

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 573**

51 Int. Cl.:

C09D 133/04 (2006.01)
B05D 5/00 (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01)
B63B 59/04 (2006.01)
C09D 5/16 (2006.01)
C09D 7/12 (2013.01)
C09D 143/04 (2006.01)
C08K 3/30 (2006.01)
C09D 157/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.03.2014** **PCT/JP2014/055320**
87 Fecha y número de publicación internacional: **18.09.2014** **WO14141927**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.03.2014** **E 14764152 (6)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018** **EP 2975095**

54 Título: **Composición de recubrimiento antiincrustante, película de recubrimiento antiincrustante formada usando dicha composición y artículo recubierto que tiene película de recubrimiento antiincrustante sobre la superficie**

30 Prioridad:

15.03.2013 JP 2013053584

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.04.2018

73 Titular/es:

Nitto Kasei Co., Ltd. (100.0%)
17-14, Nishiawaji 3-chome Higashiyodogawa-ku
Osaka-shiOsaka 533-0031, JP

72 Inventor/es:

MATSUKI, TAKASHI

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 665 573 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, película de recubrimiento antiincrustante formada usando dicha composición y artículo recubierto que tiene película de recubrimiento antiincrustante sobre la superficie

Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición de recubrimiento antiincrustante y a un objeto recubierto que tiene, en su superficie, una película de recubrimiento antiincrustante formada usando la composición.

Antecedentes de la técnica

Los organismos acuáticos incrustantes tales como los percebes, los gusanos tubícolas, los mejillones comunes, *Bugula neritina*, los tunicados, las algas verdes, las lechugas marinas y los limos se adhieren a los buques (en especial, a los cascos de los buques), a las herramientas de pesca tales como redes de pesca y accesorios de redes de pesca y a las estructuras sumergidas en agua del mar, tales como los acueductos de las centrales eléctricas, provocando disfunciones, afectando al aspecto y generando otros problemas de los buques, etc.

Dado que se han prohibido los copolímeros orgánicos convencionales que contienen estaño, se han desarrollado copolímeros que contienen grupos triorganosililo que tienen baja toxicidad y que no dañan el medio ambiente, y se han usado para los materiales de recubrimiento antiincrustantes (Literatura de patente 1).

Cuando se usa el copolímero que contiene éster de triorganosililo, el copolímero se disuelve inicialmente en agua de mar a una velocidad constante. La velocidad de disolución de la película de recubrimiento aumenta gradualmente, y se vuelve excesivamente alta tras un largo período de tiempo. Desafortunadamente, esto dificulta el diseño del material de recubrimiento. Por lo anterior, se desvela un material de recubrimiento antiincrustante que ejerce la disolución estable a largo plazo de la película de recubrimiento mediante el uso de colofonia, un derivado de colofonia o una sal metálica de la misma, además del copolímero que contiene éster de triorganosililo (Literatura de patente 2).

Aunque el material de recubrimiento antiincrustante puede ejercer la disolución estable a largo plazo de la película de recubrimiento, la película de recubrimiento, tras un remojo a largo plazo en agua de mar, tiende a sufrir defectos tales como el agrietamiento. Para proporcionar una solución a estos problemas, se han presentado diversas propuestas, incluyendo la mezcla del copolímero que contiene éster de triorganosililo con una resina adicional, un plastificante, otros diversos aditivos, etc.

Aunque el material de recubrimiento antiincrustante mezclado con resina adicional ha mejorado las propiedades de la película de recubrimiento con respecto al agrietamiento, etc., hasta cierto punto, el material ya no puede lograr la disolución estable a largo plazo de la película de recubrimiento (Literaturas de patente 3 a 6). Además, cuando se añade una pequeña cantidad del plastificante, el material de recubrimiento antiincrustante mezclado con plastificante apenas ejerce un efecto ventajoso. Por el contrario, cuando se añade una gran cantidad del plastificante, se mejoran las propiedades de la película de recubrimiento con respecto al agrietamiento, etc., en cierta medida. Desafortunadamente, la película de recubrimiento es frágil, y la disolución de la película de recubrimiento se vuelve demasiado alta. Además, el material de recubrimiento antiincrustante mezclado con fibra como otro aditivo puede producir un efecto de prevención de un defecto de la película de recubrimiento tal como el agrietamiento. Desafortunadamente, la disolución de la película de recubrimiento disminuye de forma que no se puede lograr la disolución estable a largo plazo de la película de recubrimiento (Literatura de patente 7).

La Literatura de patente 8 desvela una composición de recubrimiento antiincrustante que comprende el 30 % en masa de un copolímero (contenido de sólidos del 49,7 %), obtenido a partir de acrilato de triisopropilsililo, metacrilato de metilo y acrilato de etilo, y el 1 % en masa de yeso calcinado (hemihidrato de yeso).

Hasta el momento, no existe una composición de recubrimiento antiincrustante que pueda mantener el rendimiento antiincrustante y la disolución estable de la película de recubrimiento sin causar defectos en la película de recubrimiento, tales como el agrietamiento durante el tratamiento con agua de mar a largo plazo.

Lista de citas**Literatura de patentes**

Literatura de patente 1: JP-A-Hei 7-102193.

Literatura de patente 2: JP-A-Hei 10-30071.

Literatura de patente 3: JP-A-Hei 8-269390.

Literatura de patente 4: JP-A-Hei 9-48946.

Literatura de patente 5: JP-A-Hei 2006-152205.

5 Literatura de patente 6: JP-A-Hei 9-48946.

Literatura de patente 7: JP-A-Hei 2003-502473 (traducción de la solicitud PCT).

10 Literatura de patente 8: EP 2 206 75 A1.

Sumario de la invención

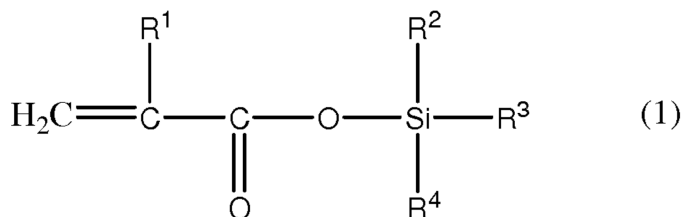
Problema técnico

15 Es un objetivo de la presente invención proporcionar una composición de recubrimiento antiincrustante que tenga una excelente estabilidad durante el almacenamiento a largo plazo, y proporcionar una composición de recubrimiento antiincrustante que pueda mantener la propiedad de disolución de la película de recubrimiento estable y el comportamiento antiincrustante de una película de recubrimiento sin producir defectos en la película de recubrimiento, tales como el agrietamiento, durante el tratamiento con agua de mar a largo plazo y que se use para
20 producir una película de recubrimiento antiincrustante que tenga un mayor seguridad medioambiental.

Solución del problema

25 Un aspecto de la presente invención proporciona una composición de recubrimiento antiincrustante que comprende: (A) un copolímero que contiene éster de triorganosililo obtenido a partir de una mezcla de (a) un monómero de (met)acrilato de triorganosililo representado por la fórmula general (1):

[Fórmula química 1]



30 (en la que R¹ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y R², R³ y R⁴ son iguales o diferentes entre sí, y cada uno representa un grupo alquilo C₃₋₆ ramificado en una posición α o un grupo fenilo); y (b) un monómero etilénicamente insaturado copolimerizable con el monómero de (met)acrilato de triorganosililo; y (B) hidrato de sulfato de calcio.

35 El presente inventor ha abordado los problemas de desarrollo de una composición de recubrimiento antiincrustante que puede mantener la propiedad de disolución estable de la película de recubrimiento y el rendimiento antiincrustante de una película de recubrimiento sin provocar defectos en la película de recubrimiento tales como el agrietamiento durante el tratamiento con agua de mar a largo plazo. En primer lugar, se examinaron, por ejemplo,
40 muchas resinas y/o plastificantes adicionales, pero los problemas no se resolvieron con éxito.

A continuación, con el fin de resolver los problemas, se examinó el uso de diversas cargas (por ejemplo, carbonato de calcio, sulfato de bario, sílice, bentonita, talco, óxido de cinc, óxido de hierro rojo). Aunque el uso fue capaz de
45 aumentar una resistencia inicial de la película de recubrimiento (una etapa previa al remojo en el agua de mar), se produjeron grietas en la película de recubrimiento antiincrustante tras remojarla en agua de mar durante un período dado. Por consiguiente, no se fijaron los defectos de la película de recubrimiento. Además, no se pudo mantener la velocidad de disolución estable de la película de recubrimiento, lo que resultó en un bajo efecto antiincrustante a largo plazo.

