

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 690 562**

51 Int. Cl.:

C09D 133/08 (2006.01)

B05D 5/00 (2006.01)

C09D 5/16 (2006.01)

C08F 230/00 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.05.2014 PCT/JP2014/063434**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.11.2014 WO14189069**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.05.2014 E 14801563 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018 EP 3000857**

54 Título: **Composición de pintura antiincrustante, película de pintura antiincrustante, sustrato que tiene una película de pintura antiincrustante y método de producción para dicho sustrato**

30 Prioridad:

22.05.2013 JP 2013107926

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

21.11.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MASUDA, SATOSHI y
HAYASHI, YUSUKE**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 690 562 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de pintura antiincrustante, película de pintura antiincrustante, sustrato que tiene una película de pintura antiincrustante y método de producción para dicho sustrato

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición de recubrimiento antiincrustante, a una película de recubrimiento antiincrustante, a un sustrato con una película de recubrimiento antiincrustante y a un procedimiento de producción para el sustrato. Más particularmente, la presente invención se refiere a una composición de recubrimiento antiincrustante capaz de formar películas de recubrimiento que pueden conferir propiedades antiincrustantes excelentes a superficies de sustrato de barcos, estructuras subacuáticas, equipos de pesca y son excelentes en cuanto a la resistencia al daño, al tiempo que se reduce la cantidad de compuestos orgánicos volátiles (VOC) para reducir una carga sobre el medio ambiente o un efecto sobre el organismo humano, a una película de recubrimiento antiincrustante formada a partir de la composición de recubrimiento antiincrustante, a un sustrato con una película de recubrimiento antiincrustante y a un procedimiento de producción para el sustrato.

10

15

Técnica anterior

Sustratos tales como barcos, estructuras subacuáticas y redes de pescar pueden exponerse a agua durante un largo periodo de tiempo, diversas criaturas acuáticas, por ejemplo, animales tales como ostras, mejillones y percebes, plantas, tales como laver, y bacterias, tienen tendencia a adherirse a las superficies de los sustratos. Por ejemplo, si estas criaturas acuáticas se adhieren a una superficie de barco y se propagan sobre la misma, la rugosidad de superficie del barco aumenta pudiendo provocar una reducción de la velocidad del barco y el deterioro del coste de combustible. Además, se teme que una película de recubrimiento anticorrosión formada sobre una superficie de barco se dañe provocando de ese modo daños, tales como reducción de la resistencia mecánica o funciones del barco y reducción notable de la vida útil. Debido a esto, en el pasado se ha proporcionado una película de recubrimiento antiincrustante sobre una superficie de sustrato con el propósito de prevenir la adhesión de criaturas acuáticas.

20

25

30

Se requiere que la película de recubrimiento antiincrustante tenga propiedades, tales como altas propiedades antiincrustantes y grado de consumo de película de recubrimiento estable, a lo largo de un largo periodo de tiempo. Como composición de recubrimiento antiincrustante capaz de formar una película de recubrimiento antiincrustante de este tipo, se conoce una composición que contiene, como agente antiincrustante, 4-bromo-2-(4-clorofenil)-5-(trifluorometil)-1H-pirrol-3-carbonitrilo (documentos de patente 1-7).

35

40

Además de las propiedades anteriormente mencionadas, también pasa a ser un problema importante de la película de recubrimiento antiincrustante que la cantidad de volatilización de compuestos orgánicos volátiles (también denominados "VOC" (compuestos orgánicos volátiles) a continuación en el presente documento) se reduzca durante la formación de la película de recubrimiento, teniendo en consideración el reciente problema medioambiental y el efecto sobre un organismo humano.

Lista de referencias

45 Bibliografía de patentes

Documento de patente 1: documento WO 2011/118526

Documento de patente 2: documento JP-A-2010-150355

50

Documento de patente 3: documento WO2012176809

Documento de patente 4: documento JP2010150355

55

Documento de patente 5: documento EP2489710

Documento de patente 6: documento WO2011158358

Documento de patente 7: documento US2012/0294825

60

Sumario de la invención

Problema técnico

Las composiciones de recubrimiento antiincrustante convencionales han necesitado usar una gran cantidad de un disolvente con el fin de hacer que la viscosidad sea adecuada para el recubrimiento y, por tanto, tiene que

65

aumentarse la cantidad de VOC en las composiciones con el fin de usarlas en la práctica, de modo que no puede decirse que se prefieran estas composiciones para el medio ambiente. Por ejemplo, si se disminuye el peso molecular de una resina que puede estar contenida en una composición de recubrimiento antiincrustante con el fin de reducir la viscosidad de la composición, tiende a poder obtenerse una composición adecuada para el recubrimiento, aunque la cantidad del disolvente orgánico sea pequeña. Sin embargo, en este caso se aumenta excesivamente la tasa de consumo de película de recubrimiento en la fase inicial y, posteriormente, se disminuye la tasa de consumo de película de recubrimiento, de modo que tiende a no poder obtenerse una película de recubrimiento que tenga un grado de consumo de película de recubrimiento estable y propiedades de recubrimiento antiincrustante estables a lo largo de un periodo de tiempo prolongado.

