

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 631 529**

51 Int. Cl.:

**C09D 133/00** (2006.01)

**A01K 61/00** (2007.01)

**A01K 75/00** (2006.01)

**A01N 43/50** (2006.01)

**A01P 15/00** (2006.01)

**B63B 59/04** (2006.01)

**C09D 5/16** (2006.01)

**C09D 7/12** (2006.01)

**C09D 167/00** (2006.01)

**E02B 1/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.03.2011 PCT/JP2011/056571**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.09.2011 WO11118526**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2011 E 11759332 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017 EP 2551309**

54 Título: **Composición de recubrimiento antiincrustante y uso de la misma**

30 Prioridad:

**23.03.2010 JP 2010065965**

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

**31.08.2017**

73 Titular/es:

**CHUGOKU MARINE PAINTS, LTD. (100.0%)  
1-7 Meiji-Shinkai Otake-shi  
Hiroshima 739-0652, JP**

72 Inventor/es:

**MASUDA, SATOSHI;  
HAYASHI, YUSUKE y  
KOZONO, YUKIO**

74 Agente/Representante:

**FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás**

ES 2 631 529 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 antiincrustante y uso de la misma

**5 Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición de recubrimiento antiincrustante que comprende un copolímero hidrolizable y un agente antiincrustante y que se puede emplear para prevenir que animales acuáticos se incrusten en un sustrato. La presente invención también se refiere a usos de la composición de recubrimiento antiincrustante.

10

**Técnica anterior**

Un material para recubrir una parte inferior de un barco que ahora se emplea ampliamente es un material de recubrimiento antiincrustante que contiene un componente tal como un copolímero de sal de metal de ácido (met)acrílico y un copolímero de silil éster, y diversos agentes antiincrustantes, por su capacidad para mostrar una buena propiedad de consumo y buena propiedad antiincrustante. Sin embargo, en barcos que se emplean con menos frecuencia, o en determinadas condiciones del mar, animales, por ejemplo, percebes y biopelículas (recubrimiento de microorganismos), por ejemplo, diatomeas, se adhieren al sustrato del barco, con frecuencia provocando un problema.

15

20

A la vista de lo anterior, una composición de recubrimiento antiincrustante convencional contenía un compuesto de cobre, por ejemplo, óxido cuproso, destinado a prevenir la adherencia de los percebes y similares, o un agente antiincrustante orgánico previsto como agente anti-biopelícula, por ejemplo, N,N-dimetil-N'-fenil-(N-fluorodichlorometiltio)sulfamida, 2,4,6-triclorofenilmaleimida y 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)piridina.

25

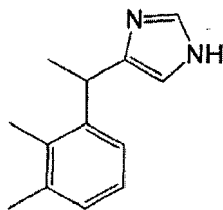
Sin embargo, estas composiciones de recubrimiento antiincrustante convencionales necesitan contener un agente antiincrustante en una gran cantidad con el fin de mostrar un efecto antiincrustante suficiente y esto tiene un efecto adverso sobre las propiedades como película de recubrimiento.

30

Por este motivo, ha existido una demanda de una composición de recubrimiento antiincrustante excelente en cuanto a la propiedad de película de recubrimiento que tenga un grado de consumo de película de recubrimiento estable en barcos, estructuras submarinas y similares, y que muestre una propiedad antiincrustante excelente a lo largo de un periodo prolongado.

35

El documento de patente 1 describe el uso como componente antiincrustante de medetomidina unida a nanopartículas de metal, en el que la medetomidina es un compuesto representado por la siguiente fórmula estructural:



40

El documento de patente 2 describe el uso como componente antiincrustante de poliestireno de medetomidina y un polímero de acrilato. El documento de patente 3 describe un recubrimiento protector que contiene medetomidina y un agente antiincrustante orgánico tal como 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea que sirve como sustancia inhibidora de algas. El documento de patente 4 describe el uso de medetomidina como producto químico para inhibir la bioincrustación marina y describe adicionalmente la combinación de medetomidina en un material de recubrimiento que contiene un polímero acrílico. El documento de patente 5 divulga una composición de recubrimiento antiincrustante que comprende un copolímero de silil éster y uno o más agentes biológicamente activos, en la que se controla la hidrólisis del silil éster.

45

50

Aun así, es difícil que estas composiciones de recubrimiento antiincrustante convencionales formen una película de recubrimiento antiincrustante que tenga un grado de consumo de película de recubrimiento estable en barcos, estructuras submarinas y similares, y que muestre una propiedad antiincrustante excelente a lo largo de un periodo prolongado.

**55 Lista de referencias****Documento de patente**

Documento de patente 1: documento JP 2008-533237 A

Documento de patente 2: documento JP 2008-535943 A

5 Documento de patente 3: documento JP 2009-503229 A

Documento de patente 4: documento JP 2002-535255 A

10 Documento de patente 5: documento WO 2009/149919 A1

Documento de patente 6: documento EP 1 921 119 A1

Documento de patente 7: documento WO 2009/031509 A1

15 **Sumario de la invención**

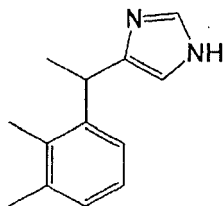
**Problema que va a resolverse mediante la invención**

20 Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de recubrimiento antiincrustante capaz de formar una película de recubrimiento antiincrustante que tenga un grado de consumo de película de recubrimiento estable en barcos, estructuras submarinas y similares, y que muestre una propiedad antiincrustante excelente a lo largo de un periodo prolongado. Otro objeto de la presente invención es proporcionar usos de la composición de recubrimiento antiincrustante.

25 **Medios para resolver el problema**

Como resultado de estudios repetidos, los presentes inventores han encontrado que el uso de una composición de recubrimiento antiincrustante que comprende un copolímero hidrolizable específico y medetomidina, que es un compuesto representado por la siguiente fórmula estructural:

30



35 como agente antiincrustante, puede formar una película de recubrimiento antiincrustante que resuelve el problema anteriormente mencionado. La presente invención se ha logrado basándose en este hallazgo.

Es decir, la composición de recubrimiento antiincrustante de la presente invención es una composición de recubrimiento antiincrustante que comprende al menos un copolímero hidrolizable (A) seleccionado del grupo que consiste en los siguientes (a1) a (a3), y un agente antiincrustante (B) que comprende al menos medetomidina,

40 (a1) un copolímero que contiene enlace de sal de metal que es una resina acrílica o una resina de poliéster y tiene un grupo terminal de cadena lateral representado por la fórmula general (I):



45 [en la fórmula (I), M es cinc o cobre y R<sup>1</sup> es un grupo orgánico];

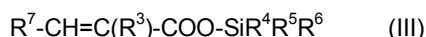
(a2) un copolímero que contiene enlace de sal de metal que tiene una unidad de componente derivada de un monómero (a21) representado por la fórmula general (II):



[en la fórmula (II), M es cinc o cobre y R<sup>2</sup> es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo], y

55 una unidad de componente derivada de otro monómero insaturado (a22) copolimerizable con el monómero (a21); y

(a3) un copolímero de silil éster que tiene una unidad de componente derivada de un monómero (a31) representado por la fórmula general (III):



[en la fórmula (III),  $R^3$  es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,

$R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  son cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado y

$R^7$  es un átomo de hidrógeno o  $R^8$ -O-CO- (en el que  $R^8$  es un grupo orgánico o un grupo sililo representado por  $-\text{SiR}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}$ , en el que  $R^9$ ,  $R^{10}$  y  $R^{11}$  son cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado)], y opcionalmente

una unidad de componente derivada de otro monómero insaturado (a32) copolimerizable con el monómero (a31).

Preferiblemente, un grupo orgánico  $R^1$  en el copolímero que contiene enlace de sal de metal (a1) es un residuo de ácido orgánico formado a partir de un ácido monobásico, y es un grupo hidrocarbonado alifático saturado o insaturado que tiene de 2 a 30 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado alicíclico saturado o insaturado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 18 átomos de carbono o un grupo sustituido de los mismos. Ejemplos más específicos del grupo orgánico  $R^1$  incluyen un residuo de ácido orgánico formado a partir de al menos un ácido monobásico seleccionado del grupo que consiste en ácido versático, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido abiético, ácido neoabiético, ácido pimárico, ácido deshidroabiético, ácido 12-hidroxiesteárico y ácido nafténico. Con respecto a los copolímeros que contienen enlace de sal de metal (a1) y (a2) y al copolímero de silil éster (a3), posteriormente se describen realizaciones detalladas en otros aspectos.

Dicho copolímero hidrolizable (A) se conoce a partir de los documentos de patente 6 y 7, que no enseñan la combinación de medetomidina.

La medetomidina está contenida preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 200 partes en peso basándose en 100 partes en peso del copolímero hidrolizable (A). La composición de recubrimiento antiincrustante de la presente invención puede comprender además un agente antiincrustante distinto de medetomidina tal como óxido cuproso, piritona de cobre y piritona de cinc.

Una película de recubrimiento antiincrustante de la presente invención se forma a partir de la composición de recubrimiento antiincrustante.

En un sustrato con una película de recubrimiento de la presente invención, se recubre una superficie del sustrato con una película de recubrimiento obtenida curando la composición de recubrimiento antiincrustante.

Un método para producir un sustrato con una película de recubrimiento de la presente invención comprende una etapa de aplicar o impregnar la composición de recubrimiento antiincrustante sobre una superficie de un sustrato, y una etapa de curar la composición para formar una película de recubrimiento.

#### **Efecto de la invención**

El uso de la composición de recubrimiento antiincrustante de la presente invención puede formar una película de recubrimiento antiincrustante que tiene un grado de consumo de película de recubrimiento estable en barcos, estructuras submarinas y similares, y que muestra una propiedad antiincrustante excelente a lo largo de un periodo prolongado. Además, en la presente invención, la composición no necesita contener una gran cantidad de un agente antiincrustante para mostrar una propiedad antiincrustante excelente y, por tanto, no tiene un efecto adverso sobre la propiedad de película de recubrimiento.

#### **Realizaciones para llevar a cabo la invención**

En la presente invención, el peso de una sustancia que sirve como patrón para definir el contenido de un componente, es un peso de un componente capaz de formar una película de recubrimiento seca que excluye un componente volátil, por ejemplo, un disolvente de polimerización de resina y un disolvente de dilución de material de recubrimiento: en otras palabras, un peso de un "componente sólido". Los términos "ácido (met)acrílico" y "(met)acrilato" se refieren, de manera colectiva, a un ácido acrílico y un ácido metacrílico, y a acrilato y metacrilato, respectivamente. En la presente memoria descriptiva, cada componente puede usarse en una única clase o en combinación de dos o más clases, a menos que se indique lo contrario.

[Composición de recubrimiento antiincrustante]

La composición de recubrimiento antiincrustante según la presente invención comprende un copolímero hidrolizable (A) y un agente antiincrustante (B).

<Copolímero hidrolizable (A)>

La composición de recubrimiento antiincrustante de la presente invención comprende, como componente de resina,

un "copolímero hidrolizable" que puede hidrolizarse en una atmósfera alcalina tal como en agua de mar (también denominado "copolímero hidrolizable (A)", a continuación en el presente documento). El uso del copolímero hidrolizable (A) como componente de resina permite formar una película de recubrimiento antiincrustante que tiene un grado de consumo de película de recubrimiento estable en barcos, estructuras submarinas y similares, y que muestra una propiedad antiincrustante excelente, por ejemplo, resistencia a agrietamiento y adhesión a un sustrato, y suavidad de superficie excelente.

El copolímero hidrolizable (A) es al menos un copolímero hidrolizable seleccionado del grupo que consiste en:

un copolímero que contiene enlace de sal de metal (a1) (también denominado "copolímero (a1)" a continuación en el presente documento),

un copolímero que contiene enlace de sal de metal (a2) (también denominado "copolímero (a2)" a continuación en el presente documento), y

un copolímero de silil éster (a3) (también denominado "copolímero (a3)" a continuación en el presente documento).

El copolímero hidrolizable (A) puede ser un copolímero que satisface requisitos tanto del copolímero (a1) como del copolímero (a2), es decir, un copolímero que contiene una estructura de un enlace de sal de metal de extremo de cadena lateral tal como se observa en el copolímero (a1) y una estructura de un enlace de sal de metal reticulada tal como se observa en el copolímero (a2).

El copolímero hidrolizable (A) puede usarse en una única clase o en combinación de dos o más clases.

#### Copolímero que contiene enlace de sal de metal (a1)

El copolímero que contiene enlace de sal de metal (a1) es una resina acrílica o una resina de poliéster, y es un copolímero que contiene enlace de sal de metal que tiene un grupo terminal de cadena lateral representado por la fórmula general (I). En la presente invención, la estructura anterior también se denomina "enlace de sal de metal de extremo de cadena lateral".

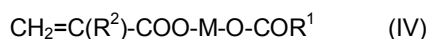


En la fórmula (I), M es cinc o cobre y  $\text{R}^1$  es un grupo orgánico. En el copolímero (a1), habitualmente, están presentes múltiples grupos de extremo de cadena lateral representados cada uno por la fórmula (I), y cada uno de  $\text{R}^1$  puede ser igual o diferente unos con respecto a los otros, y cada uno de M puede ser igual o diferente unos con respecto a los otros.