50 Dado que se obtuvieron dichos resultados, el presente inventor pensó en excluir el material de carga de los candidatos para proporcionar una solución a los problemas anteriores. Al final, se ensayó el hidrato de sulfato de calcio de acuerdo con un aspecto de la presente invención. Luego, se obtuvo un resultado sorprendente: al añadir una cierta cantidad o cantidad mayor del hidrato de sulfato de calcio a la composición de recubrimiento, no solo aumentó la resistencia inicial de la película de recubrimiento (una etapa previa a su remojo en agua de mar), sino
55 que, además, no se produjeron defectos de la película de recubrimiento (por ejemplo, agrietamiento) en la película de recubrimiento antiincrustante tras remojarla en agua de mar durante un período determinado. Además, también se obtuvo un efecto inesperado: además de inhibirse la disolución de la película de recubrimiento, se ejerció un efecto de optimización de la velocidad de disolución de la película de recubrimiento. Es más, se encontró que el uso del hidrato de sulfato de calcio había contribuido a mejorar, por ejemplo, el alisamiento (la hidrofiliidad sobre la

superficie de la película de recubrimiento), la resistencia al impacto, la adhesividad y/o la resistencia al bloqueo. Por otra parte, un examen más detallado reveló lo siguiente: solo cuando R^2 , R^3 y R^4 del copolímero (A) de la fórmula química anterior (1) eran un grupo alquilo C_{3-6} ramificado en la posición α o un grupo fenilo, se obtuvo dicho efecto inesperado; y cuando R^2 , R^3 y R^4 eran grupos alquilo lineales, no se logró el excelente efecto (véase el Ejemplo comparativo 9).

De esta manera, resultó obtenerse el anterior efecto inesperado debido al efecto sinérgico ejercido mediante la combinación del copolímero (A) que tiene los componentes específicos y el hidrato de sulfato de calcio.

Efectos ventajosos de la invención

La presente invención proporciona las composiciones de recubrimiento antiincrustante que tienen una excelente estabilidad de almacenamiento, y puede producir una película de recubrimiento antiincrustante con un mayor rendimiento antiincrustante mantenido durante un período prolongado de tiempo.

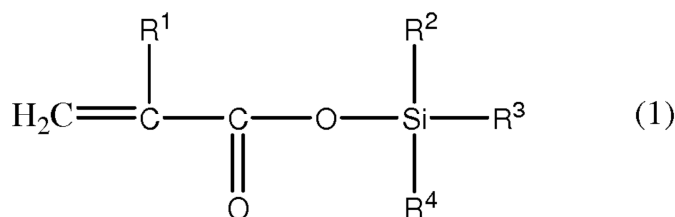
Descripción de las realizaciones

En lo sucesivo, se explicará la presente invención detalladamente.

Composición de recubrimiento antiincrustante

Una composición de recubrimiento antiincrustante de acuerdo con una realización de la presente invención comprende: (A) un copolímero que contiene éster de triorganosililo obtenido a partir de una mezcla de (a) un monómero de (met)acrilato de triorganosililo representado por la fórmula general (1):

[Fórmula química 1]



(en la que R^1 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y R^2 , R^3 y R^4 son iguales o diferentes entre sí, y cada uno representa un grupo alquilo C_{3-6} ramificado en una posición α o un grupo fenilo); y (b) un monómero etilénicamente insaturado copolimerizable con el monómero de (met)acrilato de triorganosililo; y (B) hidrato de sulfato de calcio.

<Copolímero (A)>

Un copolímero (A) de la presente invención se produce mediante la copolimerización del monómero (a) y el monómero (b). A continuación, se describen específicamente los métodos de síntesis del monómero (a), del monómero (b) y del copolímero (A).

Monómero (a)

Ejemplos del grupo alquilo C_{3-6} ramificado en la posición α incluyen grupo isopropilo, grupo *s*-butilo, grupo *t*-butilo, grupo 1-etilpropilo, grupo 1-metilbutilo, grupo 1-metilpentilo, grupo 1,1-dimetilpropilo, grupo 1,1-dimetilbutilo y grupo hexilo.

En particular, la invención permite la formación de una película de recubrimiento antiincrustante que es poco probable que cause defectos en la película de recubrimiento y que es excelente en cuanto a la resistencia al agua seleccionando grupos específicos para R^2 , R^3 y R^4 . Desde dicho aspecto, R^2 , R^3 y R^4 son iguales o diferentes entre sí, y cada uno es preferentemente grupo isopropilo, grupo *s*-butilo, grupo *t*-butilo o grupo fenilo, y más preferentemente grupo isopropilo.

Ejemplos del monómero (a) incluyen (met)acrilato de triisopropilsililo, (met)acrilato de tri-*s*-butilsililo, (met)acrilato de trifenilsililo, (met)acrilato de diisopropil-*s*-butilsililo, (met)acrilato de diisopropil-*t*-butilsililo, (met)acrilato de diisopropil-hexilsililo, (met)acrilato de diisopropilfenilsililo, (met)acrilato de isopropil-di-*s*-butilsililo, (met)acrilato de isopropil-difenilsililo, (met)acrilato de difenilsililo y (met)acrilato de *t*-butildifenilsililo. En particular, desde el punto de vista de la formación de una película de recubrimiento antiincrustante que sea poco probable que cause defectos en la película de recubrimiento y que sea excelente en cuanto a la resistencia al agua, se prefieren el (met)acrilato de triisopropilsililo, el (met)acrilato de tri-*s*-butilsililo y (met)acrilato de *t*-butildifenilsililo, prefiriéndose aún más el (met)acrilato de triisopropilsililo. Estos monómeros de (met)acrilato de triorganosililo se usan individualmente o en

combinación.

Monómero (b)

- 5 El monómero (b) es un monómero etilénicamente insaturado copolimerizable con el monómero (a). Ejemplos del monómero (b) incluyen: ésteres (met)acrílicos tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de *n*-butilo, (met)acrilato de *i*-butilo, (met)acrilato de *t*-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de laurilo, acrilato de 2-metoxietilo, acrilato de 2-metoxipropilo, acrilato de 4-metoxibutilo, (met)acrilato de 2-etoxietilo, (met)acrilato de monometiléter de etilenglicol, (met)acrilato de monometiléter de propilenglicol, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo, (met)acrilato de bencilo y (met)acrilato de fenilo y similares; compuestos de vinilo tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, (met)acrilonitrilo, acetato de vinilo, butilviniléter, laurilviniléter, *n*-vinil-pirrolidona y similares; compuestos aromáticos tales como estireno, tolueno de vinilo, α -metil-estireno y similares. Entre ellos, en particular, se prefieren los ésteres (met)acrílicos, prefiriéndose más el (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de *n*-butilo, (met)acrilato de *i*-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de 2-metoxietilo. Los ejemplos del monómero (b) se pueden usar solos o en combinación como un componente monomérico del copolímero (A).

Síntesis del copolímero (A)

- 20 El copolímero (A) se obtiene mediante la polimerización de una mezcla del monómero (a) y el monómero (b).

El contenido del monómero (a) en la mezcla es preferentemente del aproximadamente 20 al 70 % en masa, y más preferentemente, del aproximadamente 30 al 60 % en peso. Cuando el contenido del monómero (a) es del aproximadamente 20 al 70 % en peso, la película de recubrimiento formada usando la composición de recubrimiento antiincrustante resultante puede presentar la propiedad de disolución de la película de recubrimiento estable, y puede mantener un efecto antiincrustante durante un largo período de tiempo.

La temperatura de transición vítrea (T_g) del copolímero (A) es preferentemente de aproximadamente 20 a 80 °C y es más preferentemente de aproximadamente 30 a 70 °C. Cuando la T_g es de aproximadamente 20 a 80 °C, la dureza de la película de recubrimiento apenas depende de la temperatura del agua o de la temperatura del aire, y, por lo tanto, se pueden mantener la dureza y la resistencia adecuadas durante un tiempo prolongado. Por consiguiente, es poco probable que se produzcan defectos de la película de recubrimiento tales como el flujo en frío, el agrietamiento y el desprendimiento.

