grupos hidroxilo (c2), o el modificador (ii) que comprende la resina de petróleo que contiene grupos hidroxilo (c1) o la resina de terpenofenol que contiene grupos hidroxilo (c2) y la resina de cumarona (c3), como se ha descrito anteriormente.

Cuando el modificador (C) es el modificador (i) que es la resina de petróleo que contiene grupos hidroxilo (c1) o la resina de terpenofenol que contiene grupos hidroxilo (c2), el modificador (C) está deseablemente contenido en una cantidad de

preferentemente 5 a 200 partes en peso, más preferentemente 10 a 100 partes en peso, particularmente preferentemente 20 a 50 partes en peso, basadas en 100 partes en peso del componente sólido de resina curada (producto curado de la resina epoxi (A) y el agente de curado (B) para resinas epoxi, lo mismo debe aplicarse después en el presente documento). Si la cantidad del modificador (C) es inferior a 5 partes en peso, no puede obtenerse propiedad de anticorrosión satisfactoria, y también se reduce la adhesión a una película de recubrimiento antiincrustante de silicona. Si la cantidad del mismo supera 200 partes en peso, la resistencia de la película de recubrimiento tiende a ser insuficiente.

Cuando el modificador (C) es el modificador (ii) que comprende la resina de petróleo que contiene grupos hidroxilo (c1) o la resina de terpenofenol que contiene grupos hidroxilo (c2) y la resina de cumarona (c3), la resina de cumarona (c3) está deseablemente contenida en una cantidad de preferentemente 1 a 99 partes en peso, más preferentemente 30 a 70 partes en peso, en las 100 partes en peso totales del modificador (C). Además, el modificador (C) se usa deseablemente en una cantidad de preferentemente 5 a 200 partes en peso, más preferentemente 10 a 100 partes en peso, particularmente preferentemente 20 a 50 partes en peso, basadas en 100 partes en peso del componente sólido de resina curada. Si la cantidad del modificador está en el intervalo anterior, se obtiene propiedad de anticorrosión más excelente, y se mejora adicionalmente la adhesión a un recubrimiento antiincrustante de silicona.

La película de recubrimiento anticorrosiva (I) formada a partir de la composición de recubrimiento anticorrosiva de epoxi contiene un modificador (C) tal y, por tanto, la película es excelente no solo en la adhesión a una película de recubrimiento antiincrustante formada sobre ella, sino también en propiedad de anticorrosión. Además, por el uso de la película de recubrimiento antiincrustante (II) descrita después que comprende "organopolisiloxano que tiene grupos funcionales de condensación en ambos extremos de una molécula" como película de recubrimiento antiincrustante, la película de recubrimiento anticorrosiva (I) es particularmente excelente en los efectos anteriores.

#### Composición de recubrimiento anticorrosiva de epoxi y película de recubrimiento anticorrosivo de epoxi

La composición de recubrimiento anticorrosiva de epoxi se obtiene mezclando los componentes anteriores por un procedimiento convencional. Más específicamente, a la resina epoxi (A) se añade el modificador (C), preferentemente se añade adicionalmente al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en talco, sílice y óxido de titanio, también se añade más preferentemente un agente anti-escurrimiento y, si fuera necesario, se añaden adicionalmente otros componentes, y se mezclan y se agitan por un máquina de agitación para dispersarlos homogéneamente, por lo cual se prepara un componente de agente principal. Al componente de agente principal se añade un componente de agente de curado que contiene el agente de curado (B) para resinas epoxi, y se mezclan y se agitan para dispersarlos, por lo cual se prepara la composición de recubrimiento anticorrosiva de epoxi. Ejemplos de otros componentes contenidos en el componente de agente principal incluyen agente deshidratante inorgánico (estabilizador), pigmento colorante, colorante, otros componentes formadores de película, disolvente (por ejemplo, xileno, metilisobutilcetona), germicida, agente antifúngico, agente anti-envejecimiento, antioxidante, agente antiestático, retardante de la llama, mejorador de la conducción térmica y agente que confiere adhesión.

El componente de agente de curado y el componente de agente principal se usan en cantidades tales que la relación de equivalentes del equivalente de hidrógeno activo del agente de curado (B) para resinas epoxi con respecto al equivalente de epoxi de la resina epoxi (equivalente de hidrógeno activo/equivalente de epoxi) sea preferentemente 0,4 a 1,0, más preferentemente 0,5 a 0,9. Cuando la relación de equivalentes esté en este intervalo, puede formarse una película de recubrimiento anticorrosivo de epoxi que tiene excelente curabilidad y excelente propiedad de anticorrosión.

La película de recubrimiento anticorrosivo de epoxi se forma sobre una superficie de una base (objeto de recubrimiento) por un procedimiento hasta ahora conocido usando la composición de recubrimiento anticorrosiva de epoxi.

Como bases, pueden mencionarse, por ejemplo, estructuras submarinas o en la superficie del agua, tales como canales de suministro/drenaje de agua de refrigeración de centrales térmicas o de energía atómica u otras plantas costeras e instalaciones de puerto, y diversos productos moldeados, tales como embarcaciones. De estos objetos de recubrimiento (bases) sobre los que se forman las películas de recubrimiento antiincrustante, son preferibles en la invención estructuras sumergidas o en la superficie del agua, y son más preferibles canales de suministro/drenaje de agua de refrigeración (tanto de canales de toma como canales de drenaje) de centrales.