Preferiblemente, el grupo orgánico  $\text{R}^1$  en el copolímero (a1) (un grupo orgánico  $\text{R}^1$  en la fórmula (IV) descrita posteriormente) es un residuo de ácido orgánico formado a partir de un ácido monobásico, y es un grupo hidrocarbonado alifático saturado o insaturado que tiene de 2 a 30 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado alicíclico saturado o insaturado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 18 átomos de carbono, o grupos sustituidos de los mismos; más preferiblemente, un grupo hidrocarbonado alifático saturado o insaturado que tiene de 10 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado alicíclico saturado o insaturado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, o grupos sustituidos de los mismos. Un ejemplo del grupo sustituido es un grupo sustituido con grupo hidroxilo. De estos, son particularmente preferibles residuos de ácido orgánico formados a partir de al menos un ácido monobásico seleccionado del grupo que consiste en ácido versático, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linolénico, ácido linolénico (incluyendo isómeros estructurales de estos ácidos alifáticos insaturados, por ejemplo, ácido isoesteárico; lo mismo se aplica a continuación en el presente documento), ácido abiético, ácido neoabiético, ácido pimárico, ácido deshidroabiético, ácido 12-hidroxiesteárico y ácido nafténico. El copolímero (a1) que tiene dicho  $\text{R}^1$  es fácil de preparar, y el uso del copolímero (a1) que tiene dicho  $\text{R}^1$  puede proporcionar una película de recubrimiento antiincrustante con capacidad de recubrimiento y propiedad de hidrólisis muy superiores.

<Tipo resina acrílica>

Entre el copolímero (a1), es preferible un polímero de tipo resina acrílica. En el copolímero (a1), el polímero de tipo resina acrílica puede prepararse, por ejemplo, mediante reacción de polimerización usando un monómero que contiene enlace de sal de metal representado por la fórmula general (IV), es decir, un (met)acrilato de metal de ácido monobásico (también denominado "monómero (a11)" a continuación en el presente documento).



En la fórmula (IV), M es cinc o cobre,  $\text{R}^1$  es un grupo orgánico y  $\text{R}^2$  es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo (las mismas definiciones que en las fórmulas (I) y (II)). La definición y los tipos preferidos de  $\text{R}^1$  en la fórmula (IV) son los mismos que los descritos con respecto al grupo orgánico  $\text{R}^1$  en la fórmula (I), con la condición de que  $\text{R}^1$  en la

fórmula (IV) no es un grupo vinilo [-CH=CH<sub>2</sub>] ni un grupo isopropenilo [-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>], con el fin de distinguirse de un monómero (a21) representado por la fórmula (II) capaz de formar un enlace de sal de metal reticulada, que se describirá a continuación.

5 El copolímero (a1) puede ser un polímero obtenido mediante reacción de copolimerización entre dos o más clases de monómeros (a11), o puede ser un polímero obtenido mediante reacción de copolimerización entre una clase, o dos o más clases de monómeros (a11), y una clase, o dos o más clases de "otros monómeros insaturados" copolimerizables con el monómero (a11) (también denominados "monómero (a12)", a continuación en el presente documento), es decir, un copolímero que contiene una unidad de componente derivada del monómero (a11) y una  
10 unidad de componente derivada del monómero (a12).

El monómero (a12) puede seleccionarse de manera arbitraria entre diversos compuestos usados como monómeros insaturados polimerizables para resinas acrílicas, y los ejemplos preferidos de los mismos incluyen un monómero que no contiene un enlace de sal de metal, por ejemplo, (met)acrilatos de alquilo, (met)acrilatos de alcoxilquilo y  
15 (met)acrilatos de hidroxialquilo. De estos, se prefieren particularmente (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-metoxietilo, (met)acrilato de 3-metoxibutilo y (met)acrilato de 2-hidroxietilo, etcétera.

El copolímero de tipo resina acrílica (a1) también puede prepararse, por ejemplo, mediante un método que comprende preparar una resina acrílica usando un ácido (met)acrílico, un (met)acrilato de alquilo, un (met)acrilato de  
20 alcoxilquilo, un (met)acrilato de hidroxialquilo, etc., y después realizar una reacción que introduce una estructura que tiene un grupo orgánico (R<sup>1</sup>) unido a un grupo carboxilo a través de cinc o cobre (M), en el que el grupo carboxilo está presente en una cadena lateral de la resina acrílica en la que aún no se ha formado un enlace de sal de metal, formando así un grupo terminal de cadena lateral representado por la fórmula (I).

25 <Tipo resina de poliéster>

Entre el copolímero (a1), un polímero de tipo resina de poliéster es una resina de poliéster que se sintetiza a partir de un ácido polibásico y un alcohol polihidroxilado como materia prima principal, y tiene un índice de acidez de 50 a  
30 200 mg de KOH/g, preferiblemente de 80 a 170 mg de KOH/g, y que tiene, en su extremo, un grupo terminal de cadena lateral representado por la fórmula (I).

Los ejemplos del componente de ácido para generar la resina de poliéster incluyen ácidos monocarboxílicos tales como ácido benzoico y ácido p-t-butil-benzoico; ácidos dicarboxílicos y anhídridos de los mismos tales como ácido  
35 tereftálico, ácido isoftálico, anhídrido ftálico, ácido de 1,4-naftol, ácido difénico, ácido 4,4'-oxibenzoico, ácido 2,5-naftalenodicarboxílico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, ácido norbornenodicarboxílico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido dimetilmalónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido 1,3-ciclohexildicarboxílico; y ésteres alquílicos que tienen de aproximadamente 1 a 4 átomos de carbono de estos ácidos dicarboxílicos. Estos pueden usarse en una única clase o en combinación de dos o más  
40 clases. Junto con estos ejemplos, pueden usarse ácidos carboxílicos de tres funcionalidades o más tales como ácido trimelítico, anhídrido trimelítico, ácido piromelítico y anhídrido piromelítico, y puede usarse una ligera cantidad de ácidos dicarboxílicos insaturados y ésteres de los mismos tales como anhídrido maleico, ácido maleico, anhídrido itacónico, ácido itacónico y ácido fumárico en combinación.

Los ejemplos del componente de alcohol polihidroxilado para generar la resina de poliéster incluyen etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, neopentilglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, bisfenol A y un bisfenol A hidrogenado. Estos pueden usarse en una única  
50 clase o en combinación de dos o más clases. Junto con estos, pueden usarse en combinación alcoholes de tres funcionalidades o más tales como trimetiloletano, glicerina y pentaeritritol.

El copolímero de tipo resina de poliéster (a1) puede prepararse, por ejemplo, mediante un método que comprende llevar a cabo una reacción de esterificación o reacción de intercambio de éster mediante un procedimiento conocido tal como un procedimiento en disolución usando estos diversos componentes de ácido y componentes de alcohol  
55 preparando así una resina de poliéster, y después realizar una reacción que introduce una estructura que tiene un grupo orgánico (R<sup>1</sup>) unido a un grupo carboxilo a través de cinc o cobre (M), en el que el grupo carboxilo está presente en un extremo en el que aún no se ha formado un enlace de sal de metal, formando así un grupo terminal de cadena lateral representado por la fórmula (I).

En el caso de introducir el grupo terminal de cadena lateral estipulado en la resina acrílica o la resina de poliéster mediante el método de preparación tal como se describió anteriormente, además, tipos preferibles de R<sup>1</sup> en la  
60 fórmula (I) son los mismos que los descritos anteriormente. En el método de preparación tal como se describió anteriormente, los ácidos monobásicos tal como se describieron anteriormente pueden usarse en una reacción para introducir el grupo orgánico R<sup>1</sup>.

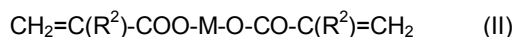
En el copolímero (a1), cinc y/o cobre atribuidos a la estructura de la fórmula (I) están contenidos preferiblemente en

una cantidad del 0,5 al 20% en peso, más preferiblemente del 1 al 19% en peso del copolímero. El uso del copolímero (a1) que cumple tales requisitos permite formar una película de recubrimiento antiincrustante muy superior tanto en cuanto a la propiedad antiincrustante como a la propiedad de consumo. La "cantidad de cinc y/o cobre" tal como se usa en el presente documento se refiere a una cantidad total de cinc y cobre si están contenidos tanto cinc como cobre.

La cantidad de cinc y/o cobre puede estar dentro del intervalo anterior, por ejemplo, controlando la razón de mezclado entre el monómero (a11) que contiene estos metales y el monómero (a12) que se usan para la preparación del copolímero (a1), o la cantidad de adición del compuesto (por ejemplo, el ácido monobásico tal como se describió anteriormente) que contiene cinc y/o cobre que va a hacerse reaccionar con la resina acrílica o la resina de poliéster anteriormente preparada.

Copolímero que contiene enlace de sal de metal (a2)

El copolímero que contiene enlace de sal de metal (a2) es un copolímero que tiene una unidad de componente derivada de un monómero (a21) representado por la fórmula general (II) y una unidad de componente derivada de "otro monómero insaturado (a22)" copolimerizable con el monómero (a21).

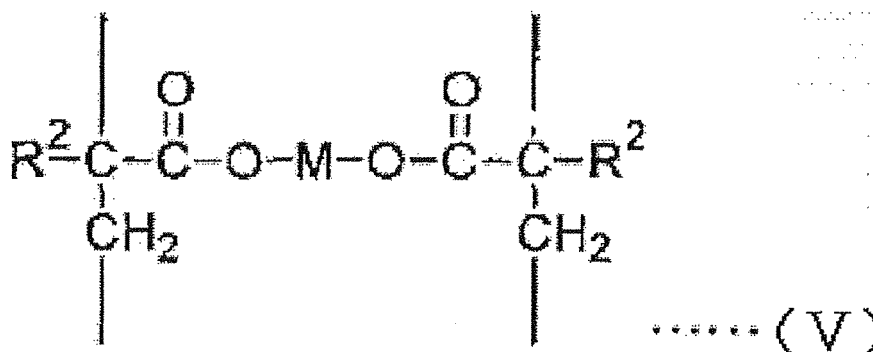


En la fórmula (II), M es cinc o cobre y R<sup>2</sup> es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. En el copolímero (a2), habitualmente, están presentes múltiples unidades de componente derivadas cada una del monómero (a21) representado por la fórmula (II), y cada uno de R<sup>2</sup> puede ser igual o diferente unos con respecto a los otros, y cada uno de M puede ser igual o diferente unos con respecto a los otros.

Los ejemplos del monómero (a21) incluyen diacrilato de cinc, dimetacrilato de cinc, diacrilato de cobre y dimetacrilato de cobre. El monómero (a21) puede usarse en una única clase o en combinación de dos o más clases.

El monómero (a21) puede prepararse mediante un método conocido, tal como un método en el que se calientan y se agitan un compuesto de metal inorgánico (por ejemplo, un óxido, un hidróxido, un cloruro, etc. de cinc o cobre), y un compuesto de ácido (met)acrílico o su éster, a una temperatura no superior a la temperatura de descomposición de una sal de metal, en presencia de un disolvente orgánico a base de alcohol y agua.

La unidad de componente derivada del monómero (a21) tiene una estructura representada por la fórmula general (V), y esta estructura también se denomina "enlace de sal de metal reticulada" en la presente invención.



El "otro monómero insaturado (a22)" copolimerizable con el monómero (a21) puede seleccionarse de manera arbitraria entre diversos compuestos empleados como monómeros insaturados polimerizables para resinas acrílicas, como es el caso con el monómero (a12) en relación con el copolímero (a1). Los ejemplos preferidos del monómero insaturado (a22) incluyen (met)acrilatos de alquilo, (met)acrilatos de alcoxilquilo y (met)acrilatos de hidroxialquilo. De estos, se prefieren particularmente (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-metoxietilo, (met)acrilato 3-metoxibutilo y (met)acrilato de 2-hidroxietilo.

El monómero (a11), descrito anteriormente en relación con el copolímero (a1), es decir, el (met)acrilato de metal de ácido monobásico representado por la fórmula (IV), también es un monómero copolimerizable con el monómero (a21) y, por tanto, corresponde al monómero (a22), que puede emplearse para la preparación del copolímero que contiene enlace de sal de metal (a2). Con respecto al (met)acrilato de metal de ácido monobásico representado por la fórmula (IV) como monómero insaturado (a22), además, la definición y las realizaciones preferidas de R<sup>1</sup> son las mismas que las descritas con respecto al grupo orgánico R<sup>1</sup> en la fórmula (I).

El monómero insaturado (a22) puede usarse en una única clase o en combinación de dos o más clases.

En otra realización preferible, el monómero insaturado (a22) comprende el (met)acrilato de metal de ácido monobásico representado por la fórmula (IV) y al menos un monómero insaturado seleccionado del grupo que consiste en un (met)acrilato de alquilo, un (met)acrilato de alcoxilalquilo y un (met)acrilato de hidroxialquilo.

- 5 Los ejemplos adicionales del monómero insaturado (a22) incluyen estireno y derivados de estireno; ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo y propionato de vinilo; (met)acrilamida y derivados de la misma; y (met)acrilonitrilo.

10 En el copolímero (a2), además, cinc y/o cobre atribuidos a la estructura de la fórmula (II) están contenidos preferiblemente en una cantidad del 0,5 al 20% en peso, más preferiblemente del 1 al 19% en peso del copolímero, desde el mismo punto de vista que el descrito con respecto al copolímero (a1). La "cantidad de cinc y/o cobre" tal como se usa en el presente documento se refiere a una cantidad total de cinc y cobre si están contenidos tanto cinc como cobre.