El copolímero (A) tiene un peso molecular medio en peso (PM_p) preferentemente de 10.000 a 100.000, y más preferentemente de 20.000 a 70.000. Cuando el PM_p es de 10.000 a 100.000, las películas de recubrimiento no son quebradizas y tienen una velocidad de disolución adecuada, de modo que se pueda ejercer eficazmente un efecto antiincrustante deseado. Un ejemplo del método de medición del PM_p es la cromatografía de permeación en gel (GPC).

El copolímero (A) puede ser uno cualquiera de un copolímero aleatorio, copolímero alterno, copolímero periódico y copolímero de bloques entre el monómero (a) y el monómero (b). El copolímero (A) se puede preparar mediante la polimerización del monómero (a) y del monómero (b) en presencia de, por ejemplo, un iniciador de la polimerización.

Con respecto al iniciador de la polimerización usado en la reacción de polimerización, se pueden usar aquellos similares al iniciador de la polimerización descrito más adelante, solos o en combinación. Ejemplos del iniciador de la polimerización preferido incluyen AIBN, en particular, y peroxi-2-etil-hexanoato de *t*-butilo. El peso molecular del copolímero A se puede ajustar seleccionando adecuadamente la cantidad del iniciador de la polimerización usado.

Ejemplos de métodos de polimerización incluyen la polimerización en solución, polimerización en masa, polimerización en emulsión y polimerización en suspensión. Entre ellos, se prefiere la polimerización en solución, porque permite la preparación fácil y exacta del copolímero A.

En la reacción de polimerización, se puede añadir un disolvente orgánico, si es necesario. Ejemplos del disolvente orgánico incluyen disolventes a base de hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, xileno, tolueno); disolventes a base de hidrocarburos alifáticos (por ejemplo, hexano, heptano); disolventes a base de éster (por ejemplo, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de isobutilo, acetato de metoxipropilo); disolventes a base de alcohol (por ejemplo, alcohol isopropílico, alcohol butílico); disolventes a base de éter (por ejemplo, dioxano, dietiléter, dibutiléter) y disolventes a base de cetonas (por ejemplo, metiletilcetona, metilisobutilcetona). Entre ellos, se prefieren los disolventes a base de hidrocarburos aromáticos, prefiriéndose más el xileno. Estos disolventes se pueden usar solos o en combinación.

La temperatura de reacción en la reacción de polimerización puede seleccionarse adecuadamente dependiendo del tipo del iniciador de la polimerización, etc., y normalmente es de aproximadamente 70 a 140 °C y preferentemente de aproximadamente 80 a 120 °C. El tiempo de reacción necesario para la reacción de polimerización se puede seleccionar adecuadamente dependiendo de la temperatura de reacción, etc., y suele ser de aproximadamente 4 a 8

horas. La reacción de polimerización se realiza preferentemente bajo una atmósfera de gas inerte (por ejemplo, atmósfera de gas nitrógeno y gas argón).

La cantidad del copolímero (A) en la composición de la presente invención no se limita a una en particular, y es habitualmente es del 20 al 70 % en masa y preferentemente del 40 al 60 % en masa con respecto al contenido de sólidos de la composición de la presente invención. Cuando la cantidad del copolímero A es del 20 al 70 % en masa, se pueden obtener la velocidad de disolución adecuada y las propiedades de la película de recubrimiento en agua de mar. Además, la renovación estable de la superficie a largo plazo puede permanecer constante, y se puede ejercer eficazmente un efecto antiincrustante deseado. Además, la película de recubrimiento puede ejercer excelente rendimiento de repetición del recubrimiento.

<Hidrato de sulfato de calcio (B)>

El contenido del hidrato de sulfato de calcio (B) de la presente invención es del 5 al 50 % en masa con respecto al contenido de sólidos de la composición de la presente invención, y más preferentemente del 10 al 30 % en masa. Cuando el contenido del hidrato de sulfato de calcio (B) se encuentra dentro del intervalo anterior, no solo aumenta la resistencia inicial de la película de recubrimiento (una etapa previa al remojo en agua de mar), sino que, además, no se producen defectos de la película de recubrimiento (por ejemplo, grietas) en la película de recubrimiento antiincrustante tras el remojo en agua de mar durante un período determinado. Además, se puede ejercer un efecto de optimización de la velocidad de disolución de la película de recubrimiento. Es más, el uso del hidrato de sulfato de calcio puede lograr, por ejemplo, un mayor alisamiento (hidrofilidad en la superficie de la película de recubrimiento), resistencia al impacto, adhesividad y/o resistencia al bloqueo. El contenido del hidrato de sulfato de calcio (B) es específicamente, por ejemplo, del 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 o 50 % en masa con respecto al contenido de sólidos de la composición de la presente invención, o puede estar entre dos cualquiera de los valores descritos anteriormente.

Ejemplos del hidrato de sulfato de calcio (B) de la presente invención incluyen dihidrato de sulfato de calcio y hemihidrato de sulfato de calcio. Cuando se incluye el dihidrato de sulfato de calcio, en particular, el efecto anterior se puede ejercer notablemente.

Normalmente, el hidrato de sulfato de calcio (B) tiene un tamaño medio de partícula inferior a 50 µm. Desde el punto de vista de la resistencia al agrietamiento, el tamaño es preferentemente de 1 a 10 µm.

Entre los hidratos de sulfato de calcio (B), se puede preparar dihidrato de sulfato de calcio mediante, por ejemplo, molienda, cristalización o precipitación. Además, se puede preparar hemihidrato de sulfato de calcio calentando un material de yeso en bruto a altas temperaturas. Además, el hemihidrato de sulfato de calcio puede ser un subproducto durante una etapa técnica tal como un proceso de producción de ácido fosforoso y/o fluoruro de hidrógeno. Además, también se pueden usar productos disponibles en el mercado como el hidrato de sulfato de calcio.

La proporción del contenido del copolímero (A) con respecto al hidrato de sulfato de calcio (B) es de 0,4 a 3 en masa cuando se convierte a un contenido de sólidos. En este caso, el efecto de la optimización de la velocidad de disolución de la película de recubrimiento se puede ejercer notablemente. Cuando la proporción del contenido es de 0,6 a 1,5, el efecto anterior puede ejercerse más. Esta proporción en masa es específicamente, por ejemplo, de 0,4, 0,5, 0,6, 1, 1,5, 2, 2,5 o 3, o puede estar entre dos cualquiera de los valores descritos anteriormente.

La composición de recubrimiento antiincrustante de la presente invención puede contener además, según sea necesario, un antiincrustante (C), un modificador de la liberación (D), un plastificante (E), otra resina (F) y similares, además del copolímero (A) y el hidrato de sulfato de calcio (B). La adición puede mejorar el efecto antiincrustante.

<Antiincrustante (C)>

No hay limitación en cuanto a los antiincrustantes (C), siempre y cuando tengan un efecto destructor o repelente contra los organismos acuáticos incrustantes. Los ejemplos pueden incluir antiincrustantes inorgánicos y orgánicos.

Ejemplos de antiincrustantes inorgánicos incluyen óxido cuproso, tiocianato de cobre (nombre general: rodanuro de cobre), cuproníquel y polvo de cobre. Entre ellos, se prefieren, en particular, el óxido cuproso y el rodanuro de cobre.