Antes de la aplicación de la composición de recubrimiento anticorrosiva de epoxi sobre la superficie de la base, el "tratamiento de la superficie de la base" se lleva a cabo preferentemente de antemano del siguiente modo. En caso de plásticos o cauchos, se desea que la rugosificación superficial de la superficie de la base se lleve a cabo por el uso de un abrasivo tal como una lija y a continuación las manchas sobre la superficie de la base se limpian usando un trapo saturado con un disolvente orgánico tal como un diluyente para lacas para limpiar la superficie de la base. En caso de materiales de hormigón, se desea eliminar cuidadosamente la eflorescencia o lechada de cemento que se adhiere a la superficie de la base por una lijadora de disco, un cepillo a motor o similares, a continuación se lleva a cabo el lavado con agua fresca para limpiar la superficie de la base, y el agua adsorbida se elimina secando al aire o secando con aire caliente de manera que el contenido de agua de la superficie no deba ser superior al 10 % en peso. En caso de materiales

de acero al carbono, se desea eliminar la viruta de fresado, óxido y similares por una lijadora de disco, un cepillo a motor o similares y a continuación se eliminan los contaminantes que se adhieren a la superficie de la base usando un trapo saturado con un disolvente orgánico. En caso de materiales de aluminio, acero inoxidable, aleación de cobre y similares, la ligera rugosificación de la superficie de la superficie de la base se lleva a cabo usando un cepillo a motor, una lija o similares y a continuación las manchas sobre la superficie de la base se limpian usando un trapo saturado con un disolvente orgánico para limpiar la superficie de la base. Después de tal ajuste de la superficie de la base, una superficie de la base metálica puede someterse a prevención del óxido pintando para los fines de prevención del óxido temporal. Para la pintura de prevención del óxido, se usa una imprimación que previene el óxido primario (shop primer) tal como una imprimación rica en cinc inorgánica.

- 5
- 10 La superficie de la base que se ha sometido al tratamiento superficial de la base cuando se necesite se recubre con la composición de recubrimiento anticorrosiva de epoxi de la invención por un procedimiento de recubrimiento, tal como pulverización ( pulverización con aire, pulverización sin aire), recubrimiento con una recubridora de rodillo, recubrimiento con una recubridora de flujo, cepillado o inmersión, y la capa de recubrimiento se seca formando una película de recubrimiento anticorrosiva. El peso del recubrimiento de la composición de recubrimiento anticorrosiva de epoxi varía dependiendo del tipo de un objeto de recubrimiento, el tipo o combinación de la película de recubrimiento antiincrustante de organopolisiloxano descrita después, etc., y no puede determinarse indiscriminadamente. Como procedimiento de secado puede adoptarse secado con aire caliente, secado por IR, secado con aire a temperatura habitual o similares según el tipo de una resina de silicona en un recubrimiento antiincrustante de resina de silicona usado y la temperatura formadora de película (temperatura de secado por curado).
- 15

20 Película de recubrimiento de material compuesto antiincrustante de organopolisiloxano

La película de recubrimiento de material compuesto antiincrustante de organopolisiloxano de la invención es una película de recubrimiento de material compuesto antiincrustante en la que la película de recubrimiento anticorrosivo de epoxi (I) y una película de recubrimiento antiincrustante de organopolisiloxano (II) anteriormente dichas están laminadas en orden sobre una superficie de la base.

- 25 La película de recubrimiento antiincrustante de organopolisiloxano (II) no está específicamente limitada, pero es preferible una película de recubrimiento antiincrustante formada a partir de una composición de organopolisiloxano de curado por humedad que comprende organopolisiloxano que tiene grupos funcionales de condensación en ambos extremos de una molécula. La película de recubrimiento anticorrosiva (I) contiene el modificador (C) en la cantidad específica como se describe previamente y, por tanto, la película de recubrimiento (I) tiene excelente adhesión a la película de recubrimiento antiincrustante de organopolisiloxano (II) formada sobre una superficie de la película de recubrimiento (I) y tiene excelente propiedad de anticorrosión. Además, por el uso de la película de recubrimiento antiincrustante (II) que comprende "organopolisiloxano que tiene grupos funcionales de condensación en ambos extremos de una molécula" como película antiincrustante, la película de recubrimiento anticorrosiva (I) es particularmente excelente en los efectos anteriores.
- 30

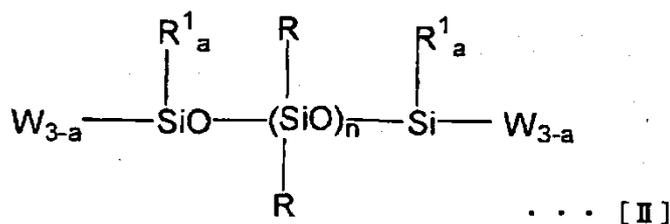
Composición de organopolisiloxano de curado por humedad

- 35 La composición de organopolisiloxano de curado por humedad para su uso en la invención comprende organopolisiloxano que tiene grupos funcionales de condensación en ambos extremos de una molécula (también denominado "organopolisiloxano" simplemente después en el presente documento), y preferentemente contiene además parafina líquida o un aceite de silicona.

Organopolisiloxano

- 40 El organopolisiloxano es el mismo que el organopolisiloxano descrito en la publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público nº 181509/2001 y tiene grupos reactivos de condensación en ambos extremos de una molécula (molécula de cadena o cadena principal molecular).