Por tanto, existe una relación de compromiso entre reducir la cantidad de VOC en una composición de recubrimiento antiincrustante, y un grado de consumo de película de recubrimiento estable duradero y altas propiedades antiincrustantes de una película de recubrimiento antiincrustante obtenida a partir de la composición. Por tanto, se ha deseado una composición de recubrimiento antiincrustante que tenga estas propiedades que sean compatibles entre sí.

Además, en el caso, por ejemplo, de una superficie de barco, algunas veces se ha aumentado su rugosidad de superficie o algunas veces se ha dañado una película de recubrimiento anticorrosión formada sobre la superficie de barco debido a la colisión con la superficie del mar y materia suspendida en el agua del mar, o un daño debido a un bloque usado en construcción naval, o un daño debido a una defensa instalada en un muro de muelle. Debido a esto, también se requiere resistencia al daño para una película de recubrimiento antiincrustante formada sobre una superficie de barco.

Las composiciones de recubrimiento antiincrustante convencionales tales como una composición de recubrimiento antiincrustante descrita en el documento de patente 2 tenían escasas propiedades de secado de película de recubrimiento, y no era fácil formar películas de recubrimiento antiincrustante excelentes en cuanto a la resistencia al daño.

La presente invención se ha realizado a la vista de los problemas anteriores, y un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de recubrimiento antiincrustante que tenga un bajo contenido en VOC y que sea capaz de formar una película de recubrimiento antiincrustante que sea excelente en cuanto a la resistencia al daño y tenga un grado de consumo de película de recubrimiento estable y altas propiedades antiincrustantes a lo largo de un periodo de tiempo prolongado.

Solución al problema

Los presentes inventores han estudiado seriamente soluciones a los problemas anteriores. Como resultado, han encontrado que los problemas anteriores pueden resolverse mediante una composición de recubrimiento antiincrustante que contiene polímero y agente antiincrustante específicos y que tiene un contenido en VOC de no más de un valor específico, y han completado la presente invención. La constitución de la presente invención es de la siguiente manera.

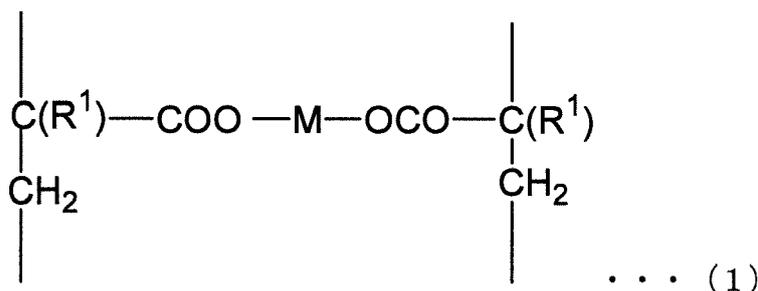
[1] Una composición de recubrimiento antiincrustante que comprende:

un polímero hidrolizable (A) que tiene una unidad estructural representada por la siguiente fórmula (1) y que tiene un peso molecular promedio en peso de 1000 a 5000, y

un agente antiincrustante (B) que contiene (b1) 4-bromo-2-(4-clorofenil)-5-(trifluorometil)-1H-pirrol-3-carbonitrilo,

teniendo la composición de recubrimiento antiincrustante un contenido en compuestos orgánicos volátiles (VOC) de no más de 400 g/l,

[Fórmula química 1]



en la que M representa cinc o cobre, y R¹ representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

[2] La composición de recubrimiento antiincrustante según el punto [1], que tiene una viscosidad (valor de KU), tal como se mide mediante un viscosímetro Stormer, de 85 a 100.

[3] La composición de recubrimiento antiincrustante según el punto [1] o [2], en la que el contenido del agente antiincrustante (b1) es de 1 a 20 partes en peso basándose en 100 partes en peso (contenido en sólidos) de la composición de recubrimiento antiincrustante.