Ejemplos de los antiincrustantes orgánicos incluyen: compuestos orgánicos de cobre tales como cobre de 2-mercaptopiridin-*N*-óxido (nombre general: piritiona de cobre) y similares; compuestos de cinc orgánicos tales como cinc de 2-mercaptopiridin-*N*-óxido (nombre general: piritiona de cinc), etilen-bis(ditio-carbamato) de cinc (nombre general: zineb), bis(dimetilditiocarbamato) de cinc (nombre general: ziram), bis(dimetilditiocarbamato)-etilen-bis(ditiocarbamato) de dicinc (nombre general: policarbamato) y similares; compuestos orgánicos de boro tales como piridin-trifenilborano, 4-isopropil-piridil-difenilmetil-borano, 4-fenil-piridil-difenil-borano, trifenilboro-*n*-octadecilamina, trifenil[3-(2-etilhexiloxi)propilamina]boro y similares; compuestos de maleimida tales como 2,4,6-tricloromaleimida, *N*-(2,6-dietilfenil)-2,3-dicloromaleimida y similares; y 4,5-dicloro-2-*n*-octil-3-isotiazolona (nombre general: Sea-Nine

- 211), 3,4-diclorofenil-*N,N*-dimetilurea (nombre general: diuron), 2-metiltio-4-*t*-butilamino-6-ciclopropilamino-*s*-triazina (nombre general: Irgarol 1051), 2,4,5,6-tetracloroisoftalonitrilo (nombre general: clorotalonil), *N*-diclorofluorometiltio-*N',N'*-dimetil-*N-p*-tolilsulfamida (nombre general: tolilfluánida), *N*-diclorometiltio-*N',N'*-dimetil-*N*-fenilsulfamida (nombre general: diclofluánida), 2-(4-tiazolil)bencimidazol (nombre general: tiabendazol), 3-(benzo[*b*]tien-2-il)-5,6-dihidro-1,4,2-oxatiazin-4-óxido (nombre general: betoxazina), 2-(*p*-clorofenil)-3-ciano-4-bromo-5-trifluorometil-pirrol (nombre general: ECONEA 028), etc. Entre ellos, en particular, se prefieren la piritiona de cinc, la piritiona de cobre, piridin-trifenilborano, 4-isopropil-piridil-difenilmetilborano, betoxazina, zineb, Sea-Nine 211 e Irgarol 1051. Se prefieren más la piritiona de cobre, la piritiona de cinc, piridin-trifenilborano y betoxazina.
- 10 Como antiincrustante (C), se prefieren óxido cuproso, rodanuro de cobre, piritiona de cinc, piritiona de cobre, piridin-trifenilborano, 4-isopropil-piridil-difenilmetilborano, bethoxazina, zineb, Sea-Nine 211, Irgarol 1051, tolilfluánida y diclofluánida. Se prefieren más el óxido cuproso, la piritiona de cobre, la piritiona de cinc, el piridin-trifenilborano y la betoxazina.
- 15 Estos antiincrustantes se pueden usar individualmente o en combinación. La cantidad del antiincrustante (C) en la composición de la presente invención no se limita a una en particular, y normalmente es del 0,1 al 75 % en masa y preferentemente del 1 al 60 % en masa con respecto al contenido de sólidos de la composición de la presente invención. Cuando la cantidad del antiincrustante (C) es inferior al 0,1 % en masa, podría no obtenerse un efecto antiincrustante suficiente. Cuando la cantidad del antiincrustante (C) es superior al 75 % en masa, la película de recubrimiento obtenida es frágil y la adherencia de la película de recubrimiento a un objeto que se va a recubrir es débil y, por lo tanto, la película de recubrimiento no muestra suficientemente la función como una película de recubrimiento antiincrustante.
- 20 <Modificador de la liberación (D)>
- 25 Ejemplos del modificador de la liberación (D) incluyen colofonia, un derivado de colofonia y una sal metálica de la misma, ácido monocarboxílico y una sal del mismo, y una resina hidrocarbonada alicíclica.
- 30 Ejemplos de la colofonia incluyen colofonia de aceite de pino, colofonia de goma y colofonia de madera. Ejemplos del derivado de colofonia incluyen colofonia hidrogenada, colofonia desproporcionada, colofonia maleinizada, colofonia formilada y colofonia polimerizada. Se puede usar un producto de reacción de un compuesto de metal con colofonia como una sal metálica de la colofonia o una sal de metal del derivado de colofonia. Ejemplos de la sal metálica incluyen una sal de cinc (o cobre) de colofonia de goma, una sal de cinc (o cobre) de colofonia de madera y una sal de cinc (o cobre) de colofonia de aceite de pino. Ejemplos de sal metálica del derivado de colofonia incluyen una sal de cinc (o cobre) de colofonia hidrogenada, una sal de cinc (o cobre) de colofonia desproporcionada, una sal de cinc (o cobre) de colofonia maleinizada, una sal de cinc (o cobre) de colofonia formilada y una sal de cinc (o cobre) de colofonia polimerizada.
- 35 Ejemplos del ácido monocarboxílico incluyen ácido graso C₅₋₃₀, ácido graso sintético y ácido nafténico. Ejemplos de una sal del ácido monocarboxílico incluyen sales de cobre, sales de cinc, sales de magnesio y sales de calcio.
- 40 Ejemplos de la resina de hidrocarburo alicíclico disponible en el mercado incluyen Quintone 1500, 1525L y 1700 (nombre del producto; fabricado por ZEON CORPORATION).
- 45 En vistas de dar a la composición de la presente invención una propiedad de elución adecuadamente facilitada, la composición contiene preferentemente al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en colofonia, un derivado de colofonia y una sal metálica de la misma como modificador de la liberación (D). En vistas de mejorar la resistencia al agrietamiento y la resistencia al agua, la composición contiene más preferentemente una sal de cobre o de cinc de colofonia o un derivado de colofonia.
- 50 La cantidad de modificador de la liberación (D) en la composición de la presente invención normalmente es de 1 a 80 partes en masa y preferentemente de 10 a 50 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del copolímero (A). Cuando el modificador de la liberación (D) es inferior a 1 parte en masa, no cabe esperar el efecto de prevención de la adhesión de organismos acuáticos incrustantes, en particular, durante el aparejo. Cuando la cantidad del modificador de la liberación (D) es superior a 80 partes en masa, se tienden a producir defectos tales como el agrietamiento y el desprendimiento en la película de recubrimiento, y por lo tanto, el efecto de prevención de la adhesión de organismos acuáticos incrustantes podría no presentarse lo suficiente. La cantidad del modificador de la liberación (D) es, por ejemplo, 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75 u 80 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del copolímero (A). La cantidad puede estar entre cualquiera de dos de los valores descritos anteriormente.
- 55
- 60

<Plastificante (E)>

Mediante la adición del plastificante (E) a la composición de recubrimiento antiincrustante de la presente invención, es posible mejorar la plasticidad de la composición, y como resultado de ello, es posible formar adecuadamente una película de recubrimiento fuerte.

Ejemplos del plastificante (E) incluyen: ésteres de fosfato tales como fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, fosfato de trifenilo y similares; ésteres de ftalato tales como ftalato de dibutilo, ftalato de dioctilo y similares; ésteres de adipato tales como adipato de dibutilo, adipato de dioctilo y similares; ésteres de sebacato tales como sebacato de dibutilo, sebacato de dioctilo y similares; aceites y grasas epoxidados tales como aceite de soja epoxidado, aceite de linaza epoxidado y similares; polímeros de alquilveriléter tales como polímero de metilviniléter, polímero de etilviniléter y similares; polialquiverilglicoles tales como el polietilenglicol, polipropilenglicol y similares; y *t*-nonilpentasulfuro, vaselina, polibuteno, trimelitato de tris(2-etilhexilo), aceite de silicona, parafina líquida y parafina clorada. Estos plastificantes se pueden usar solos o en combinación.

La cantidad del plastificante (E) en la composición de la presente invención normalmente es de 0,1 a 20 partes en masa y preferentemente de 0,5 a 10 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del copolímero (A).

<Otra resina (F)>

Se añade otra resina (F) a la composición de recubrimiento antiincrustante de la presente invención. Esto hace posible reducir el coste sin perjudicar los efectos de la presente invención. Además, se puede obtener un efecto sinérgico con las propiedades de la resina (F).

Ejemplos de otra resina (F) incluyen una resina (met)acrílica, una resina alquídica, una resina de poliéster, una resina de caucho clorada y una resina de vinilo. Se puede añadir otra resina (F) a la composición de la presente invención en la medida en que la velocidad de disolución y las propiedades de la película de recubrimiento en agua de mar no se vean afectadas. Su cantidad es de 1 a 200 partes en masa y preferentemente de 20 a 100 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del copolímero (A).

<Otros aditivos>

Además, la composición de recubrimiento antiincrustante de la presente invención, si es necesario, puede incluir un pigmento, un colorante, un agente antiespumante, un agente antideslizante, un dispersante, un agente antisedimentación, un agente deshidratante y un disolvente orgánico. Estos aditivos se pueden añadir de manera que la velocidad de disolución adecuada y las propiedades de la película de recubrimiento en agua de mar no se vean afectadas.

El ejemplo del pigmento incluye óxido de cinc, óxido de hierro rojo, talco, óxido de titanio, sílice, carbonato de calcio, sulfato de bario, óxido de calcio y óxido de magnesio. Se pueden usar solos o en combinación.