Tal organopolisiloxano es deseablemente uno representado por la siguiente fórmula [II]:



- 45 en la que W es un grupo hidroxilo (-OH) o un grupo hidrolizable, R<sup>1</sup> y R son cada uno independientemente un grupo de hidrocarburo monovalente sin sustituir o sustituido de 1 a 12 átomos de carbono, múltiples R<sup>1</sup> y múltiples R pueden ser

cada uno iguales o diferentes, n es un número entero de 5 o mayor, y a es 0, 1 ó 2).

Si a en la fórmula [II] es 0 ó 1, W es deseablemente un grupo hidrolizable, y si a es 2, W es deseablemente un grupo hidroxilo (-OH).

5 En el caso en el que W en la fórmula [II] sea un grupo hidrolizable, ejemplos de tales grupos hidrolizables incluyen un grupo alcoxi, un grupo aciloxi, un grupo alqueniloxi, un grupo iminox, un grupo amino, un grupo amida y un grupo aminoxi, y preferible son un grupo iminox (grupo cetoxima) y un grupo alcoxi.

10 El grupo alcoxi es deseablemente un grupo alcoxi que tiene 1 a 10 átomos de carbono en todos, y entre los átomos de carbono, un átomo de oxígeno puede estar presentes en una o más posiciones. Ejemplos de tales grupos alcoxi incluyen metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, metoxietoxi y etoxietoxi. El grupo aciloxi es deseablemente un grupo aciloxi alifático o aromático representado por la fórmula RCOO- (en la que R es un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo aromático de 6 a 12 átomos de carbono), y ejemplos de tales grupos aciloxi incluyen acetoxi, propionoxi, butiloxi y benziloxi.

El grupo alqueniloxi es deseablemente un grupo alqueniloxi de aproximadamente 3 a 10 átomos de carbono, y ejemplos de tales grupos alqueniloxi incluyen isopropeniloxi, isobuteniloxi y 1-etil-2-metilviniloxi.

15 El grupo iminox ( $R^1R^2C=N-O-$ , también denominado "grupo oximino" o "grupo cetoxima") es deseablemente un grupo iminox de aproximadamente 3 a 10 átomos de carbono, y ejemplos de tales grupos iminox incluyen cetoxima, dimetilcetoxima, metililcetoxima, dietilcetoxima, ciclopentanoxima y ciclohexanoxima.

20 El grupo amino es deseablemente un grupo amino de 1 a 10 átomos de carbono, y ejemplos de tales grupos amino incluyen N-metilamino, N-etilamino, N-propilamino, N-butilamino, N,N-dimetilamino, N,N-dietilamino y ciclohexilamino. El grupo amida es preferentemente un grupo amida que tiene 2 a 10 átomos de carbono en todos, y ejemplos de tales grupos amida incluyen N-metilacetamida, N-etilacetamida y N-metilbenzamida.

25 El grupo aminoxi es deseablemente un grupo aminoxi que tiene 2 a 10 átomos de carbono en todos, y ejemplos de tales grupos aminoxi incluyen N,N-dimetilaminoxi y N,N-dietilaminoxi.  $R^1$  y R son cada uno independientemente un grupo de hidrocarburo monovalente sin sustituir o sustituido de 1 a 12 átomos de carbono, más preferentemente 1 a 10 átomos de carbono, particularmente preferentemente 1 a 8 átomos de carbono. Ejemplos de tales grupo de hidrocarburo monovalente incluyen un grupo alquilo, un grupo alqueno, un grupo arilo, un grupo cicloalquilo y un grupo aralquilo.

30 El grupo alquilo puede ser cualquiera de los grupos alquilo de cadena lineal, ramificada y alicíclico, y es preferentemente un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente 1 a 8 átomos de carbono, o un grupo cicloalquilo de 3 a 6 átomos de carbono. Ejemplos de tales grupos alquilo de cadena lineal o ramificada incluyen metilo, etilo, propilo, butilo, 2-etilbutilo y octilo. Es particularmente preferible metilo. Ejemplos de los grupos alquilo alicíclicos incluyen ciclohexilo y ciclopentilo.

35 El grupo alqueno es deseablemente un grupo alqueno de 2 a 10 átomos de carbono, preferentemente aproximadamente 2 a 8 átomos de carbono, y ejemplos de tales grupos alqueno incluyen vinilo, hexenilo y alilo. El grupo arilo es deseablemente un grupo arilo de 6 a 15 átomos de carbono, preferentemente aproximadamente 6 a 12 átomos de carbono, y ejemplos de tales grupos arilo incluyen fenilo, toliilo, xililo, naftilo y difenilo. Particularmente es preferible fenilo.

40 El grupo cicloalquilo es deseablemente un grupo cicloalquilo de 3 a 8 átomos de carbono y es, por ejemplo, ciclohexilo. El grupo aralquilo es deseablemente un grupo aralquilo que tiene 7 a 10 átomos de carbono en todos, preferentemente aproximadamente 7 a 8 átomos de carbono en todos, y ejemplos de tales grupos aralquilo incluyen bencilo y 2-feniletilo. Una parte o todos de los átomos de hidrógeno unidos a átomos de carbono en estos grupos  $R^1$  pueden sustituirse con átomos de halógeno, tales como F, Cl, Br y I, un grupo ciano, etc. Ejemplos de los grupos alquilo halogenados incluyen clorometilo, 3,3,3-trifluoropropilo y 2-cianoetilo.