[4] La composición de recubrimiento antiincrustante según uno cualquiera de los puntos [1] a [3], en la que el agente antiincrustante (B) contiene además al menos un agente antiincrustante (b2) seleccionado del grupo que consiste en piritona de cinc, piritona de cobre, 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona, complejo de trifenilboro·amina, 2-metil-4-terc-butilamino-6-ciclopropil-s-triazina, N,N-dimetil-N'-fenil-N'-(fluorodichlorometiltio)sulfamida y N,N-dimetil-N'-tolil-N'-(fluorodichlorometiltio)sulfamida.

[5] La composición de recubrimiento antiincrustante según el punto [4], en la que el contenido del agente antiincrustante (b2) es de 1 a 20 partes en peso basándose en 100 partes en peso (contenido en sólidos) de la composición de recubrimiento antiincrustante.

[6] La composición de recubrimiento antiincrustante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende además óxido de cinc en una cantidad de 0,1 a 60 partes en peso basándose en 100 partes en peso (contenido en sólidos) de la composición de recubrimiento antiincrustante.

[7] La composición de recubrimiento antiincrustante según uno cualquiera de los puntos [1] a [6], en la que el polímero (A) tiene una unidad constituyente derivada de un monómero (a1) representada por la fórmula (2): $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{-COO-M-O-CO-C}(\text{R}^1)=\text{CH}_2$ [en la fórmula (2), M representa cinc o cobre, y R¹ representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo] y una unidad constituyente derivada de otro monómero insaturado (a2) capaz de copolimerizarse con el monómero (a1).

[8] La composición de recubrimiento antiincrustante según el punto [7], en la que el monómero (a1) contiene al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en diacrilato de cinc, dimetacrilato de cinc, diacrilato de cobre y dimetacrilato de cobre.

[9] La composición de recubrimiento antiincrustante según el punto [7] u [8], en la que el monómero insaturado (a2) contiene al menos un monómero insaturado seleccionado del grupo que consiste en (met)acrilato de alquilo, (met)acrilato de alcoxilquilo y (met)acrilato de hidroxialquilo.

[10] La composición de recubrimiento antiincrustante según uno cualquiera de los puntos [1] a [9], en la que el contenido de cinc y/o cobre en el polímero (A) es del 0,5 al 25 % en peso del polímero (A).

[11] Una película de recubrimiento antiincrustante formada a partir de la composición de recubrimiento antiincrustante según uno cualquiera de los puntos [1] a [10].

[12] Un sustrato con una película de recubrimiento antiincrustante, habiéndose recubierto el sustrato con la película de recubrimiento antiincrustante según el punto [11].

[13] Un procedimiento de producción para un sustrato con una película de recubrimiento antiincrustante, que comprende las etapas de: formar una película de recubrimiento realizada a partir de la composición de recubrimiento antiincrustante según uno cualquiera de los puntos [1] a [10]; y curar la película de recubrimiento.

Efectos ventajosos de la invención

Según la presente invención, puede proporcionarse una composición de recubrimiento antiincrustante hidrolizable de alto contenido en sólidos que suprime una carga sobre el medio ambiente y con un bajo efecto sobre un organismo humano, es excelente en cuanto a la trabajabilidad de recubrimiento y propiedades de secado aunque tiene un bajo contenido en VOC, y puede formar una película de recubrimiento antiincrustante que es excelente en cuanto al grado de consumo de película de recubrimiento estable y altas propiedades antiincrustantes y resistencia mecánica (resistencia al daño) con un buen equilibrio a lo largo de un periodo de tiempo prolongado.

Además, según la presente invención, puede prevenirse la incrustación biológica de sustratos tales como estructuras subacuáticas, barcos y equipos de pesca a lo largo de un periodo de tiempo prolongado.

Breve descripción del dibujo

[Figura 1] La figura 1 es una vista que muestra criterios de evaluación en un ensayo de resistencia al daño (ensayo de presión de bloque) en los ejemplos de realización.