Ejemplos del colorante incluyen varios tipos de colorantes orgánicos solubles en un disolvente orgánico.

Ejemplos del agente antiespumante incluyen un agente antiespumante a base de resina de silicona y un agente antiespumante a base de resina acrílica.

Ejemplos del agente antideslizante, el dispersante o el agente antisedimentación incluyen cera de amida de ácido graso y polietileno oxidado.

Ejemplos del agente deshidratante incluyen silicatos tales como un adsorbente a base de zeolita sintética, ortoésteres, tetraetoxisilano y similares, e isocianatos. Se pueden usar solos o en combinación.

Ejemplos del disolvente orgánico incluyen un disolvente alifático, un disolvente aromático, un disolvente a base de cetona, un disolvente a base de éster, un disolvente a base de éter y similares que se usan habitualmente en el material de recubrimiento antiincrustante. Se pueden usar solos o en combinación.

Método de producción de la composición de recubrimiento antiincrustante

La composición de recubrimiento antiincrustante de la presente invención se puede fabricar, por ejemplo, mezclando y dispersando una solución mixta que contiene el copolímero (A) y el hidrato de sulfato de calcio (B) mediante el uso de un dispersor.

Las cantidades del copolímero (A) y del hidrato de sulfato de calcio (B) en la solución mixta se pueden ajustar adecuadamente de modo que la composición de recubrimiento antiincrustante resultante contenga el copolímero (A) y el hidrato de sulfato de calcio (B) como se ha descrito anteriormente.

La solución mixta se obtiene preferentemente disolviendo o dispersando, en un disolvente, diversos materiales tales como el copolímero (A) y el hidrato de sulfato de calcio (B). Como disolvente, se pueden usar aquellos similares al disolvente orgánico anterior.

- 5 Como dispersor, por ejemplo, se puede usar adecuadamente aquel que se pueda usar como micropulverizador. Por ejemplo, se puede usar un mezclador homo, un molino de arena, un molino de perlas, o similares disponibles en el mercado. Además, la solución mixta se puede mezclar y dispersar mediante el uso de un recipiente dotado de un agitador que contenga perlas de vidrio para mezclar y dispersar.

10 Tratamiento antiincrustante, película de recubrimiento antiincrustante y objeto recubierto

El tratamiento antiincrustante de la invención se caracteriza por que se forma una película de recubrimiento antiincrustante usando la composición de recubrimiento antiincrustante explicada anteriormente en la superficie de un objeto que se somete a un recubrimiento. El tratamiento antiincrustante de la presente invención puede evitar la adhesión de organismos acuáticos incrustantes mediante la disolución gradual de la superficie de la película de recubrimiento antiincrustante de modo que la superficie de la película de recubrimiento se renueve de manera continua. Tras la disolución de la película de recubrimiento, el efecto antiincrustante se puede presentar de manera continua volviendo a recubrir con la composición.

20 Ejemplos de objetos sobre los que se puede formar una película de recubrimiento incluyen buques (en particular, cascos de buques), herramientas de pesca y estructuras sumergidas en agua de mar. Ejemplos de herramientas de pesca incluyen redes de pesca para su uso en acuicultura o pesca con redes fijas y accesorios de redes de pesca tales como cuerdas y flotadores sujetos a redes de pesca. Ejemplos de las estructuras sumergidas en agua de mar incluyen acueductos, puentes e instalaciones portuarias de centrales eléctricas.

25 La película de recubrimiento antiincrustante se puede formar mediante la aplicación de la composición de recubrimiento antiincrustante a la superficie (total o parcialmente) de un objeto sobre el que se va a formar la película de recubrimiento. Ejemplos del método de recubrimiento incluyen el recubrimiento con cepillo, recubrimiento por pulverización, la inmersión, el recubrimiento por flujo y el recubrimiento por centrifugación. Estos métodos de recubrimiento se pueden emplear solos o en combinación. La composición de recubrimiento se seca después de la aplicación. La temperatura de secado puede ser temperatura ambiente. El tiempo de secado puede seleccionarse adecuadamente dependiendo del espesor de la película de recubrimiento, etc.

35 La película de recubrimiento antiincrustante producida usando la composición de recubrimiento antiincrustante anterior de acuerdo con una realización de la presente invención pueden presentar la velocidad de disolución adecuada y las propiedades de la película de recubrimiento en agua de mar. Además, la renovación estable de la superficie a largo plazo puede permanecer constante y se puede ejercer eficazmente un efecto antiincrustante deseado. Además, la película de recubrimiento puede ejercer ventajosamente un excelente rendimiento de repetición del recubrimiento.

40 El espesor de la película de recubrimiento antiincrustante puede seleccionarse adecuadamente dependiendo del tipo de objeto en el que se vaya a formar la película de recubrimiento, la velocidad de navegación del buque, la temperatura del agua de mar, etc. Por ejemplo, cuando el objeto en el que se va a formar la película de recubrimiento es el casco de un buque, el espesor de la película de recubrimiento antiincrustante normalmente es de 45 50 a 500 μm y preferentemente de 100 a 400 μm . La película de recubrimiento antiincrustante de la presente invención tiene una dureza adecuada. En concreto, la película de recubrimiento antiincrustante de la presente invención tiene una dureza suficiente para no provocar defectos en la película de recubrimiento, tales como el flujo en frío.

50 El objeto recubierto de la presente invención tiene la película de recubrimiento antiincrustante en su superficie. El objeto recubierto de la presente invención puede tener la película de recubrimiento antiincrustante sobre toda la superficie del mismo o sobre parte de la superficie del mismo. El objeto recubierto de la presente invención está dotado de una película de recubrimiento que tiene una renovación de la superficie estable a largo plazo y un excelente rendimiento de repetición del recubrimiento debido a que la velocidad de disolución y las propiedades de la película de recubrimiento adecuadas en agua de mar son mejores. Por consiguiente, el objeto recubierto se puede aplicar preferentemente para los anteriores buques (en particular, cascos de buques), herramientas de pesca, estructuras sumergidas en agua de mar, etc. Por ejemplo, cuando la película de recubrimiento antiincrustante se forma en la superficie del casco de un buque, la película de recubrimiento antiincrustante se disuelve gradualmente de la superficie, de modo que la superficie de la película de recubrimiento siempre se renueva. Esto evita la adherencia de organismos acuáticos incrustantes.

Además, la velocidad de hidrólisis de la película de recubrimiento antiincrustante se controla deseablemente. Por lo tanto, los buques se benefician del efecto antiincrustante durante un largo período de tiempo. Además, incluso cuando los buques no se mueven, por ejemplo, durante el anclaje, el aparejo, etc., apenas se observan la adhesión y la acumulación de organismos acuáticos incrustantes, y el efecto antiincrustante se presenta durante un largo período de tiempo. Además, la superficie de la película de recubrimiento antiincrustante está básicamente exenta de

agrietamiento o desprendimiento, incluso después de un largo período de tiempo. Por consiguiente, no es necesario eliminar por completo la película de recubrimiento existente antes de volver a formar una nueva película de recubrimiento. Por lo tanto, realizando de nuevo el recubrimiento directamente con la composición de la película de recubrimiento antiincrustante, se puede formar eficazmente la película de recubrimiento antiincrustante. Esto hace posible mantener de forma continua el efecto antiincrustante de una manera simple y económica.

Ejemplos

A continuación, se ilustran ejemplos, etc., y se aclaran mejor las características de la presente invención. Sin embargo, la presente invención no se limita a estos ejemplos.

En cada uno de los Ejemplos de producción, Ejemplos de producción comparativos, Ejemplos y Ejemplos comparativos, "%" significa "% en masa". La viscosidad se determinó a 25 °C usando un viscosímetro Brookfield. El peso molecular medio en peso (PM_p) se determinó mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) (usando un patrón de poliestireno). La GPC se realizó en las siguientes condiciones.

Equipo: HLC-8220 GPC; Tosoh Corporation;
Columna: TSK-gel Super HZM-M (fabricada por Tosoh Corporation); dos columnas;
Caudal: 0,35 ml/min;
Detector: RI;
Temperatura del termostato de la columna: 40 °C;
Eluyente: THF.

El contenido de las sustancias no volátiles se determinó mediante el calentamiento durante 1 hora a 125 °C.

Las cantidades de cada componente mostrado en la Tabla 1 están representadas en gramos.