De los grupos anteriores, preferible como R en la fórmula [II] es un grupo de hidrocarburo monovalente sin sustituir, y es particularmente preferible metilo o fenilo. Si están presentes múltiples  $R^1$  o múltiples R en el organopolisiloxano representado por la fórmula [II], los múltiples  $R^1$ , los múltiples R, o  $R^1$  y R pueden ser iguales o diferentes.

45 La viscosidad del organopolisiloxano a 25 °C está en el intervalo de normalmente 25 cS a 1.500.000 cS, preferentemente 25 a 500.000 cS, más preferentemente 500 a 200.000 cS, particularmente preferentemente 1.000 a 100.000 cS, teniendo en cuenta la capacidad de ser pintada la composición resultante, prevención del escurrimiento en la dilución de la composición resultante con un disolvente, etc.

50 Desde el punto de vista de mejorar la eficiencia de la pintura o similares, tal organopolisiloxano, particularmente un caucho de silicona del tipo curado por desoximación, está deseablemente contenido en una cantidad de normalmente el 20 al 90 % en peso, preferentemente 40 al 80 % en peso, en la composición de organopolisiloxano de curado por humedad, y está deseablemente contenido en una cantidad del 30 al 90 % en peso, preferentemente 40 al 70 % en peso,

cuando la cantidad total del componente sólido sea del 100 % en peso.

#### Parafina líquida

La parafina líquida que se usa algunas veces en la invención se convierte en un componente de sangrado, y es un aceite de hidrocarburo líquido principalmente compuesto de alquilnaftenos y obtenido destilando un aceite en bruto para recoger fracciones de aceite para husillos para aceite para motores, excepto gasolina, queroseno, gasóleo y similares, y a continuación refinando las fracciones recogidas. La parafina líquida es preferentemente parafina líquida que está en conformidad con la prescripción de JIS K 9003. La parafina líquida sangra sobre la superficie de la película de recubrimiento en la etapa temprana y contribuye al rendimiento antiincrustante inicial.

#### Aceite de silicona

Como aceite de silicona que se usa algunas veces en la invención se usa un aceite de silicona tal como se describe en la publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público 181509/2001 previamente propuesta por el presente solicitante.

El aceite de silicona no está específicamente limitado, a condición de que sea un aceite no reactivo (de no condensación) de silicona (por ejemplo, aceite de silicona [1] representado por la siguiente fórmula [1], aceite de silicona [3] representado por la siguiente fórmula [3]) o un aceite de silicona que sangra fuera del producto curado de la composición de organopolisiloxano de curado por humedad (por ejemplo, aceite de silicona que tiene un grupo representado por la siguiente fórmula [2]), y es preferible un aceite de silicona no reactivo representado por la siguiente fórmula [1] o [3].

Un aceite de silicona [1] o [3] tal no presenta ni reactividad al organopolisiloxano que se convierte en un componente formador de película ni propiedad de auto-condensación y se considera que tiene una función de formación de una capa funcional antiincrustante (película) sobre la superficie de la película de recubrimiento. Además, se considera que el aceite de silicona [2] reacciona con el organopolisiloxano para formar una película de recubrimiento curada, a continuación la película se hidroliza con el tiempo cuando se sumerge en agua marina durante un largo periodo de tiempo, y el grupo terminal se convierte en un grupo que tiene un grupo hidroxilo alcohólico ( $\equiv\text{Si-R}^4\text{-OH}$ ) o similares y gradualmente sangra fuera sobre la superficie de la película de recubrimiento de material compuesto para ejercer un efecto para prevenir la adhesión de organismos marinos.



En la fórmula [1], múltiples  $\text{R}^2$  pueden ser iguales o diferentes y son cada uno un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo aralquilo o un grupo fluoroalquilo, múltiples  $\text{R}^3$  pueden ser iguales o diferentes y son cada uno un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo aralquilo o un grupo fluoroalquilo, y n es un número de 0 a 50.



En la fórmula [2],  $\text{R}^4$  es un grupo de hidrocarburo divalente sin sustituir o sustituido o un grupo de hidrocarburo divalente que contiene un enlace éter,  $\text{R}^5$  es un grupo de hidrocarburo monovalente sin sustituir o sustituido, Y es un grupo hidrolizable, y b es 0, 1 ó 2.



En la fórmula [3],  $\text{R}^6$  es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, arilo o aralquilo de 1 a 10 átomos de carbono,  $\text{R}^7$  es un grupo de hidrocarburo alifático divalente de 1 a 10 átomos de carbono en el que un grupo éter, un grupo éster o -NH- puede estar presente, Z es un grupo amino, un grupo carboxilo, un grupo epoxi o un grupo polar monovalente que es un grupo polietilenglicol o polipropilenglicol cuyo extremo puede estar encapuchado con un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo acilo, y x e y son números que cumplen las condiciones de  $0,01 \leq x < 3,99$ ,  $0,02 \leq y < 4$  y  $0,02 \leq x+y < 4$ .

De los aceites de silicona anteriores, puede emplearse un aceite de silicona tal como se describe en la publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n° 316933/1998 como aceite de silicona [1], y es deseable un aceite de silicona que tiene un peso molecular promedio en número de 180 a 20.000, preferentemente 1.000 a 10.000, y que tiene una viscosidad de 20 a 30.000 centistokes, preferentemente 50 a 3.000 centistokes.