15 La cantidad de cinc y/o cobre puede estar dentro del intervalo anterior, por ejemplo, controlando la razón de mezclado de monómeros empleados para la preparación del copolímero (a2). Cuando el copolímero (a2) tiene una estructura del enlace de sal de metal reticulada y una estructura del enlace de sal de metal de extremo de cadena lateral, es preferible que la cantidad total de cinc y/o cobre atribuidos a cada estructura se controle para estar dentro del intervalo anterior.

20 El peso molecular promedio en número (Mn: en términos de poliestireno) y el peso molecular promedio en peso (Mw: en términos de poliestireno) del copolímero (a1) y el copolímero (a2) pueden ajustarse de manera arbitraria a la vista de la viscosidad y la estabilidad en almacenamiento de la composición de recubrimiento antiincrustante y la tasa de elución de la película de recubrimiento antiincrustante, etc., y Mn es habitualmente de aproximadamente 1000 a 100 000, preferiblemente de 1000 a 50 000, y Mw es habitualmente de aproximadamente 1000 a 200 000, preferiblemente de 1000 a 100 000.

#### Copolímero de silil éster (a3)

30 El copolímero de silil éster (a3) es un copolímero que tiene una unidad de componente (también denominada "unidad de componente de silil éster" a continuación en el presente documento) derivada de un monómero (a31) representado por la fórmula general (III) (también denominado "monómero de silil éster" a continuación en el presente documento), y el copolímero tiene opcionalmente una unidad de componente derivada de otro monómero insaturado (a32) copolimerizable con el monómero (a31).



En la fórmula (III),  $R^3$  es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,

40  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  son cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado, y

$R^7$  es un átomo de hidrógeno o  $R^8-O-CO-$  (en el que  $R^8$  es un grupo orgánico o un grupo sililo representado por  $-SiR^9R^{10}R^{11}$ , en el que  $R^9$ ,  $R^{10}$  y  $R^{11}$  son cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado).

45 El monómero de silil éster (a31) en el que  $R^7$  es un átomo de hidrógeno (H) se representa por la fórmula general (IIIa):



50 En la fórmula (IIIa),  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  son los mismos que  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$ , respectivamente, en la fórmula (III).

El grupo hidrocarbonado en  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  es preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, particularmente de 1 a 5 átomos de carbono, y más preferiblemente, un grupo alquilo tal como metilo, etilo, propilo e isopropilo.

55 Ejemplos de un monómero de silil éster (a33), representado por la fórmula (IIIa), incluyen (met)acrilatos de trialquilsililo tales como (met)acrilato de trimetilsililo, (met)acrilato de trietilsililo y (met)acrilato de triisopropilsililo. De estos, es preferible (met)acrilato de triisopropilsililo, que proporciona una elución excelente de una resina a partir de la película de recubrimiento, propiedad de elución duradera de una resina y propiedad de película de recubrimiento (por ejemplo, resistencia a agrietamiento).

60 El monómero de silil éster (a31) en el que  $R^7$  es " $R^8-O-CO-$ " se representa por la fórmula (IIIb):



65 En la fórmula (IIIb),  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  y  $R^8$  son los mismos que  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  y  $R^8$ , respectivamente, en la fórmula (III) o la fórmula (IIIa).



El grupo orgánico en R<sup>8</sup> es preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, particularmente de 1 a 5 átomos de carbono, más preferiblemente un grupo alquilo tal como metilo, etilo, propilo e isopropilo. El grupo hidrocarbonado en R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> es preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, particularmente de 1 a 5 átomos de carbono, más preferiblemente un grupo alquilo tal como metilo, etilo, propilo e isopropilo.

Un ejemplo de un monómero de silil éster (a34), representado por la fórmula (IIIb), es un maleato (un compuesto representado por la fórmula (IIIb) en la que R<sup>3</sup> es H).

Los ejemplos del otro monómero insaturado (a32) copolimerizable con el monómero (a31) (o con el monómero (a33) y/o el monómero (a34)) incluyen el "otro monómero insaturado (a12)" y el "otro monómero insaturado (a22)" mostrados a modo de ejemplo como compuesto de materia prima del copolímero (a1) y el copolímero (a2), respectivamente.

Los ejemplos preferidos del otro monómero insaturado (a32) incluyen (met)acrilatos de alquilo, (met)acrilatos de alcoxilalquilo y (met)acrilatos de hidroxialquilo. De estos, se prefieren particularmente (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-metoxietilo, (met)acrilato de 3-metoxibutilo y (met)acrilato de 2-hidroxietilo.

El monómero de silil éster (a31) puede usarse en una única clase o en combinación de dos o más clases. El otro monómero insaturado (a32) puede usarse en una única clase o en combinación de dos o más clases.

En el copolímero de silil éster (a3), la unidad de componente derivada del monómero de silil éster (a31) está contenida habitualmente en una cantidad del 10 al 100% en mol, preferiblemente del 10 al 90% en mol, y la unidad de componente derivada del "otro monómero insaturado (a32)" está contenida en una cantidad residual, es decir, habitualmente en una cantidad del 0 al 90% en mol, preferiblemente del 10 al 90% en mol, basándose en el 100% en mol de todos los constituyentes en el copolímero. Son preferibles las cantidades de las unidades de componente que están dentro del intervalo anterior, lo que proporciona excelente viscosidad de una resina en la película de recubrimiento (por ejemplo, resistencia a agrietamiento), estabilidad en almacenamiento del material de recubrimiento, elución de una resina a partir de la película de recubrimiento, etc.

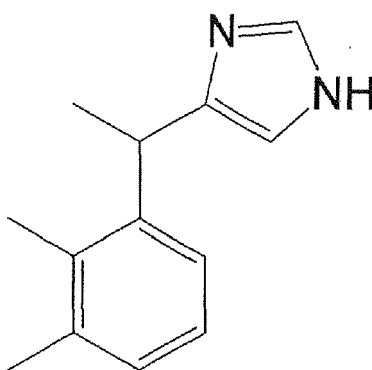
El peso molecular promedio en número Mn (en términos de poliestireno) del copolímero de silil éster (a3) es habitualmente de 1000 a 200 000, preferiblemente de 1000 a 100 000. Es preferible el Mn que está dentro del intervalo anterior, que proporciona excelente viscosidad de una resina en la película de recubrimiento (por ejemplo, resistencia a agrietamiento), estabilidad en almacenamiento del material de recubrimiento, elución de una resina a partir la película de recubrimiento, etc.

En la composición de recubrimiento antiincrustante de la presente invención, el copolímero hidrolizable (A) está contenido como un componente sólido preferiblemente en una cantidad del 0,1 al 99,999% en peso, más preferiblemente del 1 al 99,999% en peso, lo más preferiblemente del 3 al 99,999% en peso.

<Agente antiincrustante (B)>

La composición de recubrimiento antiincrustante de la presente invención comprende medetomidina como agente antiincrustante (B).

Medetomidina (nombre sistemático: (±)4-[1-(2,3-dimetilfenil)etil]-1H-imidazol) es un compuesto representado por la siguiente fórmula estructural.



El uso de medetomidina con el copolímero que contiene enlace de sal de metal hidrolizable (A) puede proporcionar una composición de recubrimiento antiincrustante excelente en cuanto a la propiedad de película de recubrimiento

que tiene un grado de consumo de película de recubrimiento estable en barcos, estructuras submarinas y similares, y que muestra una propiedad antiincrustante excelente a lo largo de un periodo prolongado.

5 La cantidad de medetomidina contenida en la composición de recubrimiento antiincrustante de la presente invención es preferiblemente de 0,01 a 200 partes en peso, más preferiblemente de 0,02 a 100 partes en peso, lo más preferiblemente de 0,05 a 50 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del copolímero hidrolizable (A).

10 Al satisfacer estos requisitos, la composición de recubrimiento antiincrustante de la presente invención se vuelve más deseable en cuanto a un efecto antiincrustante. Específicamente, la composición de recubrimiento antiincrustante que comprende el copolímero hidrolizable (A) y medetomidina, a pesar de usar una pequeña cantidad del agente antiincrustante (medetomidina) (por ejemplo, de aproximadamente 0,01 a 10 partes en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,01 a 2,0 partes en peso), puede mostrar un efecto antiincrustante a lo largo de un periodo prolongado. En la presente invención, la composición no necesita contener una gran cantidad de un agente antiincrustante tal como se describió anteriormente y, por tanto, esto no tiene un efecto adverso sobre la propiedad de película de recubrimiento tal como resistencia a agrietamiento. Mientras tanto, se muestra el efecto antiincrustante a lo largo de un periodo prolongado aunque la medetomidina esté contenida en una cierta cantidad (por ejemplo, de aproximadamente más de 10 partes en peso a no más de 200 partes en peso).

20 La composición de recubrimiento antiincrustante de la presente invención, al contener medetomidina como agente antiincrustante (B), muestra una propiedad antiincrustante muy superior. La composición de recubrimiento antiincrustante de la presente invención puede contener opcionalmente un agente antiincrustante, además de medetomidina, con el fin de tener una propiedad antiincrustante todavía más mejorada.

25 Los ejemplos del agente antiincrustante distinto de medetomidina incluyen óxido cuproso, rodanuro de cobre, sal de cobre de bis(2-piridintiol-1-óxido) (también denominada "piritona de cobre" a continuación en el presente documento), sal de cinc de bis(2-piridintiol-1-óxido) (también denominada "piritona de cinc" a continuación en el presente documento), 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona, complejo de trifenilboro-amina, dicloro-N-((dimetilamino)sulfonyl)fluoro-N-(p-tolil)metanosulfenamida y 2-(p-clorofenil)-3-ciano-4-bromo-5-trifluorometilpirrol.

30 Los ejemplos adicionales de los mismos incluyen agentes antiincrustantes inorgánicos tales como compuestos de cobre inorgánicos, por ejemplo, polvos de cobre; y agentes antiincrustantes orgánicos tales como N,N-dimetildiclorofenilurea, 2,4,6-triclorofenilmaleimida, 2-metil-4-terc-butilamino-6-ciclopropil-S-triazina, 2,4,5,6-tetracloroisofaltonitrilo, bisdimetilditiocarbamoilo-etilenbisditiocarbamato de cinc, clorometil-n-octildisulfuro, N,N'-dimetil-N'-fenil-(N-fluorodichlorometiltio)sulfamida, disulfuro de tetraalquiltiuram, dimetilditiocarbamato de cinc, etilenbisditiocarbamato de cinc, 2,3-dicloro-N-(2',6'-dietilfenil)maleimida y 2,3-dicloro-N-(2'-etil-6'-metilfenil)maleimida.

Estos agentes antiincrustantes pueden usarse en una única clase o en combinación de dos o más clases.

40 La cantidad del agente antiincrustante distinto de medetomidina contenida en la composición de recubrimiento antiincrustante de la presente invención no está particularmente limitada siempre que esté dentro de un intervalo que no tenga un efecto adverso sobre la propiedad de película de recubrimiento tal como resistencia a agrietamiento, y es preferiblemente de 0 a 15 000 partes en peso, más preferiblemente de 1 a 3000 partes en peso, todavía más preferiblemente de 5 a 1500 partes en peso, lo más preferiblemente de 10 a 500 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del copolímero hidrolizable (A). La cantidad del agente antiincrustante distinto de medetomidina es preferiblemente de 0 a 600 000 partes en peso, más preferiblemente de 100 a 200 000 partes en peso, lo más preferiblemente de 200 a 100 000 partes en peso, basándose en 100 partes en peso de medetomidina.

<Otros componentes>

50 La composición de recubrimiento antiincrustante de la presente invención puede comprender, además de los componentes anteriormente mencionados, diversos componentes usados en una composición de recubrimiento general, tales como pigmentos de color, pigmentos de carga, agentes deshidratantes, plastificantes, agentes tixotrópicos, resinas distintas del copolímero hidrolizable (A), ácido orgánicos y disolventes. Estos pueden usarse en una única clase o en combinación de dos o más clases.

55 Pigmento de color

60 Los ejemplos del pigmento de color incluyen pigmentos inorgánicos tales como óxido de hierro rojo, blanco de titanio (óxido de titanio) y óxido de hierro amarillo; y pigmentos orgánicos tales como negro de carbón, rojo de naftol y azul de ftalocianina. El pigmento de color puede usarse en una única clase o en combinación de dos o más clases. El pigmento de color puede contener además diversos colorantes tales como tinte. La cantidad de mezclado del pigmento de color puede ajustarse de manera arbitraria, y es preferiblemente de 0,05 a 250 partes en peso, más preferiblemente de 1 a 125 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del copolímero hidrolizable (A).

65 Pigmento de carga

El pigmento de carga es un pigmento de bajo índice de refracción que es transparente y no oculta la superficie recubierta cuando se mezcla con un aceite o un barniz. Los ejemplos del pigmento de carga incluyen talco, sílice, mica, arcilla, óxido de cinc, carbonato de calcio que también se usa como agente antisedimentación, caolín, blanco de alúmina, carbón blanco que también se usa como agente opacificador, hidróxido de aluminio, carbonato de magnesio, carbonato de bario, sulfato de bario y sulfuro de cinc. De estos, se prefieren óxido de cinc, talco, sílice, mica, arcilla, carbonato de calcio, caolín y carbonato de bario. El pigmento de carga puede usarse en una única clase o en combinación de dos o más clases. La cantidad de mezclado del pigmento de carga puede ajustarse de manera arbitraria, y es preferiblemente de 0,5 a 750 partes en peso, más preferiblemente de 5 a 400 partes en peso, lo más preferiblemente de 10 a 250 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del copolímero hidrolizable (A).