Descripción de las realizaciones

[Composición de recubrimiento antiincrustante]

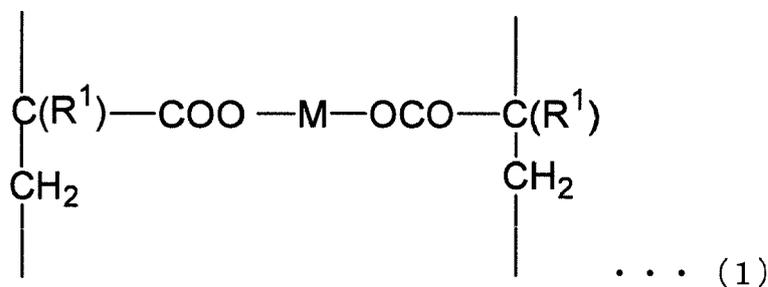
La composición de recubrimiento antiincrustante (también denominada simplemente "composición" a continuación en el presente documento) de la presente invención comprende:

un polímero hidrolizable (A) que tiene una unidad estructural representada por la siguiente fórmula (1) (también denominada "unidad estructural (1)" a continuación en el presente documento) y que tiene un peso molecular promedio en peso de 1000 a 5000, y

un agente antiincrustante (B) que contiene (b1) 4-bromo-2-(4-clorofenil)-5-(trifluorometil)-1H-pirrol-3-carbonitrilo (también denominado "agente antiincrustante (b1)" a continuación en el presente documento), y

tiene un contenido en compuestos orgánicos volátiles (VOC) de no más de 400 g/l.

[Fórmula química 2]



[En la fórmula (1), M representa cinc o cobre, y R¹ representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo].

Una composición de este tipo de la presente invención pasa a ser una composición de recubrimiento antiincrustante hidrolizable de alto contenido en sólidos que suprime una carga sobre el medio ambiente y con un bajo efecto sobre un organismo humano, es excelente en cuanto a la trabajabilidad de recubrimiento y propiedades de secado aunque tiene un bajo contenido en VOC, y puede formar una película de recubrimiento antiincrustante que es excelente en cuanto al grado de consumo de película de recubrimiento estable, altas propiedades antiincrustantes y resistencia mecánica (resistencia al daño) con un buen equilibrio a lo largo de un periodo de tiempo prolongado.

Tal como se describió anteriormente, las composiciones de recubrimiento antiincrustante convencionales han necesitado usar una gran cantidad de un disolvente con el fin de hacer que la viscosidad sea adecuada para el recubrimiento y, por tanto, tiene que aumentarse la cantidad de VOC en las composiciones con el fin de usarlas en la práctica, de modo que no puede decirse que se prefieran estas composiciones para el medio ambiente, el organismo humano, etc. Por ejemplo, si se disminuye un peso molecular de una resina que puede estar contenida en una composición de recubrimiento antiincrustante con el fin de reducir la viscosidad de la composición, tiende a poder obtenerse una composición adecuada para el recubrimiento, aunque la cantidad del disolvente orgánico sea pequeña. Sin embargo, en este caso, se aumenta excesivamente la tasa de consumo de película de recubrimiento en la fase inicial y, posteriormente, se disminuye la tasa de consumo de película de recubrimiento, de modo que tiende a no poder obtenerse una película de recubrimiento que tenga un grado de consumo de película de recubrimiento estable y propiedades de recubrimiento antiincrustante estables a lo largo de un periodo de tiempo prolongado.

Se piensa que el motivo es que una parte hidrolizable de una resina contenida en la composición de recubrimiento antiincrustante se disuelve en primer lugar, y queda una parte que no tiene capacidad de hidrolizado.

Por otro lado, la composición de la presente invención es una composición que tiene una baja viscosidad, aunque el contenido de VOC sea bajo, y es una composición capaz de formar una película de recubrimiento antiincrustante que tiene un grado de consumo de película de recubrimiento estable y altas propiedades antiincrustantes a lo largo de un periodo de tiempo prolongado. Estos efectos pueden lograrse únicamente cuando están contenidos un polímero (A) y agente antiincrustante (b1) específicos.

La composición de la presente invención tiene una baja viscosidad a pesar de un bajo contenido en VOC, tal como se describió anteriormente y, por tanto, puede formarse una película de recubrimiento antiincrustante sobre un sustrato mediante diversos métodos. Particularmente, según la composición de la presente invención, puede llevarse a cabo fácilmente recubrimiento por pulverización, que se adopta preferiblemente cuando se forma una

película de recubrimiento antiincrustante sobre un sustrato tal como un barco, una estructura subacuática y un equipo de pesca.

5 Además, la composición de la presente invención es una composición de recubrimiento de alto contenido en sólidos y, por tanto, puede llevarse a cabo el recubrimiento sin apenas cambiar las condiciones de recubrimiento y el entorno de recubrimiento con respecto a aquellos para los materiales de recubrimiento de tipo disolvente convencionales, y aunque no se alteren las instalaciones de recubrimiento, etc., el recubrimiento se vuelve posible al tiempo que se tienen en consideración el medio ambiente y el organismo humano.