Un aceite de silicona [1] tal es, por ejemplo, un aceite de dimetilsilicona en el que todos los  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  son grupos metilo, o un aceite de metilfenilsilicona en el que una parte de los grupos metilo en el aceite de dimetilsilicona están sustituidos con grupos fenilo. De estos, es preferible un aceite de metilfenilsilicona. Más específicamente, puede mencionarse "KF-96" (disponible de Shin-Etsu Silicone Co., Ltd.), "TSF 4300" (disponible de Toshiba Silicone Co., Ltd.), etc.

Como aceite de silicona que tiene un grupo representado por la fórmula [2] (aceite de silicona [2]), puede emplearse un aceite de silicona propuesto por el presente solicitante y descrito en la patente japonesa n° 2522854, y es deseable un

aceite de silicona que tiene un peso molecular promedio en número de 250 a 20.000, preferentemente 1.000 a 10.000, y que tiene una viscosidad de 20 a 30.000 centistokes, preferentemente 50 a 3.000 centistokes.

$R^4$  en la fórmula [2] es un grupo de hidrocarburo divalente sin sustituir o sustituido, tal como metileno, etileno, propileno, butileno o hexametileno, un grupo de hidrocarburo divalente que contiene un enlace éter, que se representa por la fórmula  $-(CH_2)_p-O-(CH_2)_q-$  (en la que p y q son cada uno independientemente un número entero de 1 a 6), o similares.

$R^5$  es un grupo de hidrocarburo monovalente sin sustituir o sustituido de 1 a 8 átomos de carbono. Y es el mismo grupo que el grupo hidrolizable W en la fórmula [II]. Ejemplos de los aceites de silicona [2] que tienen al menos un grupo representado por la fórmula [2] incluyen aquellos en los que los grupos hidroxilo de los aceites de silicona están encapuchados con grupos hidrolizables, que se describen en la anterior patente japonesa n° 2522854 y representados por las fórmulas  $(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]_m[R^7R^8SiO]_n(CH_3)_2SiC_3H_6-OH$ ,  $HO-C_3H_6-[(CH_3)_2SiO]_m[(CH_3)_2SiO]_n[R^7R^8SiO]_n-(CH_3)_2SiC_3H_6-OH$  y  $(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]_m[R^7R^8SiO]_n[(CH_3)_2SiC_3H_6-OH]SiO[(CH_3)_2SiCH_3]$ . En las fórmulas anteriores,  $R^7$  y  $R^8$  son cada uno un grupo arilo, tales como fenilo o toliolo, un grupo aralquilo, tal como bencilo o  $\beta$ -feniletilo, un grupo alquilo halogenado, tal como trifluoropropilo, o similares, al menos uno de  $R^7$  y  $R^8$  es un grupo de hidrocarburo sin sustituir o sustituido seleccionado de grupos distintos de un grupo metilo, y m, n y l son cada uno un número positivo.

Desde el punto de vista de la estabilidad durante el almacenamiento de la composición resultante, también puede emplearse un aceite de silicona obtenido permitiendo que el aceite de silicona anterior reaccione con el organosilano representado por la fórmula  $R^5_bSiY_{3-b}$  ( $R^5$ , Y y b son los mismos que aquellos en la fórmula [2]). Ejemplos de tales aceites de silicona incluyen  $(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]_m[R^7R^8SiO]_n(CH_3)_2SiC_3H_6-O-R^5_bSiO_{3-b}$ ,  $HO-C_3H_6-[(CH_3)_2SiO]_m[(CH_3)_2SiO]_n[R^7R^8SiO]_n-(CH_3)_2SiC_3H_6-O-R^5_bSiY_{3-b}$  y  $(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]_m[R^7R^8SiO]_n[(CH_3)_2SiC_3H_6-O-R^5_bSiY_{3-b}]SiO[(CH_3)_2SiCH_3]$ .

Como aceite de silicona [3], puede emplearse un aceite de silicona tal como se ha descrito en la publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n° 316933/1998, y es deseable un aceite de silicona que tiene un peso molecular promedio en número de 250 a 30.000, preferentemente 1.000 a 20.000, y que tiene una viscosidad de 20 a 30.000 centistokes, preferentemente 50 a 3.000 centistokes.

El aceite de silicona [3] es deseablemente un aceite de silicona de fórmula [3] en la que  $R^6$  es metilo o fenilo y  $R^7$  es metileno, etileno o propileno. Si Z es un grupo polietilenglicol o polipropilenglicol cuyo extremo puede estar encapuchado con un grupo alquilo de 6 o menos átomos de carbono o un grupo acilo, el número de unidades de oxietileno u oxipropileno como unidades recurrentes está preferentemente en el intervalo de 10 a 60. Ejemplos de grupos alquilo para el encapuchado de los extremos incluyen metilo, etilo, propilo y butilo. Ejemplos de grupos acilo para el encapuchado de los extremos incluyen cetoxima, acetilo y propionilo.