Ejemplo de producción 1 (producción de la solución de copolímero A-1)

En primer lugar, se cargaron 230 g de xileno en un matraz dotado de un termómetro, un condensador de reflujo, un agitador y un embudo de goteo. A continuación, se añadió una mezcla de 270 g de metacrilato de triisopropilsililo, 50 g de metacrilato de metilo, 130 g de metacrilato de 2-metoxietilo, 30 g de acrilato de 2-metoxietilo, 20 g de acrilato de etilo y 4 g de peroxi-2-etil-hexanoato de *t*-butilo (inicialmente añadido) gota a gota al matraz durante un período de 1 hora mientras se agitaba a 100 ± 2 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. A continuación, tras agitar la solución de reacción resultante a la temperatura anterior durante 2 horas, se añadió 1 g de peroxi-2-etil-hexanoato de *t*-butilo (añadido posteriormente) tres veces con intervalos de 2 horas para completar la reacción de polimerización. Tras ello, se añadieron 270 g de xileno y se disolvieron para producir la solución de copolímero que contenía éster de triorganosililo A-1. La viscosidad de la solución de copolímero resultante fue de 280 mPa·s (280 cps)/25 °C, el contenido no volátil fue del 49,5 %, la Tg fue de 46 °C y el PM_p fue de 42.000.

Ejemplo de producción 2 (producción de la solución de copolímero A-2)

Como monómeros, se usaron 300 g de acrilato de triisopropilsililo, 130 g de metacrilato de metilo, 20 g de metacrilato de *n*-butilo, 20 g de acrilato de *n*-butilo y 30 g de acrilato de 2-metoxietilo, así como el disolvente orgánico y el iniciador de la polimerización descrito en el Ejemplo de producción 1. Las reacciones de polimerización se realizaron de acuerdo con el mismo procedimiento del Ejemplo de producción 1, produciendo de este modo la solución de copolímero que contenía éster de triorganosililo A-2. La viscosidad de la solución de copolímero resultante fue de 250 mPa·s (250 cps)/25 °C, el contenido no volátil fue del 49,6 %, la Tg fue de 36 °C y el PM_p fue de 45.000.

Ejemplo de producción 3 (producción de la solución de copolímero A-3)

En primer lugar, se cargaron 300 g de xileno en un matraz dotado de un termómetro, un condensador de reflujo, un agitador y un embudo de goteo. A continuación, se añadió una mezcla de 270 g de metacrilato de triisopropilsililo, 50 g de metacrilato de metilo, 130 g de metacrilato de 2-metoxietilo, 30 g de acrilato de 2-metoxietilo, 20 g de acrilato de etilo y 20 g de peroxi-2-etil-hexanoato de *t*-butilo (inicialmente añadido) gota a gota al matraz durante un período de 2 horas mientras se agitaba a 100 ± 2 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. A continuación, tras agitar la solución de reacción resultante a la temperatura anterior durante 2 horas, se añadió 1 g de peroxi-2-etil-hexanoato de *t*-butilo (añadido posteriormente) tres veces con intervalos de 2 horas para completar la reacción de polimerización. Tras ello, se añadieron 200 g de xileno y se disolvieron para producir la solución de copolímero que contenía éster de triorganosililo A-3. La viscosidad de la solución de copolímero resultante fue de 70 mPa·s (70 cps)/25 °C, el contenido no volátil fue del 49,8 %, la Tg fue de 38 °C y el PM_p fue de 12.000.

Ejemplo de producción 4 (producción de la solución de copolímero A-4)

En primer lugar, se cargaron 200 g de xileno en un matraz dotado de un termómetro, un condensador de reflujo, un agitador y un embudo de goteo. A continuación, se añadió una mezcla de 270 g de metacrilato de triisopropilsililo, 50 g de metacrilato de metilo, 130 g de metacrilato de 2-metoxietilo, 30 g de acrilato de 2-metoxietilo, 20 g de acrilato de etilo y 1 g de peroxi-2-etil-hexanoato de *t*-butilo (inicialmente añadido) gota a gota al matraz durante un período de 1 hora mientras se agitaba a 85 ± 2 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. A continuación, tras agitar la solución de reacción resultante a la temperatura anterior durante 2 horas, se añadió 1 g de peroxi-2-etil-hexanoato de *t*-butilo (añadido posteriormente) tres veces con intervalos de 2 horas para completar la reacción de polimerización. Tras ello, se añadieron 300 g de xileno y se disolvieron para producir la solución de copolímero que contenía éster de triorganosililo A-4. La viscosidad de la solución de copolímero resultante fue de 970 mPa·s (970 cps)/25 °C, el contenido no volátil fue del 49,3 %, la Tg fue de 49 °C y el PM_p fue de 83.000.

Ejemplo de producción 5 (producción de la solución de copolímero A-5)

En primer lugar, se cargaron 230 g de xileno en un matraz dotado de un termómetro, un condensador de reflujo, un agitador y un embudo de goteo. A continuación, se añadió una mezcla de 275 g de acrilato de *t*-butildifenilsililo, 175 g de metacrilato de metilo, 50 g de acrilato de 2-metoxietilo y 4 g de peroxi-2-etil-hexanoato de *t*-butilo (inicialmente añadido) gota a gota al matraz durante un período de 1 hora mientras se agitaba a 100 ± 2 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. A continuación, tras agitar la solución de reacción resultante a la temperatura anterior durante 2 horas, se añadió 1 g de peroxi-2-etil-hexanoato de *t*-butilo (añadido posteriormente) tres veces con intervalos de 2 horas para completar la reacción de polimerización. Tras ello, se añadieron 270 g de xileno y se disolvieron para producir la solución de copolímero que contenía éster de triorganosililo A-5. La viscosidad de la solución de copolímero resultante fue de 810 mPa·s (810 cps)/25 °C, el contenido no volátil fue del 51,7 %, la Tg fue de 71 °C y el PM_p fue de 46.000.

Ejemplo de producción 6 (producción de la solución de copolímero A-6)

Como monómeros, se usaron 225 g de metacrilato de tri-*n*-butilsililo, 225 g de metacrilato de metilo y 50 g de acrilato de 2-etilhexilo, así como el disolvente orgánico y el iniciador de la polimerización descritos en el Ejemplo de producción 1. Las reacciones de polimerización se realizaron de acuerdo con el mismo procedimiento del Ejemplo de producción 1, produciendo de este modo la solución de copolímero que contenía éster de triorganosililo A-6. La viscosidad de la solución de copolímero resultante fue de 280 mPa·s (280 cps)/25 °C, el contenido no volátil fue del 50,3 %, la Tg fue de 20 °C y el PM_p fue de 44.000.

Ejemplo de producción 7 (producción de la solución de copolímero B-1)

En primer lugar, se dispusieron 100 g de xileno y 20 g de *n*-butanol en un matraz dotado de un termómetro, un condensador de reflujo, un agitador y un embudo de goteo. A continuación, se calentó la mezcla hasta de 100 a 110 °C y, a continuación, se añadió gota a gota una solución mixta que contenía 25,7 g de ácido acrílico, 57,8 g de acrilato de etilo, 16,5 g de metacrilato de metilo y 3 g de azobisisobutironitrilo durante 4 horas bajo una atmósfera de nitrógeno. Durante los 30 min posteriores a la finalización de la adición gota a gota, la mezcla se mantuvo a 110 °C. A continuación, se añadió gota a gota una solución mixta que contenía 20 g de xileno, 10 g de *n*-butanol y 0,5 g de azobisisobutironitrilo durante 1 hora, y se mantuvo la mezcla resultante hasta que pasaron 2 horas de la adición gota a gota. Tras ello, se reemplazó el embudo de goteo por un decantador, y se añadieron 18,5 g de propionato de cobre, 25 g de ácido nafténico y 50 g de agua desionizada. Posteriormente, se calentó la mezcla resultante hasta 100 °C, y se retiraron el ácido propiónico y el agua generados mediante la reacción, produciéndose la solución de copolímero que contenía carboxilato metálico B-1. La viscosidad de la solución de copolímero resultante fue de 185 mPa·s (185 cps)/25 °C, el contenido no volátil fue del 50,3 % y el PM_p fue de 8.000.