#### Agente deshidratante

El agente deshidratante es un componente que contribuye a la mejora de la estabilidad en almacenamiento del material de recubrimiento. Los ejemplos del agente deshidratante incluyen agentes inorgánicos que incluyen anhídrita, yeso semihidratado (yeso desecado) y un adsorbente basado en zeolita sintética (por ejemplo, un producto denominado "tamiz molecular"). Los ejemplos adicionales incluyen ortoésteres (por ejemplo, ortoformiato de metilo, ortoacetato de metilo y éster de ácido ortobórico), silicatos e isocianatos. De estos, se prefieren anhídrita y yeso semihidratado (yeso desecado), cada uno de los cuales es un agente deshidratante inorgánico. El agente deshidratante puede usarse en una única clase o en combinación de dos o más clases. La cantidad de mezclado del agente deshidratante puede ajustarse de manera arbitraria, y es preferiblemente de 0 a 100 partes en peso, más preferiblemente de 0,5 a 25 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del copolímero hidrolizable (A).

#### Plastificante

El plastificante es un componente que contribuye a la mejora de la resistencia a agrietamiento y resistencia al agua y la inhibición de alteración del color de la película de recubrimiento antiincrustante. Los ejemplos del plastificante incluyen n-parafina, parafina clorada, terpenofenol, fosfato de tricresilo (TCP) y poli(vinil etil éter). De estos, se prefieren parafina clorada y terpenofenol; y se prefiere particularmente parafina clorada. El plastificante puede usarse en una única clase o en combinación de dos o más clases. Como n-parafina, un ejemplo de un producto comercial que puede emplearse es "n-parafina", fabricada por Nippon Petrochemicals Co., Ltd. Como parafina clorada, ejemplos de productos comerciales que pueden emplearse son "Toyoparax A-40/A-50/A-70/A-145/A-150", fabricados por Tosoh Corporation. La cantidad de mezclado del plastificante puede ajustarse de manera arbitraria, y es preferiblemente del 0,5 al 10% en peso, más preferiblemente del 1 al 5% en peso, basándose en el 100% en peso de todos los componentes sólidos incluyendo el plastificante en la composición de recubrimiento antiincrustante.

#### Agente anticaída/antisedimentación

Los ejemplos del agente anticaída/antisedimentación (agente tixotrópico) incluyen compuestos de arcilla orgánicos (por ejemplo, una sal de amina, una sal de estearato, una sal de lecitina y un sulfonato de alquilo de Al, Ca y Zn), ceras orgánicas (por ejemplo, cera de polietileno, cera de polietileno oxidada, cera de poliamida, cera de amida y cera de aceite de ricino hidrogenado), y sílice sintética finamente dividida. De estos, se prefieren compuestos de arcilla orgánicos, cera de poliamida, cera de amida, cera de polietileno oxidada y sílice sintética finamente dividida. El agente anticaída/antisedimentación puede usarse en una única clase o en combinación de dos o más clases. La cantidad de mezclado del agente anticaída/antisedimentación puede ajustarse de manera arbitraria, y es, por ejemplo, de 0,25 a 50 partes en peso basándose en 100 partes en peso del copolímero hidrolizable (A).

#### Otras resinas y ácidos orgánicos

La composición de recubrimiento antiincrustante de la presente invención puede comprender una clase, o dos o más clases de otras resinas, además del copolímero que contiene enlace de sal de metal (A) tal como se describió anteriormente.

Los ejemplos que pueden emplearse incluyen resinas insolubles en agua o resinas poco solubles en agua, tales como una resina acrílica que no contiene un enlace de sal de metal, una resina de silicona acrílica, una resina de poliéster, una resina de poliéster insaturado, una fluororesina, una resina de polibuteno, un caucho de silicona, una resina de poliuretano, una resina epoxídica, una resina de poliamida, una resina de vinilo (por ejemplo, un copolímero de cloruro de vinilo y un copolímero de etileno/acetato de vinilo), un caucho clorado, una resina de olefina clorada, una resina de copolímero de estireno/butadieno, una resina de cetona, una resina alquídica, una resina de cumarona, una resina de terpeno-fenol y una resina de petróleo.

Ejemplos adicionales que pueden emplearse con el copolímero hidrolizable (A) incluyen resinas solubles en agua tales como alquitrán de madera, colofonia (colofonia de goma, colofonia de madera y colofonia de aceite de bogol) y ácidos monobásicos orgánicos tales como ácido nafténico, ácido versático, ácido trifenilisobutenil-ciclohexenocarboxílico ("A-3000" fabricado por Yasuhara Chemical Co., Ltd.).

Disolvente

5 Diversos componentes que constituyen la composición de recubrimiento antiincrustante de la presente invención se disuelven o dispersan habitualmente en un disolvente, tal como es el caso con una composición de recubrimiento antiincrustante general. Un disolvente que puede emplearse en la presente invención puede ser un disolvente generalmente usado para un material de recubrimiento antiincrustante, cuyos ejemplos incluyen un disolvente alifático, un disolvente aromático (por ejemplo, xileno y tolueno), un disolvente de cetona (por ejemplo, MIBK y ciclohexanona), un disolvente de éster, un disolvente de éter (por ejemplo, monometil éter de propilenglicol y acetato de monometil éter de propilenglicol) y un disolvente de alcohol (por ejemplo, alcohol isopropílico). La cantidad de mezclado del disolvente puede ajustarse de manera arbitraria, y es, por ejemplo, una cantidad tal que todos los componentes sólidos representan del 20 al 90% en peso en la composición de recubrimiento antiincrustante. El disolvente puede añadirse además en la operación de recubrimiento con vistas a la trabajabilidad.

15 [Método de producción y usos de la composición de recubrimiento antiincrustante]

La composición de recubrimiento antiincrustante de la presente invención puede prepararse con aparatos, medios, etc. similares a los empleados para materiales de recubrimiento antiincrustante generalmente conocidos. Por ejemplo, se prepara por adelantado el copolímero que contiene enlace de sal de metal (a1) o (a2) o el copolímero de silil éster (a3), y después se añaden este copolímero (líquido de reacción) y el agente antiincrustante (B), opcionalmente con otros componentes tales como aditivos, en un disolvente, de una vez o en serie, y se agitan y se mezclan.

La composición de recubrimiento antiincrustante de la presente invención puede usarse en realizaciones similares a aquellas para materiales de recubrimiento antiincrustante generalmente conocidos, y la película de recubrimiento antiincrustante de la presente invención se forma a partir de la composición de recubrimiento antiincrustante. Por ejemplo, se recubre o se impregna una superficie de un sustrato con la composición de recubrimiento antiincrustante de la presente invención, y después se seca durante un periodo de tiempo estipulado, formando así una película de recubrimiento antiincrustante curada sobre la superficie del sustrato.

Por ejemplo, en un sustrato con una película de recubrimiento (por ejemplo, un sustrato antiincrustante) de la presente invención, se recubre una superficie del sustrato con una película de recubrimiento obtenida curando la composición de recubrimiento antiincrustante;

un método para producir un sustrato con una película de recubrimiento de la presente invención comprende una etapa de aplicar o impregnar la composición de recubrimiento antiincrustante sobre una superficie de un sustrato, y una etapa de curar la composición para formar una película de recubrimiento; y

un método para prevenir que un sustrato de la presente invención presente incrustaciones comprende una etapa de aplicar o impregnar la composición de recubrimiento antiincrustante sobre una superficie de un sustrato, y una etapa de curar la composición para formar una película de recubrimiento antiincrustante.

Ejemplos del sustrato incluyen un sustrato que está en contacto (por ejemplo, siempre o de manera intermitente) con agua de mar o agua dulce, y ejemplos más específicos incluyen una estructura submarina, una placa exterior de un barco, una red de pesca y un equipo de pesca.

La superficie del sustrato, al recubrirse con una película de recubrimiento antiincrustante de este tipo, puede prevenir durante un largo periodo que presente incrustaciones provocadas por animales acuáticos. El grosor (seco) de la película de recubrimiento antiincrustante puede ajustarse de manera arbitraria a la vista de la tasa de consumo de la película de recubrimiento, etc. Un grosor a modo de ejemplo es de 40 a 400  $\mu\text{m}$  por cada recubrimiento, preferiblemente de aproximadamente 40 a 200  $\mu\text{m}$  por cada recubrimiento.

**Ejemplos**

55 A continuación en el presente documento, la presente invención se describe adicionalmente con referencia a los ejemplos, pero debe interpretarse que la presente invención no se limita de ninguna manera a estos ejemplos. En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, el término "parte(s)" significa parte(s) en peso, y "%" con respecto a la indicación de un componente sólido significa % en peso, a menos que se indique lo contrario.

60 En la presente invención, incluyendo las tablas descritas a continuación, una simple referencia, por ejemplo, a "copolímero (A)" significa básicamente una "resina" que es un componente de formación de película de recubrimiento. La referencia, por ejemplo, a "copolímero (A)" con la indicación de un componente sólido también significa una "disolución o dispersión de resina" que contiene un componente volátil tal como un disolvente así como la resina que sirve como componente de formación de película de recubrimiento.

65 <Condiciones de medición de la viscosidad de Gardner>

Se midió la viscosidad de Gardner en las condiciones de una concentración de resina del 35% en peso y 25°C según la norma JIS K 7233-4,3, tal como se describe en el documento JP 2003-55890 A.

5 <Viscosidad>

Se midió la viscosidad a 25°C con un viscosímetro de tipo B.

<Componente sólido>

10 Un componente sólido significa un residuo de calentamiento proporcionado cuando una mezcla de reacción, un material de recubrimiento, una película de recubrimiento sin curar o similar que contiene un polímero, un disolvente, etc. se calienta y se seca durante 3 horas en un secador de aire caliente a 105°C para evaporar el disolvente, etc. El componente sólido incluye habitualmente una resina, un pigmento, etc. y pasa a ser un componente de formación de película de recubrimiento. Para el cálculo, los monómeros (ejemplos: tabla 2) contenidos en el material de recubrimiento o similares y capaces de formar una resina (componente sólido) mediante reacción también se incluyen en el componente sólido.

<Mediciones de peso molecular promedio en número (Mn) y peso molecular promedio en peso (Mw)>

20 Se midió el peso molecular promedio en peso (Mw) de una resina mediante el método de cromatografía de permeación en gel (GPC) con "HLC-8120GPC", fabricado por Tosoh Corporation, usando dos columnas de separación ( $\alpha$ -M) de "TSK-gel tipo  $\alpha$ ", fabricadas por Tosoh Corporation, y usando, como disolución de elución, dimetilformamida (DMF) a la que se le habían añadido 20 mM de LiBr. Se determinó el peso molecular promedio en peso de la resina en términos de poliestireno. Se midió el peso molecular promedio en número (Mn) de la resina mediante GPC tal como se describió anteriormente y se determinó en términos de poliestireno.

[Ejemplo de producción 1]

30 Producción de copolímero que contiene enlace de sal de metal de extremo de cadena lateral (a1-1)

En un matraz de cuatro bocas equipado con un condensador, un termómetro, un embudo de goteo y un agitador, se introdujeron 30 partes de monometil éter de propilenglicol (PGM) y 40 partes de xileno y, con agitación, se calentaron a 100°C. Posteriormente, con el embudo de goteo, se añadió mediante goteo una mezcla que consistía en monómeros y un iniciador de polimerización mostrados en la Tabla 1 a una velocidad constante a lo largo de 3 horas. Tras completarse la adición mediante goteo, se añadieron mediante goteo 1 parte de peroxoato de t-butilo y 10 partes de xileno a lo largo de 2 horas, y tras agitar durante 2 horas, se añadieron 20 partes de xileno, para así obtener una mezcla de reacción que contenía un copolímero que contiene enlace de sal de metal de extremo de cadena lateral (a1-1).

40 Se evaluaron la viscosidad de Gardner y el componente sólido (%), que son valores de propiedad del copolímero (a1-1) o de la mezcla de reacción que contenía el copolímero (a1-1) obtenido. Los resultados se exponen en la Tabla 1.

45 [Tabla 1]

<Tabla 1> Ejemplo de producción de copolímero que contiene enlace de sal de metal de extremo de cadena lateral (a1)

|  |  | Ejemplo de producción 1 |
|--|--|-------------------------|
| Copolímero que contiene enlace de sal de metal de extremo de cadena lateral (a1) |  | a1-1                    |
| (Met)acrilato de metal de ácido monobásico: monómero (a11)                       | metacrilato de cinc de ácido versático | 35                      |
| Otro monómero insaturado copolimerizable con monómero (a11): monómero (a12)      | acrilato de 2-metoxietilo              | 10                      |
|  | acrilato de 3-metoxibutilo             | 30                      |
|  | acrilato de etilo                      | 25                      |
| Iniciador de polimerización  | peróxido de t-butilo                   | 6                       |
| Valores de propiedad   | Viscosidad de Gardner                  | +Z                      |
|  | Componente sólido (%)                  | 50,5                    |

50 \*Los valores del monómero (a11), el monómero (a12) y el iniciador de polimerización indican partes en peso.