Ejemplos específicos de los aceites de silicona en los que el grupo Z polar es un grupo amino incluyen "SF8417" (disponible de Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.), "IS14700" y "IS14701" (disponible de Toshiba Silicone Co., Ltd.) y "FZ3712" y "AFL-40" (disponible de Nippon Unicar Co., Ltd.). Ejemplos específicos de los aceites de silicona en los que el grupo Z polar es un grupo carboxilo incluyen "XI42-411" (disponible de Toshiba Silicone Co., Ltd.), "SF8418" (disponible de Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.) y "FXZ4707" (disponible de Nippon Unicar Co., Ltd.). Ejemplos específicos de los aceites de silicona en los que el grupo Z polar es un grupo epoxi incluyen "SF8411" (disponible de Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.), "XI42-301" (disponible de Toshiba Silicone Co., Ltd.), y "L-93" y "T-29" (disponible de Nippon Unicar Co., Ltd.). Ejemplos específicos de los aceites de silicona en los que el grupo Z polar es un grupo alquilo o un grupo acilo incluyen "SI4460", "SI4445" y "SI4446" (disponible de Toshiba Silicone Co., Ltd.), "SH3746", "SH8400", "SH3749" y "SH3700" (disponible de Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.) y "KF6009" (disponible de Shin-Etsu Silicone Co., Ltd.).

Como aceite de silicona, en la invención se usa uno cualquiera del aceite de silicona [1], el aceite de silicona [2] y el aceite de silicona [3], o una combinación de dos o más de ellos.

En la composición de organopolisiloxano de curado por humedad que comprende los componentes anteriores, la parafina líquida o el aceite de silicona está deseablemente contenido en una cantidad de 1 a 150 partes en peso, preferentemente 20 a 100 partes en peso, más preferentemente 20 a 60 partes en peso, basadas en 100 partes en peso del organopolisiloxano. Si la cantidad del aceite de silicona está en el intervalo anterior, se obtiene una película de recubrimiento antiincrustante que es excelente en tanto el rendimiento antiincrustante como la resistencia de la película. Si la cantidad del mismo es inferior al límite inferior del intervalo anterior, el rendimiento antiincrustante se reduce algunas veces. Si la cantidad del mismo supera el límite superior del intervalo anterior, la resistencia de la película se reduce algunas veces.

A la composición de organopolisiloxano puede añadirse, cuando se necesite, un disolvente orgánico para mejorar la aptitud para ser trabajada de la pintura, un pigmento y otros diversos aditivos, tales como un dispersante de pigmento, un agente anti-escurrimiento y un agente antiespumante, además de los componentes anteriores.

La composición de recubrimiento antiincrustante se prepara mezclando y dispersando los componentes anteriores juntos

o por separado por un aparato de preparación de pinturas usual, tal como un molino de bolas o una máquina dispersora. La composición de recubrimiento antiincrustante así preparada se aplica como tal o después de someterse al control de viscosidad usando un disolvente de manera que se mejore la aptitud para ser trabajada de la pintura, sobre una superficie de la película de recubrimiento anticorrosivo de epoxi (I) por medio de pulverización sin aire, pulverización con aire, 5 recubrimiento con rodillo, cepillado o similares, y a continuación la capa de composición se seca para formar una película de recubrimiento de material compuesto antiincrustante de organopolisiloxano (II).

En la película de recubrimiento de material compuesto antiincrustante de organopolisiloxano formada como antes, la película de recubrimiento anticorrosivo de epoxi (I) y la película de recubrimiento antiincrustante de organopolisiloxano (II) están laminadas en orden sobre la superficie de la base, y se desea que el espesor de la película de recubrimiento anticorrosivo de epoxi (I) se ajuste a 50 a 300  $\mu\text{m}$ , preferentemente 100 a 300  $\mu\text{m}$ , más preferentemente 150 a 250  $\mu\text{m}$ , y el espesor de la película de recubrimiento antiincrustante de organopolisiloxano (II) se ajuste a 50 a 300  $\mu\text{m}$ , preferentemente 50 a 200  $\mu\text{m}$ , más preferentemente 50 a 150  $\mu\text{m}$ . Ajustando el espesor de la película de recubrimiento anticorrosiva (I) y la película de recubrimiento antiincrustante (II) al intervalo anterior, la película de recubrimiento de material compuesto antiincrustante tiene excelente resistencia y excelente adhesión a la superficie de la base y presenta excelente propiedad de anticorrosión y rendimiento antiincrustante durante un largo periodo de tiempo. 10 15

La película de material compuesto antiincrustante de organopolisiloxano formada como antes es útil como película de material compuesto antiincrustante formada sobre las superficies de bases de embarcaciones y estructuras submarinas, por ejemplo, estructuras colocadas en agua marina, tales como canales de suministro/drenaje de agua de refrigeración de centrales térmicas o de energía atómica y otras plantas costeras, instalaciones de puerto, tuberías submarinas, anillos de excavación para el campo del petróleo submarino, boyas de navegación y boyas de amarre de embarcaciones y estructuras dispuestas en agua fresca. 20

#### EJEMPLOS

La presente invención se describe adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos, pero debe interpretarse que la invención no está limitada de ninguna forma a aquellos ejemplos. Los términos "parte(s)" y "%" usados después en el presente documento significan "parte(s) en peso" y "% en peso", respectivamente. 25

Los materiales usados en los siguientes ejemplos se muestran a continuación.

#### Materiales usados

Resina epoxi A (nombre comercial: Epicoat 1001, equivalente de epoxi: 475, disponible de Shell Co., Ltd.)

Resina epoxi B (nombre comercial: Epicoat 834, equivalente de epoxi: 250, disponible de Shell Co., Ltd.)