10 Además, la composición de la presente invención tiene buenas propiedades de secado. Cuando se ponen secciones de un casco recubierto en una dársena con el propósito de nueva construcción naval o similar, las secciones del casco se soportan habitualmente mediante bloques, e incluso en tal caso, debido a las buenas propiedades de secado, una película de recubrimiento antiincrustante formada a partir de la composición de la presente invención sobre una superficie de barco, apenas presenta aparición de depresiones o protuberancias en la parte que está en contacto con el bloque, y apenas se daña. Además, tras desatracarse un barco que se ha atracado y sometido a recubrimiento, algunas veces el barco entra en contacto con una defensa o similar instalada en el muro de muelle, e incluso en tal caso, una película de recubrimiento antiincrustante formada a partir de la composición de la presente invención sobre una superficie de barco apenas se daña por la defensa o similar.

20 <Polímero hidrolizable (A)>

El polímero hidrolizable (A) tiene una unidad estructural (1) y tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de 1000 a 5000.

25 El polímero (A) muestra capacidad de hidrolizado al menos en una atmósfera alcalina tal como agua del mar. Dado que la composición de la presente invención contiene un polímero (A) y un agente antiincrustante (b1) de este tipo, tiene una baja viscosidad al tiempo que tiene un bajo contenido en VOC, es excelente en cuanto a las propiedades de secado y pasa a ser una composición de recubrimiento antiincrustante hidrolizable de alto contenido en sólidos capaz de formar una película de recubrimiento antiincrustante que es excelente en cuanto al grado de consumo de película de recubrimiento estable, resistencia al daño, propiedades de película de recubrimiento (por ejemplo, resistencia al agrietamiento, adhesión al sustrato) y suavidad de superficie con un buen equilibrio a lo largo de un periodo de tiempo prolongado.

35 El polímero (A) es de manera deseable un polímero que contiene la unidad estructural (1) preferiblemente en una cantidad del 1 al 50 % en peso, más preferiblemente del 10 al 30 % en peso, basándose en el polímero completo (el 100 % en peso), desde el punto de vista de que puede obtenerse una película de recubrimiento antiincrustante que es excelente en cuanto al grado de consumo de película de recubrimiento estable, resistencia al daño y propiedades de película de recubrimiento (por ejemplo, resistencia al agrietamiento, adhesión al sustrato) con un buen equilibrio a lo largo de un periodo de tiempo prolongado, y otros puntos de vista.

40 El polímero que tiene la unidad estructural (1) puede obtenerse, por ejemplo, usando el siguiente monómero (a1) como su materia prima de síntesis. La cantidad de la unidad estructural (1) en el polímero puede calcularse, por ejemplo, a partir de la cantidad del monómero (a1) usado. El polímero que contiene la unidad estructural (1) en una cantidad del intervalo anterior puede obtenerse, por ejemplo, controlando apropiadamente la cantidad del monómero (a1) usado.

50 El contenido de cinc y/o cobre en el polímero (A) es preferiblemente del 0,5 al 25 % en peso, más preferiblemente del 1 al 20 % en peso, del polímero (A) (es decir, en el 100 % en peso del polímero (A)), desde el punto de vista de que puede obtenerse una película de recubrimiento antiincrustante que es excelente en cuanto al grado de consumo de película de recubrimiento estable y propiedades de película de recubrimiento (por ejemplo, resistencia al agrietamiento, adhesión al sustrato) con un buen equilibrio a lo largo de un periodo de tiempo prolongado, y otros puntos de vista. Por tanto, el "contenido de cinc y/o cobre" significa el contenido total de cinc y cobre cuando están contenidos ambos de cinc y cobre.

55 El contenido de cinc y/o cobre puede medirse mediante el uso de un aparato de análisis de emisiones por ICP, y puede controlarse mediante el tipo y la cantidad de un compuesto que contiene metal usado para la preparación del polímero (A).

60 El polímero (A) es preferiblemente un copolímero que tiene una unidad constituyente derivada de un monómero (a1) representado por la fórmula (2): $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{-COO-M-O-CO-C}(\text{R}^1)=\text{CH}_2$ [en la fórmula (2), M representa cinc o cobre, y R^1 representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo] y una unidad constituyente derivada de otro monómero insaturado (a2) capaz de copolimerizarse con el monómero (a1).

65 El monómero (a1) y el monómero insaturado (a2) pueden usarse cada uno de manera individual o en combinación de dos o más clases.