[Ejemplo de preparación 1]

55 Preparación de monómero que contiene metal (a21-1)

En un matraz de cuatro bocas equipado con un condensador, un termómetro, un embudo de goteo y un agitador, se introdujeron 85,4 partes de monometil éter de propilenglicol (PGM) y 40,7 partes de óxido de cinc y, con agitación, se calentaron a 75°C. Posteriormente, con el embudo de goteo, se añadió mediante goteo una mezcla que consistía en 43,1 partes de ácido metacrílico (MAA), 36,1 partes de ácido acrílico (AA) y 5 partes de agua a una velocidad constante a lo largo de 3 horas. Tras completarse la adición mediante goteo, la disolución de reacción se volvió transparente a partir de un estado blanco opaco. Tras agitar durante 2 horas, se añadieron 36 partes de monometil éter de propilenglicol, para así obtener un líquido de reacción que contenía un monómero que contiene metal (a21-1). Las cantidades cargadas de las materias primas se exponen en términos de razón molar, y la composición del líquido de reacción resultante se expone en términos de porcentaje en peso en la Tabla 2.

[Tabla 2]

<Tabla 2> Preparación de monómero que contiene metal (a21-1)

|                          |       | Cantidad cargada (razón molar) |     |     |      | Componente volátil (%) de líquido de reacción que contiene monómero que contiene metal |      | Componente sólido (%)* de líquido de reacción que contiene monómero que contiene metal |
|--------------------------|-------|--------------------------------|-----|-----|------|--|------|--|
|                          |       | MAA                            | AA  | ZnO | agua | PGM  | agua | componente sólido  |
| Ejemplo de preparación 1 | a21-1 | 0,5                            | 0,5 | 0,5 | 0,27 | 53,2   | 2    | 44,8   |

\*Componente sólido (%) contiene un monómero capaz de formar una resina mediante reacción.

[Ejemplo de producción 2]

Producción de copolímero que contiene enlace de sal de metal reticulada (a2-1)

En un matraz de cuatro bocas equipado con un condensador, un termómetro, un embudo de goteo y un agitador, se introdujeron 15 partes de monometil éter de propilenglicol (PGM) y 57 partes de xileno y, con agitación, se calentaron a 100°C. Posteriormente, con el embudo de goteo, se añadió mediante goteo una mezcla transparente que consistía en 52 partes del líquido de reacción del monómero que contiene metal (a21-1) obtenido en el Ejemplo de preparación 1, 1 parte de metacrilato de metilo (MMA), 66,2 partes de acrilato de etilo (EA), 5,4 partes de acrilato de 2-metoxietilo (2-MEA), 2,5 partes de azobisisobutironitrilo (AIBN, fabricado por Japan Hydrazine Company Inc.), 7 partes de azobismetilbutironitrilo (AMBN, fabricado por Japan Hydrazine Company Inc.), 1 parte de un agente de transferencia de cadena ("Nofmer MSD", fabricado por Nippon Oil & Fats Co., Ltd.) y 10 partes de xileno a una velocidad constante a lo largo de 6 horas. Tras completarse la adición mediante goteo, se añadieron mediante goteo 0,5 partes de peroxoato de t-butilo (TBPO) y 7 partes de xileno a lo largo de 30 minutos. Tras agitar durante 1 hora y 30 minutos, se añadieron 4,4 partes de xileno, para así obtener una mezcla de reacción transparente, de color amarillo claro, libre de productos insolubles, que contenía un copolímero que contiene enlace de sal de metal reticulada (a2-1). La composición de mezclado y los valores de propiedad del copolímero (a2-1) o de la mezcla de reacción que contenía el copolímero (a2-1) obtenido se exponen en la Tabla 3.

[Tabla 3]

<Tabla 3> Ejemplo de producción de copolímero que contiene enlace de sal de metal reticulada (a2)

| Copolímero que contiene enlace de sal de metal reticulada (a2)              |  | Ejemplo de producción 2 |
|---|--|-------------------------|
| Líquido de reacción de monómero que contiene metal: monómero (a21)          | a21-1                                  | 52                      |
| Otro monómero insaturado copolimerizable con monómero (a21): monómero (a22) | MMA                                    | 1                       |
|   | EA                                     | 66,2                    |
|   | 2-MEA                                  | 5,4                     |
| Iniciador   | AIBN                                   | 2,5                     |
|   | AMBN                                   | 7                       |
|   | TBPO                                   | 0,5                     |
| Agente de transferencia de cadena   | Nofmer MSD                             | 1                       |
| Valores de propiedad  | Viscosidad de Gardner                  | -Y                      |
|   | Componente sólido (%)                  | 45,6                    |
|   | Peso molecular promedio en número (Mn) | 1950                    |
|   | Peso molecular promedio en peso        | 5200                    |

|  |      |  |
|--|------|--|
|  | (Mw) |  |
|--|------|--|

[Ejemplo de producción 3]

5 Producción de copolímero que contiene enlace de sal de metal reticulada (a2-2)

Se preparó un copolímero que contiene enlace de sal de metal reticulada (a2-2) de la misma manera que en el Ejemplo de producción 1, excepto porque se cambiaron los componentes de combinación de la mezcla que contenía los monómeros y el iniciador de polimerización tal como se muestra en la Tabla 4. La composición de mezclado y los valores de propiedad del copolímero (a2-2) o de la mezcla de reacción que contenía el copolímero (a2-2) obtenido se exponen en la Tabla 4.

[Tabla 4]

15 <Tabla 4> Ejemplo de producción de copolímero que contiene enlace de sal de metal reticulada (a2)

| Copolímero que contiene enlace de sal de metal reticulada (a2)              |   | Ejemplo de producción 3 |
|---|---|-------------------------|
|   |   | a2-2                    |
| Monómero que contiene metal (a21)   | Diacrilato de cinc                        | 8                       |
|   | Dimetacrilato de cinc                     | 8                       |
| (Met)acrilato de metal de ácido monobásico: monómero (a22)                  | acrilato de cinc de ácido isoesteárico    | 12                      |
|   | metacrilato de cinc de ácido isoesteárico | 12                      |
| Otro monómero insaturado copolimerizable con monómero (a21): monómero (a22) | acrilato de 2-metoxietilo                 | 13                      |
|   | metacrilato de metilo                     | 13                      |
|   | acrilato de etilo                         | 34                      |
| Iniciador de polimerización   | peróxido de t-butilo                      | 5                       |
| Valores de propiedad  | Viscosidad de Gardner                     | -Y                      |
|   | Componente sólido (%)                     | 49,7                    |

[Ejemplo de producción 4]

20 Producción de copolímero de silil éster (a3-1)

En un recipiente de reacción equipado con un agitador, un condensador, un termómetro, un dispositivo de goteo, un tubo de introducción de nitrógeno y una camisa de calentamiento/enfriamiento, se introdujeron 100 partes de xileno, y se llevó a cabo el calentamiento y la agitación en una corriente de nitrógeno a una condición de temperatura de 85 °C. Manteniendo esta temperatura, desde el dispositivo de goteo se añadió mediante goteo una mezcla de 60 partes de acrilato de triisopropilsililo, 40 partes de metacrilato de metilo y 0,3 partes de 2,2'-azobisisobutironitrilo en el recipiente de reacción a lo largo de 2 horas. Después de eso, se llevó a cabo la agitación durante 4 horas a esta temperatura, y después se añadieron 0,4 partes de 2,2'-azobisisobutironitrilo, y se llevó a cabo adicionalmente la agitación durante 4 horas a esta temperatura, para así obtener una mezcla de reacción incolora y transparente que contenía un copolímero de silil éster (a3-1). La composición de mezclado y los valores de propiedad del copolímero (a3-1) o de la mezcla de reacción que contenía el copolímero (a3-1) se exponen en la Tabla 5.

[Tabla 5]

35 <Tabla 5> Ejemplo de producción de copolímero de silil éster (a3)

| Copolímero de silil éster (a3)      |   | Ejemplo de producción 4 |
|-------------------------------------|---|-------------------------|
|                                     |   | a3-1                    |
| Disolvente                          | xileno                                      | 100                     |
| Componentes añadidos mediante goteo | acrilato de triisopropilsililo              | 60                      |
|                                     | metacrilato de metilo                       | 40                      |
|                                     | 2,2'-azobisisobutironitrilo (etapa inicial) | 0,3                     |
|                                     | Total                                       | 200,3                   |
| Componente añadido                  | 2,2'-azobisisobutironitrilo (etapa final)   | 0,4                     |
| Valores de propiedad                | Componente sólido (%)                       | 51,2                    |
|                                     | Viscosidad (cps/25°C)                       | 408                     |
|                                     | Peso molecular promedio en número (Mn)      | 9735                    |
|                                     | Peso molecular promedio en peso (Mw)        | 55 650                  |

[Ejemplos 1 a 3 y ejemplo comparativo 1]

Producción de composición de recubrimiento antiincrustante-1

Se mezcló de manera homogénea la mezcla de reacción que contenía el copolímero que contiene enlace de sal de metal reticulada (a2-1) obtenido en el Ejemplo de producción 2, junto con el agente antiincrustante (B) y otros componentes, usando un agitador de pintura, para así producir una composición de recubrimiento antiincrustante que tenía una composición de mezclado tal como se muestra en la Tabla 6 (ejemplos 1-3 y ejemplo comparativo 1) (los valores en la tabla indican parte(s) en peso).

[Ejemplos 4 a 52 y ejemplos comparativos 2 a 11]

Producción de composición de recubrimiento antiincrustante-2

Se mezcló de manera homogénea la mezcla de reacción que contenía el copolímero que contiene enlace de sal de metal reticulada (a1-1), (a2-1) o (a2-1), obtenido en los Ejemplos de producción 1 a 3, o que contenía el copolímero de silil éster (a3-1) obtenido en el Ejemplo de producción 4, junto con el agente antiincrustante (B) y otros componentes, usando un agitador de pintura, para así producir una composición de recubrimiento antiincrustante que tenía una composición de mezclado tal como se muestra en las Tablas 8-1 a 8-6 (ejemplos 4-52 y ejemplos comparativos 2 a 11) (los valores en las tablas indican parte(s) en peso).

[Criterios para la evaluación de la propiedad antiincrustante estática basándose en un área de adhesión de organismos marinos, en los ejemplos y ejemplos comparativos]

Los criterios para la evaluación de la propiedad antiincrustante estática basándose en un área de adhesión de organismos marinos son los siguientes.

0 puntos: El área de adhesión de los organismos marinos es de aproximadamente el 100%.

1 punto: El área de adhesión de los organismos marinos es de aproximadamente el 51 al 99%.

2 puntos: El área de adhesión de los organismos marinos es de aproximadamente el 31 al 50%.

3 puntos: El área de adhesión de los organismos marinos es de aproximadamente el 11 al 30%.

4 puntos: El área de adhesión de los organismos marinos es de aproximadamente el 1 al 10%.

5 puntos: El área de adhesión de los organismos marinos es de aproximadamente el 0%.

<Experimento de la propiedad antiincrustante estática de película de recubrimiento antiincrustante [ejemplos 1 a 52 y ejemplos comparativos 1 a 11]>

Se recubrió una placa de acero pulida con chorro de arena (longitud de 300 mm x anchura de 100 mm x grosor de 3,2 mm) con un material de recubrimiento anticorrosivo epoxídico (material de recubrimiento epoxídico AC, nombre de producto: "Bannoh 500", fabricado por Chugoku Marine Paints, Ltd.) de modo que el grosor de película seca fuera de 150 µm, y después se recubrió adicionalmente con un material de recubrimiento de unión epoxídico (nombre de producto: "Bannoh 500N", fabricado por Chugoku Marine Paints, Ltd.) de modo que el grosor de película seca fuera de 100 µm. Posteriormente, se recubrió la placa resultante con la composición de recubrimiento antiincrustante producida en el ejemplo o el ejemplo comparativo una vez de modo que el grosor de película seca fuera de 100 µm, y después se secó a temperatura ambiente durante 7 días, para así preparar una placa de prueba con una película de recubrimiento antiincrustante. Los tres recubrimientos anteriores se llevaron a cabo cada uno en condiciones de 1 día/1 recubrimiento.

Se sumergió la placa de prueba preparada tal como se describió anteriormente y se dejó reposar durante 8 meses en la bahía de Hiroshima de la prefectura de Hiroshima. Durante este periodo de tiempo, se midió cada dos meses el área (%) de la adhesión sobre la superficie de película de recubrimiento de organismos marinos excluyendo la biopelícula. Según los [Criterios para la evaluación de la propiedad antiincrustante estática basándose en un área de adhesión de organismos marinos], se evaluó la propiedad antiincrustante estática de la película de recubrimiento antiincrustante. Los resultados se exponen en las Tablas 7, 9-1 a 9-6.

<Experimento de grado de consumo de película de recubrimiento antiincrustante [ejemplos 4 a 52 y ejemplos comparativos 2 a 11]>

Se recubrió una placa de cloruro de vinilo dura de 50 x 50 x 1,5 mm con la composición de recubrimiento antiincrustante producida en el ejemplo o el ejemplo comparativo, usando un aplicador, de modo que el grosor de película seca fuera de 250 µm. Se hizo girar la placa recubierta a 15 nudos y se midió cada mes el grado de consumo (disminución en el grosor de película) de la película de recubrimiento antiincrustante. Los resultados se exponen en las Tablas 9-1 a 9-6. La unidad del grado de consumo de la película de recubrimiento en las tablas es



“µm”.