30 Resina epoxi C (nombre comercial: Epicoat 828, equivalente de epoxi: 190, disponible de Shell Co., Ltd.)

Resina de terpenofenol que contiene grupos hidroxilo A (nombre comercial: YP-90L, peso molecular promedio en número: 440, mezcla de resinas que tiene cada una 1 a 3 grupos hidroxilo en una molécula, disponible de Yasuhara Chemical Co., Ltd.)

35 Resina de terpenofenol que contiene grupos hidroxilo B (nombre comercial: YP-90, resina que tiene 2 grupos hidroxilo en una molécula, disponible de Yasuhara Chemical Co., Ltd.)

Resina de petróleo que contiene grupos hidroxilo (nombre comercial: Neopolymer E-100, peso molecular promedio en número: 450, copolímero de diviniltolueno/indeno que tiene un grupo hidroxilo en una molécula, disponible de Nippon Petrochemicals Co., Ltd.)

40 Resina de cumarona (nombre comercial: ESCURON V-120, peso molecular promedio en número: 730, disponible de Nippon Steel Chemical Co., Ltd.)

Agente anti-escurrimiento (nombre comercial: Disperon 6650, cera de amida de ácidos grasos, disponible de Kusumoto Chemicals, Ltd.)

Agente de curado para resinas epoxi (nombre comercial: Lackamide TD-966, poliamida, equivalente de hidrógeno activo: 377, disponible de Dainippon Ink & Chemicals Inc.)

45 Recubrimiento antiincrustante de organopolisiloxano SI-1

Mezcla de KE-445 (nombre comercial, resina de silicona, viscosidad: 5 Pa.s, disponible de Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) y KF-96-100cs (nombre comercial, aceite de silicona, viscosidad: 100 centistokes, disponible de Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) en una relación de peso de contenido de sólidos de 100:30

Recubrimiento antiincrustante de organopolisiloxano SI-2

Mezcla de TSE388 (nombre comercial, resina de silicona, viscosidad: 10 Pa-s, disponible de Toshiba Silicona Co., Ltd.) y TSF4300 (nombre comercial, aceite de silicona, viscosidad: 140 centistokes, disponible de Toshiba Silicona Co., Ltd.) en una relación de peso de contenido de sólidos de 100:30

5 Ejemplo 1

En un recipiente de polietileno de 1 litro, se dispusieron 100 partes de la resina epoxi A, 30 partes de la resina de terpenofenol que contiene grupos hidroxilo A, 50 partes de blanco de titanio, 100 partes de talco, 60 partes de sílice, 5 partes de un agente anti-escurrimiento, 20 partes de xileno y 10 partes de metilisobutilcetona (MIBK), y se mezclaron y se agitaron por una máquina de agitación para dispersarlas homogéneamente, por lo cual se preparó un agente principal. Al agente principal se añadieron 60 partes de poliamida como agente de curado, y se mezclaron y se agitaron para dispersarlos, por lo cual se obtuvo una composición de recubrimiento anticorrosiva de epoxi que era una composición de primera capa.

Posteriormente, la composición de recubrimiento anticorrosiva de epoxi se aplicó sobre una placa de acero pulida con chorro de arena (150 x 70 x 3,2 mm) por pulverización sin aire de manera que el espesor de película (espesor de película seca) fuera aproximadamente 200 µm y a continuación se secó durante 7 días en una atmósfera de 20 °C y 65 % de HR. Sobre la superficie de la película de recubrimiento anticorrosivo de epoxi resultante, se aplicó adicionalmente el recubrimiento antiincrustante de organopolisiloxano SI-1 como un recubrimiento de acabado de manera que el espesor de película seca fuera 100 µm, para obtener una placa recubierta que tiene una película de recubrimiento antiincrustante. Esta placa recubierta se secó a temperatura ambiente (20 °C) durante 7 días para formar una película de recubrimiento de material compuesto antiincrustante de organopolisiloxano.

Ejemplos 2 a 9, Ejemplos comparativos 1 a 5

Se obtuvieron películas de recubrimiento de material compuesto antiincrustante de organopolisiloxano de los Ejemplos 2 a 9 y Ejemplos comparativos 1 a 3 del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que la composición y las cantidades de los componentes de mezcla se cambiaron como se muestra en la Tabla 1.

25 Como Ejemplo comparativo 4, se usó un recubrimiento de resina de epoxi (nombre comercial: Epicon HB-AL, disponible de Chugoku Marine Paints, Ltd.) y como Ejemplo comparativo 5 se usó un ligante de resina epoxi (nombre comercial: ligante Epicon HB-AL, disponible de Chugoku Marine Paints, Ltd.).

Procedimientos de prueba

30 Las placas recubiertas que tienen cada una una película de recubrimiento de material compuesto antiincrustante, que se habían obtenido en los Ejemplos 1 a 9 y Ejemplos comparativos 1 a 5, se fijaron sobre una balsa de inmersión y se sumergieron en el mar a una profundidad de 1 m. Después de 6 meses y 12 meses, se evaluaron la propiedad de anticorrosión y la adhesión basándose en los siguientes criterios de evaluación. Los resultados de evaluación son como se muestran en la Tabla 2.

Propiedad de anticorrosión

35 Después de la inmersión durante 6 meses y 12 meses, la aparición de burbuja sobre la superficie de la película de recubrimiento de la placa de prueba se examinó por observación visual.