Como el monómero (a1), preferiblemente está contenido al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en diacrilato de cinc, dimetacrilato de cinc, diacrilato de cobre y dimetacrilato de cobre.

5 Un monómero (a1) de este tipo puede prepararse mediante un procedimiento públicamente conocido tal como un procedimiento que comprende calentar y agitar un compuesto de metal inorgánico (óxido, hidróxido, cloruro, cinc o cobre) y ácido (met)acrílico o su compuesto de éster a una temperatura de no más de la temperatura de descomposición del monómero (a1) en presencia de un disolvente orgánico tal como un disolvente orgánico de éter y agua.

10 Como el monómero insaturado (a2), preferiblemente está contenido al menos un monómero insaturado seleccionado del grupo que consiste en (met)acrilato de alquilo, (met)acrilato de alcoxilalquilo y (met)acrilato de hidroxialquilo, y 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, (met)acrilato de 2-hidroxietilo.

15 El copolímero puede producirse mediante un procedimiento públicamente conocido hasta ahora, y como procedimiento de este tipo puede mencionarse un procedimiento divulgado en el documento JP-A-2000-234072.

20 El copolímero puede ser un copolímero producido polimerizando una mezcla de monómeros a una temperatura de no menos de 110 °C en un recipiente presurizado que se ha presurizado de modo que no debe someterse a agua a reflujo. En el caso en el que se produce sobre un barco una película de recubrimiento antiincrustante formada a partir de una composición que contiene un copolímero así producido, puede mantenerse un rendimiento excelente de la película de recubrimiento sin reducir las propiedades autopulimentantes de la película de recubrimiento, aunque el barco se desplace a baja velocidad.

25 El monómero (a1) para su uso en la síntesis del copolímero se usa preferiblemente en una cantidad tal que la cantidad de la unidad estructural (1) y el contenido de cinc y/o cobre en el polímero resultante pasan a estar en los intervalos anteriormente mencionados, y específicamente, la cantidad del monómero (a1) usado es preferiblemente del 1 al 50 % en moles, más preferiblemente del 5 al 30 % en moles, basándose en el 100 % en moles de todos los monómeros usados para sintetizar el copolímero.

30 La cantidad del monómero (a2) para su uso en la síntesis del copolímero es preferiblemente del 50 al 99 % en moles, más preferiblemente del 70 al 95 % en moles, basándose en el 100 % en moles de todos los monómeros usados para sintetizar el copolímero.

35 El peso molecular promedio en peso (Mw, valor en cuanto a poliestireno) del polímero (A) es preferiblemente de 1500 a 5000, más preferiblemente de 2000 a 4500, desde el punto de vista de que puede obtenerse una composición que tiene una viscosidad inferior al tiempo que tiene un bajo contenido en VOC, y otros puntos de vista.

40 El peso molecular promedio en número (Mn, valor en cuanto a poliestireno) del polímero (A) puede controlarse apropiadamente teniendo en consideración la viscosidad y estabilidad en almacenamiento de la composición y la velocidad de elución de la película de recubrimiento antiincrustante, pero es preferiblemente de 1000 a 3000, más preferiblemente de 1000 a 2500.

45 Los pesos moleculares anteriores pueden medirse mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), y específicamente, pueden medirse mediante un método descrito en los ejemplos de realización mencionados a continuación.

50 La viscosidad de Gardner (25 °C) del polímero (A) es preferiblemente de aproximadamente L a Z, más preferiblemente de aproximadamente O a W, desde el punto de vista de que puede obtenerse una composición que tiene una baja viscosidad al tiempo que tiene un bajo contenido en VOC y tiene una trabajabilidad de recubrimiento excelente, y otros puntos de vista.

55 La composición de la presente invención contiene el polímero (A) preferiblemente en una cantidad de 1 a 50 partes en peso, más preferiblemente de 3 a 40 partes en peso, todavía más preferiblemente de 5 a 35 partes en peso, en 100 partes en peso de la composición (contenido en sólidos), desde el punto de vista de que se obtiene una composición que es excelente en cuanto a la trabajabilidad de recubrimiento y propiedades de secado al tiempo que tiene un bajo contenido en VOC y puede formar una película de recubrimiento antiincrustante que es excelente en cuanto al grado de consumo de película de recubrimiento estable, altas propiedades antiincrustantes y resistencia mecánica (resistencia al daño) con un buen equilibrio a lo largo de un periodo de tiempo prolongado, y otros puntos de vista.