<Experimento de la propiedad de película de recubrimiento antiincrustante [ejemplos 4 a 52 y ejemplos comparativos 2 a 11]>

5 Se recubrió un sustrato, que era una placa de acero pulida con chorro de arena recubierta con una película de recubrimiento anticorrosivo, con la composición de recubrimiento antiincrustante producida en el ejemplo o el ejemplo comparativo, de modo que el grosor de película seca fuera de 250 µm. Después, se sumergió en agua de mar esterilizada y filtrada durante 3 meses, y después se secó a temperatura ambiente durante 1 semana. Se  
10 recubrió cada una de las películas de recubrimiento antiincrustante deterioradas así obtenidas con una composición de recubrimiento anticorrosivo que tenía la misma composición, de modo que el grosor de película seca fuera de 250 µm, y después se secó la placa recubierta resultante durante 1 semana. Después, se sumergió en agua de mar esterilizada y filtrada a 50°C durante 6 meses, para observar la película de recubrimiento con respecto al  
15 agrietamiento y el desprendimiento. No hallar ningún agrietamiento ni desprendimiento se evaluó como AA; hallar un agrietamiento parcial se evaluó como BB; hallar un desprendimiento parcial se evaluó como CC; y hallar agrietamiento y desprendimiento a lo largo de toda la superficie se evaluó como DD. Los resultados se exponen en las Tablas 9-1 a 9-6.

[Tabla 6]

20 <Tabla 6> Composición de recubrimiento antiincrustante-1

|   | Ej. 1 | Ej. 2 | Ej. 3 | Ej. comp.1 |
|---|-------|-------|-------|------------|
| Copolímero que contiene enlace de sal de metal reticulada (a2-1) (componente sólido: 45,6%) | 100   | 100   | 100   | 100        |
| medetomidina  | 0,025 | 0,05  | 0,1   | -          |
| xileno  | 5     | 5     | 5     | -          |

[Tabla 7]

25 <Tabla 7> Resultado de la propiedad antiincrustante

| Periodo de inmersión | Ej. 1 | Ej. 2 | Ej. 3 | Ej. comp.1 |
|----------------------|-------|-------|-------|------------|
| 2 meses              | 4     | 4     | 5     | 2          |
| 4 meses              | 3     | 4     | 5     | 1          |
| 6 meses              | 2     | 3     | 5     | 0          |
| 8 meses              | 2     | 3     | 4     | 0          |

[Tabla 8-1]

30 <Tabla 8-1> Composición de recubrimiento antiincrustante-2

|   | Ej. 4 | Ej. 5 | Ej. 6 | Ej. 7 | Ej. 8 | Ej. 9 | Ej. 10 | Ej. 11 | Ej. 12 | Ej. 13 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| Copolímero que contiene enlace de sal de metal de extremo de cadena lateral (a1-1) (componente sólido: 50,5%) | 45    |       |       |       |       |       |        |        |        |        |
| Copolímero que contiene enlace de sal de metal reticulada (a2-1) (componente sólido: 45,6%)                   |       | 45    | 45    | 45    | 45    |       |        |        | 5      | 5      |
| Copolímero que contiene enlace de sal de metal reticulada (a2-2) (componente sólido: 49,7%)                   |       |       |       |       |       | 45    |        |        |        |        |
| Copolímero de silil éster (a3-1) (componente sólido: 51,2%)   |       |       |       |       |       |       | 45     | 30     |        |        |
| Colofonia   |       |       |       |       |       |       |        |        | 10     | 10     |
| Laroflex MP25**   |       |       |       |       |       |       |        |        | 5      | 5      |
| Parafina clorada  | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2      | 2      | 2      | 2      |
| Talco   | 15    | 15    | 15    | 15    | 15    | 15    | 15     | 3      | 3      | 3      |
| Óxido de cinc   | 10    | 10    | 10    | 10    | 15    | 10    | 10     | 3      | 3      | 3      |
| Sulfato de bario de sedimentación   | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     | 3      | 3      | 3      | 3      |
| Yeso desecado   | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1      | 1      | 1      | 1      |
| Óxido de hierro rojo  | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2      | 2      | 2      | 2      |
| Óxido cuproso   |       |       |       |       |       |       |        | 40     | 40     | 45     |
| Rodanuro de cobre   |       |       |       |       |       |       |        |        |        |        |

|   |     |     |     |      |      |     |     |     |      |      |
|---|-----|-----|-----|------|------|-----|-----|-----|------|------|
| Sal de cinc de bis(2-piridintiol-1-óxido)                             | 5   | 5   | 5   | 5    |      | 5   | 5   | 5   |      |      |
| Sal de cobre de bis(2-piridintiol-1-óxido)                            |     |     |     |      |      |     |     |     |      |      |
| SEA-NINE 211N***  |     |     |     |      |      |     |     |     | 5    |      |
| Piridin-trifenilborano  |     |     |     |      |      |     |     |     |      |      |
| Dicloro-N-((dimetilamino)sulfonyl)fluoro-N-(p-tolil)metanosulfenamida |     |     |     |      |      |     |     |     |      |      |
| 2-(p-clorofenil)-3-ciano-4-bromo-5-trifluorometilpirrol               |     |     |     |      |      |     |     |     |      |      |
| Medetomidina  | 0,1 | 0,4 | 0,1 | 0,05 | 0,05 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1  | 0,1  |
| Cera de polietileno oxidada (componente sólido: 20%)                  | 2   | 2   | 2   | 2    | 2    | 2   | 2   | 2   | 2    | 2    |
| Cera de amida de ácido graso (componente sólido: 20%)                 | 3   | 3   | 3   | 3    | 3    | 3   | 3   | 3   | 3    | 3    |
| Xileno  | 8,9 | 8,6 | 8,9 | 8,95 | 8,95 | 8,9 | 8,9 | 2,9 | 12,9 | 12,9 |
| Monometil éter de propilenglicol                                      | 3   | 3   | 3   | 3    | 3    | 3   | 3   | 3   | 3    | 3    |
| Partes en peso totales  | 100 | 100 | 100 | 100  | 100  | 100 | 100 | 100 | 100  | 100  |

\*\* Laroflex MP25 (BASF Japan Ltd.) \*\*\*SEA-NINE 211 (Rohm and Hass, 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona)

[Tabla 8-2]

5

<Tabla 8-2> Composición de recubrimiento antiincrustante-2

|   | Ej. 14 | Ej. 15 | Ej. 16 | Ej. 17 | Ej. 18 | Ej. 19 | Ej. 20 | Ej. 21 | Ej. 22 | Ej. 23 |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Copolímero que contiene enlace de sal de metal de extremo de cadena lateral (a1-1) (componente sólido: 50,5%) |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| Copolímero que contiene enlace de sal de metal reticulada (a2-1) (componente sólido: 45,6%)                   | 45     | 45     | 45     | 45     | 45     | 45     | 45     | 45     | 45     | 45     |
| Copolímero que contiene enlace de sal de metal reticulada (a2-2) (componente sólido: 49,7%)                   |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| Copolímero de silil éster (a3-1) (componente sólido: 51,2%)   |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| Colofonia   |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| Laroflex MP25   |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| Parafina clorada  | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      |
| Talco   | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     |
| Óxido de cinc   | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     |
| Sulfato de bario de sedimentación   | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      |
| Yeso desecado   | 1      | 1      | 1      | 1      | 1      | 1      | 1      | 1      | 1      | 1      |
| Óxido de hierro rojo  | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      |
| Óxido cuproso   |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| Rodanuro de cobre   |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| Sal de cinc de bis(2-piridintiol-1-óxido)   | 10     |        |        |        |        |        | 5      | 5      | 5      | 5      |
| Sal de cobre de bis(2-piridintiol-1-óxido)  |        | 10     |        |        |        |        |        |        |        |        |
| SEA-NINE 211 N  |        |        | 10     |        |        |        | 5      |        |        |        |
| Piridin-trifenilborano  |        |        |        | 10     |        |        |        | 5      |        |        |
| Dicloro-N-((dimetilamino)sulfonyl)fluoro-N-(p-tolil)metanosulfenamida   |        |        |        |        | 10     |        |        |        | 5      |        |
| 2-(p-clorofenil)-3-ciano-4-bromo-5-trifluorometilpirrol   |        |        |        |        |        | 10     |        |        |        | 5      |
| Medetomidina  | 0,1    | 0,1    | 0,1    | 0,1    | 0,1    | 0,1    | 0,1    | 0,1    | 0,1    | 0,1    |
| Cera de polietileno oxidada (componente sólido: 20%)  | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      |
| Cera de amida de ácido graso (componente sólido: 20%)   | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      |
| Xileno  | 8,9    | 8,9    | 8,9    | 8,9    | 8,9    | 8,9    | 8,9    | 8,9    | 8,9    | 8,9    |
| Monometil éter de propilenglicol  | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      |
| Partes en peso totales  | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    |

[Tabla 8-3]

10

&lt;Tabla 8-3&gt; Composición de recubrimiento antiincrustante-2

|   | Ej. 24 | Ej. 25 | Ej. 26 | Ej. 27 | Ej. 28 | Ej. 29 | Ej. 30 | Ej. 31 | Ej. 32 |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Copolímero que contiene enlace de sal de metal de extremo de cadena lateral (a1-1) (componente sólido: 50,5%) |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| Copolímero que contiene enlace de sal de metal reticulada (a2-1) (componente sólido: 45,6%)                   | 45     | 45     | 45     | 45     | 45     | 45     | 30     | 30     | 30     |
| Copolímero que contiene enlace de sal de metal reticulada (a2-2) (componente sólido: 49,7%)                   |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| Copolímero de silil éster (a3-1) (componente sólido: 51,2%)   |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| Colofonia   |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| Laroflex MP25   |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| Parafina clorada  | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      |
| Talco   | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 3      | 3      | 3      |
| Óxido de cinc   | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 3      | 3      | 3      |
| Sulfato de bario de sedimentación   | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      |
| Yeso desecado   | 1      | 1      | 1      | 1      | 1      | 1      | 1      | 1      | 1      |
| Óxido de hierro rojo  | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      |
| Óxido cuproso   |        |        |        |        |        |        | 40     | 45     |        |
| Rodanuro de cobre   |        |        |        |        |        |        |        |        | 40     |
| Sal de cinc de bis(2-piridintiol-1-óxido)   |        |        |        |        |        |        | 5      |        | 5      |
| Sal de cobre de bis(2-piridintiol-1-óxido)  |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| SEA-NINE 211N   | 5      | 5      | 5      |        |        |        |        |        |        |
| Piridin-trifenilborano  | 5      |        |        | 5      | 5      |        |        |        |        |
| Dicloro-N-((dimetilamino)sulfonyl)fluoro-N-(p-tolil)metanosulfenamida   |        | 5      |        | 5      |        | 5      |        |        |        |
| 2-(p-clorofenil)-3-ciano-4-bromo-5-trifluorometilpirrol   |        |        | 5      |        | 5      | 5      |        |        |        |
| Medetomidina  | 0,1    | 0,1    | 0,1    | 0,1    | 0,1    | 0,1    | 0,1    | 0,1    | 0,1    |
| Cera de polietileno oxidada (componente sólido: 20%)  | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      |
| Cera de amida de ácido graso (componente sólido: 20%)   | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      |
| Xileno  | 8,9    | 8,9    | 8,9    | 8,9    | 8,9    | 8,9    | 2,9    | 2,9    | 2,9    |
| Monometil éter de propilenglicol  | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      |
| Partes en peso totales  | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    |

[Tabla 8-4]

5

&lt;Tabla 8-4&gt; Composición de recubrimiento antiincrustante-2

|   | Ej. 33 | Ej. 34 | Ej. 35 | Ej. 36 | Ej. 37 | Ej. 38 | Ej. 39 | Ej. 40 | Ej. 41 | Ej. 42 |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Copolímero que contiene enlace de sal de metal de extremo de cadena lateral (a1-1) (componente sólido: 50,5%) |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| Copolímero que contiene enlace de sal de metal reticulada (a2-1) (componente sólido: 45,6%)                   | 45     | 45     | 45     | 45     | 45     | 45     | 45     | 45     | 45     | 45     |
| Copolímero que contiene enlace de sal de metal reticulada (a2-2) (componente sólido: 49,7%)                   |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| Copolímero de silil éster (a3-1) (componente sólido: 51,2%)   |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| Colofonia   |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| Laroflex MP25   |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| Parafina clorada  | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      |
| Talco   | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     |
| Óxido de cinc   | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     |
| Sulfato de bario de sedimentación   | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 9      | 9      | 9      | 9      |

|   |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Yeso desecado   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   |
| Óxido de hierro rojo  | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   |
| Óxido cuproso   |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
| Rodanuro de cobre   |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
| Sal de cinc de bis(2-piridintiol-1-óxido)                             | 3   |     |     |     |     |     | 2   | 2   | 2   | 2   |
| Sal de cobre de bis(2-piridintiol-1-óxido)                            |     | 3   |     |     |     |     |     |     |     |     |
| SEA-NINE 211N   |     |     | 3   |     |     |     | 2   |     |     |     |
| Piridin-trifenilborano  |     |     |     | 3   |     |     |     | 2   |     |     |
| Dicloro-N-((dimetilamino)sulfonil)fluoro-N-(p-tolil)metanosulfenamida |     |     |     |     | 3   |     |     |     | 2   |     |
| 2-(p-clorofenil)-3-ciano-4-bromo-5-trifluorometilpirrol               |     |     |     |     |     | 3   |     |     |     | 2   |
| Medetomidina  | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| Cera de polietileno oxidada (componente sólido: 20%)                  | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   |
| Cera de amida de ácido graso (componente sólido: 20%)                 | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   |
| Xileno  | 8,9 | 8,9 | 8,9 | 8,9 | 8,9 | 8,9 | 8,9 | 8,9 | 8,9 | 8,9 |
| Monometil éter de propilenglicol                                      | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   |
| Partes en peso totales  | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