AA: pasa

BB: con burbujas

Adhesión

40 Después de la inmersión durante 6 meses y 12 meses, sobre la superficie de la placa de prueba, se hizo un corte en forma de una cruz con un cuchillo, a continuación el borde de una hoja de la cuchilla se insertó en la porción de corte, y se examinó la aparición de desprendimiento por observación visual para evaluar la adhesión entre la película de recubrimiento anticorrosiva y la película de recubrimiento antiincrustante de silicona.

AA: buena

45 BB: ligeramente mala

CC: mala

Tabla 1

	Ejemplo										Ejemplo comparativo				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		1	2	3	4	5
Composición de primera capa (parte(s) en peso)	Resina epoxi A	100	60	60	60	100	60	60	60	60	100	60	60	Recubrimiento de resina epoxi	
	Resina epoxi B			40	40	40	40	40				40	40	40	
	Resina epoxi c		100							40					
	Resina de terpenofenol que contiene grupos hidroxilo A	30	30	15	30										
	Resina de terpenofenol que contiene grupos hidroxilo B					15									
	Resina de petróleo que contiene grupos hidroxilo						30	30	20	15					
	Resina de cumarona			30	15	30	15	25	30	30	45	45			
	Blanco de titanio	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	Talco	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	Sílice	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	Agente anti-escurrimiento	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Xileno	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	Metilisobutilcetona (MIBK)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Agente de curado	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	
Recubrimiento anticrustrante de organopolisiloxano	SI-1	SI-1	SI-1	SI-2	SI-2	SI-2	SI-1	SI-2	SI-2	SI-1	SI-1	SI-2	SI-2	SI-1	SI-2

Tabla 2

		Ejemplo									Ejemplo comparativo					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	
Después de 6 meses	Propiedad anticorrosión de	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
	Adhesión después de la inmersión	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
Después de 12 meses	Propiedad anticorrosión de	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
	Adhesión después de la inmersión	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA

**REIVINDICACIONES**

1. Una película de recubrimiento de material compuesto antiincrustante de organopolisiloxano caracterizada por comprender
- (I) una película de recubrimiento anticorrosivo de epoxi y
- 5 (II) una película de recubrimiento antiincrustante de organopolisiloxano que están laminadas en orden sobre una superficie de una base, en la que dicha película de recubrimiento anticorrosivo de epoxi (I) está formada a partir de una composición de recubrimiento anticorrosiva de epoxi que comprende
- (A) una resina epoxi,
- 10 (B) un agente de curado para resinas epoxi, y
- (C) un modificador que es o bien
- (i) un modificador que comprende una resina de petróleo que contiene grupos hidroxilo (c1) o una resina de terpenofenol que contiene grupos hidroxilo (c2), o bien
- 15 (ii) un modificador que comprende una resina de petróleo que contiene grupos hidroxilo (c1) o una resina de terpenofenol que contiene grupos hidroxilo (c2) y una resina de cumarona (c3), y
- en la que la película de recubrimiento antiincrustante de organopolisiloxano (II) está formada a partir de una composición de organopolisiloxano de curado por humedad que comprende organopolisiloxano que tiene grupos funcionales de condensación en ambos extremos de una molécula.
2. La película de recubrimiento de material compuesto antiincrustante de organopolisiloxano según la reivindicación 1, en la que el modificador (C) es el modificador (ii) que comprende una resina de petróleo que contiene grupos hidroxilo (c1) o una resina de terpenofenol que contiene grupos hidroxilo (c2) y una resina de cumarona (c3) y contiene la resina de cumarona (c3) en una cantidad de 1 a 99 partes en peso en las 100 partes en peso totales de la resina (c1) o la resina (c2) y la resina (c3).
- 20 3. La película de recubrimiento de material compuesto antiincrustante de organopolisiloxano según la reivindicación 1 o 2, en la que el modificador (C) está contenido en una cantidad de 5 a 200 partes en peso basadas en 100 partes en peso del componente de resina sólido curado.
- 25 4. La película de recubrimiento de material compuesto antiincrustante de organopolisiloxano según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la resina de petróleo que contiene grupos hidroxilo (c1) o la resina de terpenofenol que contiene grupos hidroxilo (c2) tiene 1 a 3 grupos hidroxilo en una molécula.
- 30 5. La película de recubrimiento de material compuesto antiincrustante de organopolisiloxano según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la composición de recubrimiento anticorrosiva de epoxi comprende además al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en talco, sílice y óxido de titanio.
- 35 6. La película de recubrimiento de material compuesto antiincrustante de organopolisiloxano según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la composición de recubrimiento anticorrosiva de epoxi comprende además un agente anti-escurrimiento.
7. La película de recubrimiento de material compuesto antiincrustante de organopolisiloxano según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la composición de organopolisiloxano de curado por humedad comprende además parafina líquida o un aceite de silicona.
- 40 8. La película de recubrimiento de material compuesto antiincrustante de organopolisiloxano según la reivindicación 7, en la que la parafina líquida o el aceite de silicona está contenido en una cantidad de 1 a 150 partes en peso basadas en 100 partes en peso del organopolisiloxano que tiene grupos funcionales de condensación en ambos extremos de una molécula.
9. Una embarcación o una estructura submarina recubierta con la película de recubrimiento de material compuesto antiincrustante de organopolisiloxano de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.