60 El polímero (A) puede usarse de manera individual o en combinación de dos o más clases.

65 <Agente antiincrustante (B)>

La composición de la presente invención contiene un agente antiincrustante (b1) como agente antiincrustante (B).

5 Dado que la composición de la presente invención contiene un agente antiincrustante (b1) de este tipo, puede formarse una película de recubrimiento antiincrustante que es excelente en cuanto al grado de consumo de película de recubrimiento estable, altas propiedades antiincrustantes y resistencia mecánica (resistencia al daño) con un buen equilibrio a lo largo de un periodo de tiempo prolongado, aunque se use un polímero que tiene un bajo Mw.

10 Los presentes inventores han encontrado que combinando el agente antiincrustante (b1) con el polímero (A), se reduce en gran medida la viscosidad de una mezcla de los mismos y puede suprimirse que se disuelva en primer lugar una parte hidrolizable de una resina contenida en la composición de recubrimiento antiincrustante y quede una parte que no tiene capacidad de hidrolizado y, por tanto, ha sido capaz de obtenerse una composición que tiene los efectos anteriores.

15 Dado que la composición de la presente invención contiene el agente antiincrustante (b1), puede eliminarse completamente el uso de subóxido de cobre que se ha usado hasta ahora en una gran cantidad, o puede reducirse drásticamente la cantidad del mismo, mediante lo cual se vuelve posible hacer que la velocidad de hidrólisis de la película de recubrimiento antiincrustante que contiene el polímero (A) sea casi constante.

20 Además, gracias a no usar o reducir el subóxido de cobre, puede disminuirse la densidad relativa de la composición de recubrimiento antiincrustante, y puede suprimirse la corrosión de un sustrato provocada por subóxido de cobre. Por tanto, independientemente de un material de un sustrato, puede seleccionarse y usarse un sustrato deseado. Además, gracias a no usar o reducir el subóxido de cobre, puede controlarse el color de la película de recubrimiento antiincrustante resultante.

25 El contenido del agente antiincrustante (b1) en la composición de la presente invención no está específicamente restringido siempre que esté en un intervalo que no ejerza ninguna influencia nefasta sobre las propiedades de la película de recubrimiento resultante, pero desde el punto de vista de que se obtiene una película de recubrimiento antiincrustante excelente en cuanto a las propiedades antiincrustantes a largo plazo, y otros puntos de vista, el contenido del mismo es preferiblemente de 1 a 20 partes en peso, más preferiblemente de 1 a 15 partes en peso, todavía más preferiblemente de 2 a 15 partes en peso, basándose en 100 partes en peso de la composición (contenido en sólidos) de la presente invención.

30 La composición de la presente invención muestra propiedades antiincrustantes excelentes porque contiene el agente antiincrustante (b1) como agente antiincrustante (B), pero con el fin de potenciar adicionalmente las propiedades antiincrustantes, particularmente resistencia a algas (prevención de adhesión de algas, etc.), puede contenerse otro agente antiincrustante (b2) cuando se necesite.

35 El agente antiincrustante (b2) no está específicamente restringido, pero ejemplos preferidos del mismo incluyen piritiona de cinc, piritiona de cobre, 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona, complejo de trifenilboro-amina, 2-metil-4-terc-butilamino-6-ciclopropil-s-triazina, N,N-dimetil-N'-fenil-N'-(fluorodichlorometil) sulfamida y N,N-dimetil-N'-tolil-N'-(fluorodichlorometil) sulfamida. De estos, se prefieren más piritiona de cinc y 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona (por ejemplo, SEANINE 211N (fabricado por Rohm and Haas Japan K.K.)) desde el punto de vista de que se obtiene una película de recubrimiento antiincrustante que tiene propiedades antiincrustantes más excelentes, y otros puntos de vista, y se prefiere particularmente piritiona de cinc desde el punto de vista de que se obtiene una composición también excelente en cuanto a las propiedades de secado de película de recubrimiento, y otros puntos de vista.

45 Estos agentes antiincrustantes (b2) pueden usarse de manera individual, o pueden usarse en combinación de dos o más clases.

50 El contenido del agente antiincrustante (b2) en la composición de la presente invención no está específicamente restringido siempre que esté en un intervalo que no ejerza ninguna influencia nefasta sobre las propiedades de la película de recubrimiento resultante, pero desde el punto de vista de que se obtiene una película de recubrimiento antiincrustante excelente en cuanto a las propiedades antiincrustantes a largo plazo, y otros puntos de vista, el contenido del mismo es preferiblemente de 0,1 a 20 partes en peso, más preferiblemente de 0,1 a 15 partes en peso, todavía más preferiblemente de 0,1 a 12 partes en peso, basándose en 100 partes en peso de la composición (contenido en sólidos) de la presente invención.