[Tabla 8-5]

&lt;Tabla 8-5&gt; Composición de recubrimiento antiincrustante-2

5

|   | Ej. 43 | Ej. 44 | Ej. 45 | Ej. 46 | Ej. 47 | Ej. 48 | Ej. 49 | Ej. 50 | Ej. 51 | Ej. 52 |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Copolímero que contiene enlace de sal de metal de extremo de cadena lateral (a1-1) (componente sólido: 50,5%) |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| Copolímero que contiene enlace de sal de metal reticulada (a2-1) (componente sólido: 45,6%)                   | 45     | 45     | 45     | 45     | 45     | 45     | 30     | 30     | 30     | 45     |
| Copolímero que contiene enlace de sal de metal reticulada (a2-2) (componente sólido: 49,7%)                   |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| Copolímero de éster silícicosilil éster (a3-1) (componente sólido: 51,2%)                                     |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| Colofonia   |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| Laroflex MP25   |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| Parafina clorada  | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      |
| Talco   | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 15     |
| Óxido de cinc   | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 15     |
| Sulfato de bario de sedimentación   | 9      | 9      | 9      | 9      | 9      | 9      | 10     | 10     | 10     | 3      |
| Yeso desecado   | 1      | 1      | 1      | 1      | 1      | 1      | 1      | 1      | 1      | 1      |
| Óxido de hierro rojo  | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      |
| Óxido cuproso   |        |        |        |        |        |        | 20     | 20     |        |        |
| Rodanuro de cobre   |        |        |        |        |        |        |        |        | 20     |        |
| Sal de cinc de bis(2-piridintiol-1-óxido)   |        |        |        |        |        |        | 1      |        | 1      |        |
| Sal de cobre de bis(2-piridintiol-1-óxido)  |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| SEA-NINE 211N   | 2      | 2      | 2      |        |        |        |        |        |        |        |
| Piridin-trifenilborano  | 2      |        |        | 2      | 2      |        |        |        |        |        |
| Dicloro-N-((dimetilamino)sulfonil)fluoro-N-(p-tolil)metanosulfenamida   |        | 2      |        | 2      |        | 2      |        |        |        |        |
| 2-(p-clorofenil)-3-ciano-4-bromo-5-trifluorometilpirrol   |        |        | 2      |        | 2      | 2      |        |        |        |        |
| Medetomidina  | 0,1    | 0,1    | 0,1    | 0,1    | 0,1    | 0,1    | 0,1    | 0,1    | 0,1    | 0,1    |
| Cera de polietileno oxidada (componente sólido: 20%)  | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      |
| Cera de amida de ácido graso (componente sólido: 20%)   | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      |
| Xileno  | 8,9    | 8,9    | 8,9    | 8,9    | 8,9    | 8,9    | 5,9    | 6,9    | 5,9    | 8,9    |
| Monometil éter de propilenglicol  | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      |
| Partes en peso totales  | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    |

[Tabla 8-6]

<Tabla 8-6> Composición de recubrimiento antiincrustante-2

|   | Ej. comp. 2 | Ej. comp. 3 | Ej. comp. 4 | Ej. comp. 5 | Ej. comp. 6 | Ej. comp. 7 | Ej. comp. 8 | Ej. comp. 9 | Ej. comp. 10 | Ej. comp. 11 |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
| Copolímero que contiene enlace de sal de metal de extremo de cadena lateral (a1-1) (componente sólido: 50,5%) | 45          |             |             |             |             |             |             |             |              |              |
| Copolímero que contiene enlace de sal de metal reticulada (a2-1) (componente sólido: 45,6%)                   |             |             | 45          |             | 45          |             |             | 5           | 5            |              |
| Copolímero que contiene enlace de sal de metal reticulada (a2-2) (componente sólido: 49,7%)                   |             | 45          |             |             |             |             |             |             |              |              |
| Copolímero de silil éster (a3-1) (componente sólido: 51,2%)   |             |             |             | 45          |             |             | 30          |             |              |              |
| Colofonia   |             |             |             |             |             |             |             | 10          | 10           |              |
| Laroflex MP25   |             |             |             |             |             |             |             | 5           | 5            |              |
| Paraloid B-66 (100%) resina*  |             |             |             |             |             | 20,7        |             |             |              | 20,7         |
| Parafina clorada  | 2           | 2           | 2           | 2           | 2           | 2           | 2           | 2           | 2            | 2            |
| Talco   | 15          | 15          | 15          | 15          | 15          | 15          | 3           | 3           | 3            | 15           |
| Óxido de cinc   | 10          | 10          | 10          | 10          | 15          | 15          | 3           | 3           | 3            | 15           |
| Sulfato de bario de sedimentación   | 3           | 3           | 3           | 3           | 3           | 3           | 3           | 3           | 3            | 3            |
| Yeso desecado   | 1           | 1           | 1           | 1           | 1           | 1           | 1           | 1           | 1            | 1            |
| Óxido de hierro rojo  | 2           | 2           | 2           | 2           | 2           | 2           | 2           | 2           | 2            | 2            |
| Óxido cuproso   |             |             |             |             |             |             | 45          | 40          | 45           |              |
| Rodanuro de cobre   |             |             |             |             |             |             |             |             |              |              |
| Sal de cinc de bis(2-piridintiol-1-óxido)   | 5           | 5           | 5           | 5           |             |             |             |             |              |              |
| Sal de cobre de bis(2-piridintiol-1-óxido)  |             |             |             |             |             |             |             |             |              |              |
| SEA-NINE 211N   |             |             |             |             |             | 5           |             | 5           |              |              |
| Piridin-trifenilborano  |             |             |             |             |             |             |             |             |              |              |
| Dicloro-N-((dimetilamino)sulfonil)fluoro-N-(p-tolil) metanosulfenamida  |             |             |             |             |             |             |             |             |              |              |
| 2-(p-clorofenil)-3-ciano-4-bromo-5-trifluorometilpirrol   |             |             |             |             |             |             |             |             |              |              |
| Medetomidina  |             |             |             |             |             | 0,1         |             |             |              | 0,1          |
| Cera de polietileno oxidada (componente sólido: 20%)  | 2           | 2           | 2           | 2           | 2           | 2           | 2           | 2           | 2            | 2            |
| Cera de amida de ácido graso (componente sólido: 20%)   | 3           | 3           | 3           | 3           | 3           | 3           | 3           | 3           | 3            | 3            |
| Xileno  | 9           | 9           | 9           | 9           | 9           | 28,2        | 3           | 13          | 13           | 33,2         |
| Monometil éter de propilenglicol  | 3           | 3           | 3           | 3           | 3           | 3           | 3           | 3           | 3            | 3            |
| Partes en peso totales  | 100         | 100         | 100         | 100         | 100         | 100         | 100         | 100         | 100          | 100          |

5

\* Resina Paraloid B-66 (MMA/BMA = 50/50; 100%) (Rohm and Hass)

[Tabla 9-1]

10 <Tabla 9-1 > Resultados de propiedad antiincrustante-2

|   | Ej. 4 | Ej. 5 | Ej. 6 | Ej. 7 | Ej. 8 | Ej. 9 | Ej. 10 | Ej. 11 | Ej. 12 | Ej. 13 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| Propiedad antiincrustante estática / de 0 a 5 puntos (inmersión en agua de mar durante 2 meses) | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     | 5      | 5      | 5      | 5      |
| Propiedad antiincrustante estática / de 0 a 5 puntos (inmersión en agua de mar durante 4 meses) | 5     | 5     | 5     | 5     | 4     | 5     | 5      | 5      | 5      | 5      |
| Propiedad antiincrustante estática / de 0 a 5 puntos (inmersión en agua de mar)                 | 5     | 5     | 5     | 5     | 3     | 5     | 5      | 5      | 5      | 5      |

|  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| durante 6 meses)   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| Propiedad antiincrustante<br>estática / de 0 a 5 puntos<br>(inmersión en agua de mar<br>durante 8 meses) | 5     | 5     | 5     | 5     | 3     | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     |
| Grado de consumo de película<br>de recubrimiento, 3 meses  | 30,7  | 34,2  | 34,5  | 34,5  | 33,2  | 32,1  | 32,2  | 35,2  | 29,3  | 28,7  |
| Grado de consumo de película<br>de recubrimiento, 6 meses  | 65,2  | 72,3  | 73,2  | 72,9  | 60,1  | 67,6  | 68,2  | 74,1  | 53,3  | 54,4  |
| Razón de grado de consumo de<br>película de recubrimiento (6<br>meses / 3 meses)                         | 2,124 | 2,114 | 2,122 | 2,113 | 1,810 | 2,106 | 2,118 | 2,105 | 1,819 | 1,895 |
| Experimento de propiedad   | AA    | AA    | AA    | AA    | AA    | AA    | AA    | AA    | AA    | AA    |

[Tabla 9-2]

<Tabla 9-2> Resultados de propiedad antiincrustante-2

5

|  | Ej. 14 | Ej. 15 | Ej. 16 | Ej. 17 | Ej. 18 | Ej. 19 | Ej. 20 | Ej. 21 | Ej. 22 | Ej. 23 |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Propiedad antiincrustante<br>estática / de 0 a 5 puntos<br>(inmersión en agua de mar<br>durante 2 meses) | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      |
| Propiedad antiincrustante<br>estática / de 0 a 5 puntos<br>(inmersión en agua de mar<br>durante 4 meses) | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      |
| Propiedad antiincrustante<br>estática / de 0 a 5 puntos<br>(inmersión en agua de mar<br>durante 6 meses) | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      |
| Propiedad antiincrustante<br>estática / de 0 a 5 puntos<br>(inmersión en agua de mar<br>durante 8 meses) | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      |
| Grado de consumo de película<br>de recubrimiento, 3 meses  | 33,6   | 33,9   | 31,2   | 31,5   | 33,5   | 33,3   | 34,7   | 32,9   | 33,5   | 34,5   |
| Grado de consumo de película<br>de recubrimiento, 6 meses  | 73,5   | 72,5   | 56,4   | 58,0   | 62,1   | 63,1   | 73,0   | 69,2   | 70,7   | 78,1   |
| Razón de grado de consumo de<br>película de recubrimiento (6<br>meses / 3 meses)                         | 2,188  | 2,139  | 1,808  | 1,841  | 1,854  | 1,895  | 2,104  | 2,103  | 2,110  | 2,264  |
| Experimento de propiedad   | AA     | AA     | AA     | AA     | AA     | AA     | AA     | AA     | AA     | AA     |

[Tabla 9-3]

<Tabla 9-3> Resultados de propiedad antiincrustante-2

10

|  | Ej. 24 | Ej. 25 | Ej. 26 | Ej. 27 | Ej. 28 | Ej. 29 | Ej. 30 | Ej. 31 | Ej. 32 |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Propiedad antiincrustante<br>estática / de 0 a 5 puntos<br>(inmersión en agua de mar<br>durante 2 meses) | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      |
| Propiedad antiincrustante<br>estática / de 0 a 5 puntos<br>(inmersión en agua de mar<br>durante 4 meses) | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      |
| Propiedad antiincrustante<br>estática / de 0 a 5 puntos<br>(inmersión en agua de mar<br>durante 6 meses) | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      |
| Propiedad antiincrustante<br>estática / de 0 a 5 puntos<br>(inmersión en agua de mar<br>durante 8 meses) | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      |

ES 2 631 529 T3

|  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Grado de consumo de película de recubrimiento, 3 meses                     | 30,1  | 30,9  | 32,1  | 32,0  | 33,8  | 33,5  | 34,5  | 30,1  | 32,1  |
| Grado de consumo de película de recubrimiento, 6 meses                     | 54,5  | 56,3  | 59,5  | 58,0  | 62,7  | 62,4  | 72,8  | 54,3  | 68,3  |
| Razón de grado de consumo de película de recubrimiento (6 meses / 3 meses) | 1,811 | 1,822 | 1,854 | 1,813 | 1,855 | 1,863 | 2,110 | 1,804 | 2,128 |
| Experimento de propiedad   | AA    | AA    | AA    | AA    | AA    | AA    | AA    | AA    | AA    |

[Tabla 9-4]

<Tabla 9-4> Resultados de propiedad antiincrustante-2

5

|   | Ej. 33 | Ej. 34 | Ej. 35 | Ej. 36 | Ej. 37 | Ej. 38 | Ej. 39 | Ej. 40 | Ej. 41 | Ej. 42 |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Propiedad antiincrustante estática / de 0 a 5 puntos (inmersión en agua de mar durante 2 meses) | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      |
| Propiedad antiincrustante estática / de 0 a 5 puntos (inmersión en agua de mar durante 4 meses) | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      |
| Propiedad antiincrustante estática / de 0 a 5 puntos (inmersión en agua de mar durante 6 meses) | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      |
| Propiedad antiincrustante estática / de 0 a 5 puntos (inmersión en agua de mar durante 8 meses) | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      |
| Grado de consumo de película de recubrimiento, 3 meses  | 33,2   | 33,1   | 31,2   | 32,6   | 32,3   | 33,1   | 32,1   | 33,2   | 32,9   | 34,7   |
| Grado de consumo de película de recubrimiento, 6 meses  | 71,7   | 71,2   | 56,5   | 59,8   | 59,5   | 62,5   | 67,5   | 69,9   | 69,2   | 77,2   |
| Razón de grado de consumo de película de recubrimiento (6 meses / 3 meses)                      | 2,160  | 2,151  | 1,811  | 1,834  | 1,842  | 1,888  | 2,103  | 2,105  | 2,103  | 2,225  |
| Experimento de propiedad  | AA     | AA     | AA     | AA     | AA     | AA     | AA     | AA     | AA     | AA     |