Ejemplo de producción 8 (producción de la solución de copolímero B-2)

En primer lugar, se dispusieron 50 g de acetato de butilo y 50 g de *n*-butanol en un matraz dotado de un termómetro, un condensador de reflujo, un agitador y un embudo de goteo. A continuación, se calentó la mezcla hasta de 100 a 110 °C y, a continuación, se añadió gota a gota una solución mixta que contenía 10,8 g de ácido acrílico, 64,2 g de acrilato de etilo, 75 g de metacrilato de metilo y 3 g de azobisisobutironitrilo durante 4 horas bajo una atmósfera de nitrógeno. Durante la hora posterior a la finalización de la adición gota a gota, la mezcla se mantuvo a 110 °C. A continuación, se añadió gota a gota una solución mixta que contenía 30 g de acetato de butilo y 0,5 g de azobisisobutironitrilo durante 1 hora. Tras ello, se añadieron 12 g de óxido de cinc, 20 g de butanol y 1,5 g de agua desionizada, y la mezcla se dejó reaccionar a 120 °C durante 10 horas para producir la solución de copolímero que contenía carboxilato de metal B-2. La viscosidad de la solución de copolímero resultante fue de 430 mPa·s (430 cps)/25 °C, el contenido no volátil fue del 50,9 % y el PM_p fue de 7.000.

Ejemplo de producción 9 (producción de la solución sal de cinc de colofonia de goma D-1)

Se disolvió colofonia de goma (WW) fabricada en China en xileno, obteniéndose una solución de xileno con un contenido de sólidos del 50 %. A continuación, se añadieron 400 g de la solución de xileno que contenía colofonia de goma (contenido de sólidos: 50 %) a un matraz de 1.000 ml dotado de un termómetro, un condensador de reflujo y un agitador, y se añadieron 100 g de óxido de cinc de modo que todos los ácidos de resina de la colofonia de goma formaron sales de cinc. Tras ello, se deshidrató la mezcla a reflujo a una temperatura de 70 a 80 °C durante 3 horas. Tras ello, se enfrió la mezcla y se filtró, obteniéndose la solución de xileno de sal de cinc de colofonia de goma que contenía una sal de cinc de los ácidos de resina (una solución marrón oscura transparente, contenido de sólidos: Aproximadamente 50 %). La solución de xileno resultante tenía un contenido no volátil del 50,2 %.

Ejemplos 1 a 11 y Ejemplos comparativos 1 a 13 (producción de composiciones de recubrimiento)

Se combinaron los componentes enumerados en la Tabla 1 en las proporciones (% en masa) mostradas en la Tabla 1, y se mezclaron y dispersaron usando perlas de vidrio con un diámetro de 1,5 a 2,5 mm, produciéndose las respectivas composiciones de recubrimiento. Cada componente de la Tabla 1 se describe detalladamente de la siguiente manera.

- Dihidrato de sulfato de calcio: un reactivo, fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.
- Hemihidrato de sulfato de calcio: un reactivo, Kishida Chemical Co., Ltd.
- Óxido cuproso: nombre del producto "NC-301", con un tamaño medio de partícula de 3 µm, fabricado por Nissin Chemco, Ltd.
- Piritiona de cobre: nombre del producto "Omadina de cobre", fabricado por Arch Chemicals, Inc.
- Parafina clorada: nombre del producto "TOYOPARAX 150", fabricada por Tosoh Corporation.
- Sulfato de calcio (anhidro): una calidad química especial, fabricado por Kishida Chemical Co., Ltd.
- Carbonato de calcio: un reactivo, fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.
- Sulfato de bario: un reactivo, fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.
- Sílice: una calidad química especial, fabricada por Kishida Chemical Co., Ltd.
- Bentonita: nombre del producto "Kunipia-F", fabricada por KUNIMINE INDUSTRIES CO., LTD.
- Talco: nombre del producto "Crown Talc 3S", fabricado por MATSUMURA INDUSTRIES Co., Ltd.
- Óxido de cinc: nombre del producto "Óxido de cinc de tipo II", fabricado por Seido Chemical Industry Co., Ltd.
- Óxido de hierro rojo: nombre del producto "TODA COLOR EP-13D", fabricado por Toda Pigment Corp.
- Óxido de titanio: nombre del producto "FR-41", fabricado por FURUKAWA CO., LTD.
- Tetraetoxisilano: una calidad química especial, fabricado por Kishida Chemical Co., Ltd.
- Agente tixotrópico a base de amida de ácido graso: nombre del producto "Dispalon A603-20X" que contiene pasta de xileno al 20% como componente principal, fabricado por Kusumoto Chemicals, Ltd.

[Tabla 1]

Tabla 1 (Producción de composiciones de recubrimiento)

Nombre del componente		Ejemplo												Ejemplo comparativo											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Copolímero (A)	Solución de copolímero que contiene éster de triorganosililo	A-1 25					25																		
		A-2	25																						
		A-3		25																					
		A-4			25																				
		A-5				25																			
		A-6																			25				
Hidrato de sulfato de calcio (B)	Solución de copolímero que contiene carboxilato de metilo	B-1																				25			
		B-2																					25		
Anticrustante (C)	Dihidrato de sulfato de calcio	10	10	10	10	10	5	20														10	10	10	10
	Hemihidrato de sulfato de calcio							10	10	5	20	1													
Modificador de la liberación (D)	Óxido cuproso	32	32	32	32	32	37	25	32	32	37	25	41	32	25	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32
	Pirrona de cobre	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
Plastificante (E)	Solución de sal de metal de colofonia D-1	6	6	6	6	6	6	4	6	6	6	4	6	6	4	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
	Parafina clorada	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
Otros aditivos	Sulfato de calcio (anhídrido)														10	20									
	Carbonato de calcio															10									
	Sulfato de bario																10								
	Sílice																	10							
	Bentonita																		10						
	Talco																			10					
	Óxido de cinc	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	Óxido de hierro rojo	3	3	3	3	3	3	2	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	Óxido de titanio	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	Tetraetoxisilano	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
Disolvente	Agente tixotrópico a base de amida de ácido graso	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	Xileno	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	
Proporción en masa de copolímero (A)/hidrato de sulfato de calcio (B)	Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	Masa total de contenido de sólidos	73.5	73.6	73.7	73.5	73.8	73.5	74.5	73.5	73.5	73.5	74.5	73.6	73.6	74.5	73.5	73.6	73.6	73.6	73.6	73.8	73.9	73.9		
	Canitad (%) de hidrato de sulfato de calcio (B)	13.6 %	13.6 %	13.6 %	13.6 %	13.6 %	6.8 %	26.9 %	13.6 %	13.6 %	6.8 %	26.9 %	1.4 %	0.0 %	0.0 %	0.0 %	0.0 %	0.0 %	0.0 %	16.3 %	13.6 %	13.6 %	13.5 %	13.5 %	
	Proporción en masa de copolímero (A)/hidrato de sulfato de calcio (B)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.3	2.5	0.6	1.2	1.2	2.5	0.6	12.4	-	-	-	-	-	-	-	1.3	1.3	1.3	1.3	

Ejemplo de ensayo 1 (Ensayo giratorio)

Se dotó un tanque, en el centro del mismo, de un tambor giratorio con un diámetro de 515 mm y una altura de 440 mm con el fin de permitir la rotación del tambor por medio de un motor. El tanque también fue dotado de: un aparato de refrigeración para mantener constante la temperatura del agua de mar; y un controlador del pH automático para mantener constante el pH del agua de mar.

Se prepararon dos placas de ensayo para cada composición de recubrimiento de acuerdo con el siguiente método.

En primer lugar, se formó una película de recubrimiento anticorrosivo mediante la aplicación de un material de recubrimiento anticorrosivo (A/C a base de vinilo) a una placa dura de cloruro de vinilo (75 x 150 x 1 mm) de modo que el espesor tras el secado sería de aproximadamente 50 µm, seguido del secado. Se aplicó cada una de las composiciones de recubrimiento antiincrustantes obtenidas en los Ejemplos 1 a 11 y los Ejemplos comparativos 1 a 13 sobre la película de recubrimiento anticorrosiva de manera que el espesor tras el secado fuera de aproximadamente 300 µm. Se secó el recubrimiento aplicado durante 3 días a 40 °C, de modo que se preparó una placa de ensayo que tenía la película de recubrimiento seca con un espesor de aproximadamente 300 µm.