[Tabla 9-5]

<Tabla 9-5> Resultados de propiedad antiincrustante-2

10

|   | Ej. 43 | Ej. 44 | Ej. 45 | Ej. 46 | Ej. 47 | Ej. 48 | Ej. 49 | Ej. 50 | Ej. 51 | Ej. 52 |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Propiedad antiincrustante estática / de 0 a 5 puntos (inmersión en agua de mar durante 2 meses) | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      |
| Propiedad antiincrustante estática / de 0 a 5 puntos (inmersión en agua de mar durante 4 meses) | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 4      |
| Propiedad antiincrustante estática / de 0 a 5 puntos (inmersión en agua de mar durante 6 meses) | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 3      |
| Propiedad antiincrustante estática / de 0 a 5 puntos (inmersión en agua de mar durante 8 meses) | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 3      |
| Grado de consumo de película de recubrimiento, 3 meses  | 32,5   | 32,6   | 33,4   | 32,1   | 34,7   | 33,5   | 35,1   | 31,8   | 33,0   | 33,8   |
| Grado de consumo de película de recubrimiento, 6 meses  | 58,9   | 59,3   | 60,6   | 58,2   | 63,5   | 62,1   | 73,9   | 57,3   | 69,4   | 61,8   |
| Razón de grado de consumo de  | 1,812  | 1,819  | 1,814  | 1,813  | 1,830  | 1,854  | 2,105  | 1,802  | 2,103  | 1,828  |

ES 2 631 529 T3

|   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| película de recubrimiento (6 meses / 3 meses) |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| Experimento de propiedad                      | AA | AA | AA | AA | AA | AA | AA | AA | AA | AA |

[Tabla 9-6]

<Tabla 9-6> Resultados de propiedad antiincrustante-2

5

|   | Ej. comp. 2 | Ej. comp. 3 | Ej. comp. 4 | Ej. comp. 5 | Ej. comp. 6 | Ej. comp. 7 | Ej. comp. 8 | Ej. comp. 9 | Ej. comp. 10 | Ej. comp. 11 |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
| Propiedad antiincrustante estática / de 0 a 5 puntos (inmersión en agua de mar durante 2 meses) | 2           | 2           | 2           | 2           | 1           | 3           | 3           | 4           | 2            | 2            |
| Propiedad antiincrustante estática / de 0 a 5 puntos (inmersión en agua de mar durante 4 meses) | 1           | 1           | 2           | 1           | 1           | 0           | 3           | 3           | 2            | 1            |
| Propiedad antiincrustante estática / de 0 a 5 puntos (inmersión en agua de mar durante 6 meses) | 1           | 1           | 1           | 1           | 0           | 0           | 2           | 2           | 1            | 0            |
| Propiedad antiincrustante estática / de 0 a 5 puntos (inmersión en agua de mar durante 8 meses) | 1           | 1           | 1           | 1           | 0           | 0           | 1           | 2           | 1            | 0            |
| Grado de consumo de película de recubrimiento, 3 meses  | 29,4        | 31,0        | 32,3        | 29,9        | 29,3        | 5,8         | 29,5        | 27,2        | 26,9         | 3,9          |
| Grado de consumo de película de recubrimiento, 6 meses  | 51,3        | 55,1        | 56,3        | 53,7        | 51,9        | 6,6         | 51,6        | 47,4        | 46,3         | 4,3          |
| Razón de grado de consumo de película de recubrimiento (6 meses / 3 meses)                      | 1,745       | 1,777       | 1,743       | 1,796       | 1,771       | 1,138       | 1,749       | 1,743       | 1,721        | 1,103        |
| Experimento de propiedad  | AA          | AA          | AA          | AA          | AA          | CC          | AA          | AA          | AA           | CC           |



## REIVINDICACIONES

1. Una composición de recubrimiento antiincrustante que comprende un copolímero hidrolizable (A) y un agente antiincrustante (B),

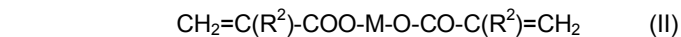
5 en la que el copolímero hidrolizable (A) es al menos un copolímero hidrolizable seleccionado del grupo que consiste en:

10 (a1) un copolímero que contiene enlace de sal de metal que es una resina acrílica o una resina de poliéster y tiene un grupo terminal de cadena lateral representado por la fórmula general (I):



15 [en la fórmula (I), M es cinc o cobre y  $R^1$  es un grupo orgánico];

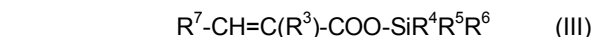
(a2) un copolímero que contiene enlace de sal de metal que tiene una unidad de componente derivada de un monómero (a21) representado por la fórmula general (II):



20 [en la fórmula (II), M es cinc o cobre y  $R^2$  es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo], y

una unidad de componente derivada de otro monómero insaturado (a22) copolimerizable con el monómero (a21); y

25 (a3) un copolímero de silil éster que tiene una unidad de componente derivada de un monómero (a31) representado por la fórmula general (III):



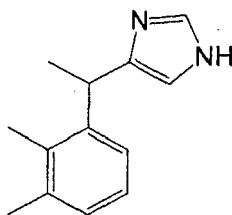
30 [en la fórmula (III),  $R^3$  es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,

$R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  son cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado, y

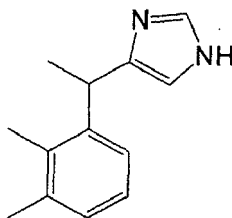
35  $R^7$  es un átomo de hidrógeno o  $\text{R}^8\text{-O-CO-}$  (en el que  $R^8$  es un grupo orgánico o un grupo sililo representado por  $\text{-SiR}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}$ , en el que  $R^9$ ,  $R^{10}$  y  $R^{11}$  son cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado)] y opcionalmente

40 una unidad de componente derivada de otro monómero insaturado (a32) copolimerizable con el monómero (a31), y

en la que el agente antiincrustante (B) comprende al menos un compuesto representado por la siguiente fórmula estructural:



- 45 2. La composición de recubrimiento antiincrustante según la reivindicación 1, que comprende de 0,01 a 200 partes en peso de un compuesto representado por la siguiente fórmula estructural:

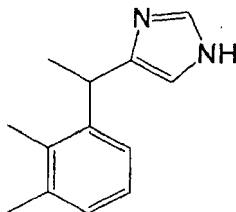


50

basándose en 100 partes en peso del copolímero hidrolizable (A).

3. La composición de recubrimiento antiincrustante según la reivindicación 1 o 2, que comprende además un agente antiincrustante distinto de un compuesto representado por la siguiente fórmula estructural:

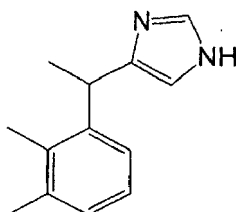
5



como agente antiincrustante (B).

4. La composición de recubrimiento antiincrustante según la reivindicación 3, en la que el agente antiincrustante distinto de un compuesto representado por la siguiente fórmula estructural:

10



- es al menos un agente antiincrustante seleccionado del grupo que consiste en óxido cuproso, rodanuro de cobre, piritona de cobre, piritona de cinc, 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona, complejo de trifenilboro-amina, dicloro-N-((dimetilamino)sulfonil)fluoro-N-(p-tolil)metanosulfenamida, 2-(p-clorofenil)-3-ciano-4-bromo-5-trifluorometilpirrol, cobre, N,N-dimetildiclorofenilurea, 2,4,6-triclorofenilmaleimida, 2-metil-4-terc-butilamino-6-ciclopropil-S-triazina, 2,4,5,6-tetracloroisofaltonitrilo, bisdimetilditiocarbamoilo-etilbisditiocarbamato de cinc, clorometil-n-octildisulfuro, N,N'-dimetil-N'-fenil-(N-fluorodichlorometiltio)sulfamida, disulfuro de tetraalquiltiuram, dimetilditiocarbamato de cinc, etilbisditiocarbamato de cinc, 2,3-dicloro-N-(2',6'-diethylfenil)maleimida y 2,3-dicloro-N-(2'-etil-6'-metilfenil)maleimida.

5. La composición de recubrimiento antiincrustante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el copolímero que contiene enlace de sal de metal (a1) es un copolímero de dos o más clases de (met)acrilatos de metal de ácido monobásico representados cada uno por la fórmula general (IV):

25



30

[en la fórmula (IV), M es cinc o cobre, R<sup>1</sup> es un grupo orgánico y R<sup>2</sup> es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo].

6. La composición de recubrimiento antiincrustante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el copolímero que contiene enlace de sal de metal (a1) es un copolímero que contiene una unidad de componente derivada de un (met)acrilato de metal de ácido monobásico representado por la fórmula general (IV):

35



40

[en la fórmula (IV), M es cinc o cobre, R<sup>1</sup> es un grupo orgánico y R<sup>2</sup> es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo], y

una unidad de componente derivada de al menos un monómero insaturado seleccionado del grupo que consiste en un (met)acrilato de alquilo, un (met)acrilato de alcoxilquilo y un (met)acrilato de hidroxialquilo.

45

7. La composición de recubrimiento antiincrustante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que en el copolímero que contiene enlace de sal de metal (a1), cinc y/o cobre atribuidos a la estructura de la fórmula (I) están contenidos en una cantidad del 0,5 al 20% en peso del copolímero (a1).

50

8. La composición de recubrimiento antiincrustante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el monómero (a21) contiene al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en diacrilato

de cinc, dimetacrilato de cinc, diacrilato de cobre y dimetacrilato de cobre.

- 5 9. La composición de recubrimiento antiincrustante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el monómero insaturado (a22) contiene al menos un monómero insaturado seleccionado del grupo que consiste en un (met)acrilato de alquilo, un (met)acrilato de alcoxilalquilo y un (met)acrilato de hidroxialquilo.
- 10 10. La composición de recubrimiento antiincrustante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el monómero insaturado (a22) contiene un (met)acrilato de metal de ácido monobásico representado por la fórmula general (IV):
- 10 
$$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^2)\text{-COO-M-O-COR}^1 \quad (\text{IV})$$
- 15 [en la fórmula (IV), M es cinc o cobre,  $\text{R}^1$  es un grupo orgánico y  $\text{R}^2$  es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo].
- 15 11. La composición de recubrimiento antiincrustante según la reivindicación 10, en la que el monómero insaturado (a22) contiene el (met)acrilato de metal de ácido monobásico representado por la fórmula general (IV) y al menos un monómero insaturado seleccionado del grupo que consiste en un (met)acrilato de alquilo, un (met)acrilato de alcoxilalquilo y un (met)acrilato de hidroxialquilo.
- 20 12. La composición de recubrimiento antiincrustante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que en el copolímero que contiene enlace de sal de metal (a2), cinc y/o cobre atribuidos a la estructura de la fórmula (II) están contenidos en una cantidad del 0,5 al 20% en peso del copolímero (a2).
- 25 13. La composición de recubrimiento antiincrustante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en la que el grupo orgánico  $\text{R}^1$  del copolímero que contiene enlace de sal de metal (a1) es un residuo de ácido orgánico formado a partir de un ácido monobásico y el residuo de ácido orgánico es un grupo hidrocarbonado alifático saturado o insaturado que tiene de 2 a 30 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado alicíclico saturado o insaturado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 18 átomos de carbono o un grupo sustituido de los mismos.
- 30 14. La composición de recubrimiento antiincrustante según una cualquiera de las reivindicaciones 5, 6, 10 y 11, en la que el grupo orgánico  $\text{R}^1$  del (met)acrilato de metal de ácido monobásico representado por la fórmula (IV) es un residuo de ácido orgánico formado a partir de un ácido monobásico y el residuo de ácido orgánico es un grupo hidrocarbonado alifático saturado o insaturado que tiene de 2 a 30 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado alicíclico saturado o insaturado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 18 átomos de carbono o un grupo sustituido de los mismos.
- 35 15. La composición de recubrimiento antiincrustante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en la que el monómero (a31) contiene un (met)acrilato de trialkilsililo.
- 40 16. La composición de recubrimiento antiincrustante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en la que el monómero insaturado (a32) contiene al menos un monómero insaturado seleccionado del grupo que consiste en un (met)acrilato de alquilo, un (met)acrilato de alcoxilalquilo y un (met)acrilato de hidroxialquilo.
- 45 17. La composición de recubrimiento antiincrustante según la reivindicación 1, que comprende además piritona de cobre o piritona de cinc como agente antiincrustante (B).
- 50 18. Una película de recubrimiento antiincrustante formada a partir de la composición de recubrimiento antiincrustante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17.
- 55 19. Un sustrato con una película de recubrimiento en el que una superficie del sustrato está recubierta con una película de recubrimiento obtenida curando la composición de recubrimiento antiincrustante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17.
- 60 20. Un método para producir un sustrato con una película de recubrimiento que comprende una etapa de aplicar o impregnar la composición de recubrimiento antiincrustante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17 sobre una superficie de un sustrato y una etapa de curar la composición para formar una película de recubrimiento.