Se fijó una de las placas de ensayo así preparadas al tambor giratorio del aparato giratorio del equipo mencionado anteriormente y se puso en contacto con el agua de mar, y se hizo girar el tambor giratorio a una velocidad de 20 nudos. Durante el ensayo, la temperatura del agua de mar se mantuvo a 25 °C y el pH a 8,0 a 8,2; el agua de mar se reemplazó una vez a la semana.

Se determinaron el espesor inicial de la película de recubrimiento y el espesor restante de la película de recubrimiento cada 3 meses desde el inicio del ensayo usando un medidor del desplazamiento de enfoque láser para cada placa de ensayo, y se calculó el espesor de la película de recubrimiento disuelta a partir de la diferencia entre los mismos, dando la cantidad de disolución de la película de recubrimiento al mes (µm/mes). La medición se realizó durante 24 meses, y la cantidad de disolución de la película de recubrimiento se calculó cada 12 meses.

Una vez completado el ensayo giratorio (después de 24 meses), se secó la placa de ensayo, y se examinó a simple vista la superficie de cada capa de película para evaluar el estado de la película de recubrimiento.

El estado se evaluó de la siguiente manera.

A: No se observan defectos.

B: Se observan levemente fisuras delgadas.

C: Se observan fisuras delgadas en toda la superficie de la película de recubrimiento.

D: Se observan defectos de la película de recubrimiento tales como grandes grietas, ampollas o desprendimientos.

Los resultados se muestran en la Tabla 2. Puede verse en la Tabla 2 que las películas de recubrimiento formadas usando las composiciones de recubrimiento de la invención (Ejemplos 1 a 11) se disolvieron en agua de mar en cantidades de aproximadamente 2 a 6 µm al mes (porcentaje anual). Además, en las películas de recubrimiento formadas usando las composiciones de recubrimiento de la invención, la velocidad de disolución es algo baja, de modo que se disuelven de forma estable durante un período de tiempo prolongado. Además, las películas de recubrimiento formadas usando las composiciones de recubrimiento de la invención son excelentes en cuanto a la resistencia al agua, y no desarrollan grietas ni fisuras delgadas. De esta forma, el efecto antiincrustante se puede mantener durante un tiempo prolongado.

Por el contrario, las películas de recubrimiento formadas usando las composiciones de recubrimiento de los Ejemplos comparativos 4 y 5 tienen baja resistencia al agua y, por lo tanto, desarrollan defectos en la película de recubrimiento tales como agrietamiento o desprendimiento durante el ensayo. Además, las películas de recubrimiento formadas usando las composiciones de recubrimiento de los Ejemplos comparativos 1 a 3 y 6 a 13 son superiores en cuanto a la resistencia al agua, pero desarrollan grietas tras el uso a largo plazo. Además, las películas de recubrimiento formadas usando las composiciones de recubrimiento de los Ejemplos comparativos 9 y 13 tienen una mayor velocidad de disolución inicial de la película de recubrimiento en agua de mar, pero tienen una velocidad de disolución reducida tras 12 meses. Es decir, las películas de recubrimiento anteriores no pueden presentar el efecto antiincrustante durante mucho período.

Ejemplo de ensayo 2 (Ensayo antiincrustante)

Se aplicó cada una de las composiciones de recubrimiento obtenidas en los Ejemplos 1 a 11 y los Ejemplos comparativos 1 a 13 sobre ambas superficies de una placa dura de cloruro de vinilo (100 x 200 x 2 mm) de modo que el espesor de la película de recubrimiento seca fuera de aproximadamente 200 µm. Se secó el recubrimiento aplicado durante 3 días a temperatura ambiente (25 °C), de modo que se preparó una placa de ensayo que tenía una película de recubrimiento seca con un espesor de aproximadamente 200 µm. Se sumergieron estas placas de ensayo 1,5 m por debajo del nivel del mar en Owase City, Prefectura de Mie, Japón, y se examinaron las

incrustaciones de cada placa de ensayo durante 12 meses.

La evaluación se realizó mediante inspección visual en cuanto al estado de la superficie de la película de recubrimiento de acuerdo con los criterios mostrados a continuación.

- 5
- A: No hay organismos incrustantes tales como moluscos o algas adheridos, y apenas hay limo adherido.
B: No hay organismos incrustantes tales como moluscos o algas adheridos, y hay limo escasamente adherido (hasta el punto de que se puede observar la superficie de la película de recubrimiento), y el limo se puede retirar cepillando suavemente con un cepillo.
- 10
- C: No hay organismos incrustantes tales como moluscos o algas adheridos, pero hay limo adherido densamente (hasta el punto de que se puede observar la superficie de la película de recubrimiento), y el limo no se puede retirar cepillando bien con un cepillo.
D: Hay organismos incrustantes tales como moluscos o algas adheridos.
- 15
- Los resultados se muestran en la Tabla 2. Puede verse en la Tabla 2 que no hay organismos incrustantes tales como moluscos o algas adheridos y que apenas hay limo adherido a las películas de recubrimiento formadas usando las composiciones de recubrimiento de la invención (Ejemplos 1 a 11).
- 20
- Por el contrario, se adhieren organismos incrustantes tales como moluscos, algas y/o limo, tras 12 meses de inmersión, a las películas de recubrimiento formadas usando las composiciones de recubrimiento de los Ejemplos comparativos 1 a 13.

[Tabla 2]

Tabla 2 (Resultados de la evaluación)

		Ejemplo											Ejemplo comparativo												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Ensayo giratorio	Cantidad media que se disuelve de una película de recubrimiento durante los 12 primeros meses (µm/mes)	4.2	4.8	5.9	3.5	3.8	3.7	3.2	2.7	3.0	2.5	2.3	1.5	1.7	1.5	13.8	10.9	2.8	2.1	2.5	7.0	7.0	6.5	6.8	6.5
	Cantidad media que se disuelve de una película de recubrimiento entre 12 y 24 meses (µm/mes)	4.3	5.0	6.5	3.6	3.5	4.0	3.1	3.0	3.1	2.4	2.5	1.8	1.8	1.7	12.0	12.6	1.9	1.9	2.3	1.2	1.0	0.8	0.9	0.5
	Condiciones de la película de recubrimiento tras 24 meses	A	A	B	A	A	B	A	B	B	B	B	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D
	Ensayo antiin-crustante	Tras 6 meses	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	Tras 9 meses	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	B	C	C	C	B	B	C	C	C
	Tras 12 meses	A	A	A	A	A	B	A	B	B	B	B	C	C	C	D	D	D	C	C	D	C	D	C	D

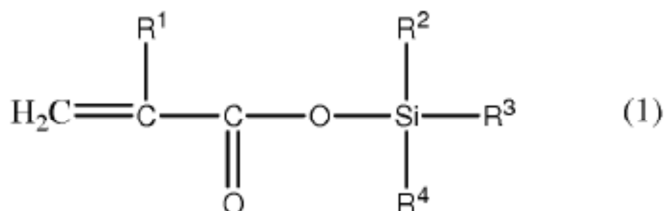
REIVINDICACIONES

1. Una composición de recubrimiento antiincrustante que comprende:

(A) un copolímero que contiene éster de triorganosililo obtenido a partir de una mezcla de:

(a) un monómero de (met)acrilato de triorganosililo representado por la fórmula general (1):

[Fórmula química 1]



(en la que R^1 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y R^2 , R^3 y R^4 son iguales o diferentes entre sí, y cada uno representa un grupo alquilo C_{3-6} ramificado en una posición α o un grupo fenilo); y

(b) un monómero etilénicamente insaturado copolimerizable con el monómero de (met)acrilato de triorganosililo; y

(B) hidrato de sulfato de calcio,

en la que el contenido del hidrato de sulfato de calcio (B) cuando se convierte en un contenido de sólidos es del 5 al 50 % en masa con respecto al contenido de sólidos de la composición de recubrimiento antiincrustante.

2. La composición de recubrimiento antiincrustante de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la proporción del contenido del copolímero (A) que contiene éster de triorganosililo con respecto al del hidrato de sulfato de calcio (B) es de 0,4 a 3 en masa cuando se convierte a un contenido de sólidos.

3. La composición de recubrimiento antiincrustante de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en la que el hidrato de sulfato de calcio (B) es un dihidrato.

4. Un objeto recubierto que tiene, en una superficie del mismo, una película de recubrimiento antiincrustante formada usando la composición de recubrimiento antiincrustante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.