55 El contenido del agente antiincrustante (b2) es preferiblemente de 10 a 1000 partes en peso, más preferiblemente de 20 a 500 partes en peso, todavía más preferiblemente de 20 a 400 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del agente antiincrustante (b1).

60 El contenido de los agentes antiincrustantes (b1) y (b2) en la composición de la presente invención no está específicamente restringido siempre que esté en un intervalo que no ejerza ninguna influencia nefasta sobre las propiedades de la película de recubrimiento resultante, pero desde el punto de vista de que se obtiene una película de recubrimiento antiincrustante excelente en cuanto a las propiedades antiincrustantes, etc., y otros puntos de vista, el contenido de los mismos es preferiblemente de 1 a 40 partes en peso, más preferiblemente de 1 a 30 partes en

peso, todavía más preferiblemente de 1 a 22 partes en peso, basándose en 100 partes en peso de la composición (contenido en sólidos) de la presente invención.

<Óxido de cinc>

5 La composición de la presente invención contiene preferiblemente óxido de cinc desde el punto de vista de que se obtiene una película de recubrimiento antiincrustante excelente en cuanto a las propiedades de consumo estables, altas propiedades antiincrustantes y resistencia al daño, y otros puntos de vista.

10 Cuando la composición de la presente invención contiene óxido de cinc, el contenido de óxido de cinc es preferiblemente de 0,1 a 60 partes en peso, más preferiblemente de 1 a 50 partes en peso, todavía más preferiblemente de 3 a 50 partes en peso, basándose en 100 partes en peso de la composición (contenido en sólidos) de la presente invención.

15 <Otros componentes>

En la composición de la presente invención, pueden combinarse diversos componentes usados en composiciones de recubrimiento generales, tales como colorante, pigmento diluyente, agente deshidratante, plastificante, agente tixotrópico, disolvente, resina y compuesto orgánico (por ejemplo, ácido orgánico), además de los componentes anteriormente mencionados. Estos pueden usarse cada uno de manera individual, o pueden usarse cada uno en combinación de dos o más clases.

· Colorante

25 Los ejemplos de los colorantes incluyen pigmentos de color (por ejemplo, pigmentos inorgánicos, tales como óxido de hierro rojo, blanco de titanio (óxido de titanio) y óxido de hierro amarillo, pigmentos orgánicos, tales como negro de carbono, rojo de naftol y azul de ftalocianina) y tintes.

30 Aunque la cantidad del colorante combinado puede controlarse de manera apropiada, es preferiblemente de 0,1 a 20 partes en peso, más preferiblemente de 0,5 a 10 partes en peso, basándose en 100 partes en peso de la composición (contenido en sólidos) de la presente invención.

· Pigmento diluyente

35 El pigmento diluyente es un pigmento tal que tiene un bajo índice de refracción y es tan transparente que no oculta la superficie recubierta cuando se amasa con aceite o barniz. Los ejemplos de los pigmentos diluyentes incluyen talco, sílice, mica, arcilla, feldespato potásico, carbonato de calcio, caolín, blanco de alúmina, carbono blanco, hidróxido de aluminio, carbonato de magnesio, carbonato de bario, sulfato de bario y sulfuro de cinc. De estos, se prefieren talco, sílice, mica, arcilla, feldespato potásico y sulfato de bario. Aunque la cantidad del pigmento diluyente
40 combinado puede controlarse de manera apropiada, es preferiblemente de 0,1 a 60 partes en peso, más preferiblemente de 1 a 50 partes en peso, particularmente preferiblemente de 5 a 45 partes en peso, basándose en 100 partes en peso de la composición (contenido en sólidos) de la presente invención. Carbonato de calcio, caolín y blanco de alúmina también pueden funcionar cada uno como agente antisedimentación, y carbono blanco, hidróxido de aluminio, carbonato de magnesio, carbonato de bario, sulfato de bario y sulfuro de cinc también pueden funcionar
45 cada uno como agente deslustrador.

En la composición de la presente invención, la cantidad de los pigmentos (pigmento de color + pigmento diluyente) combinados es preferiblemente de 1 a 6000 partes en peso, más preferiblemente de 5 a 5000 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del polímero (A) (residuo de calentamiento), desde el punto de vista de que se
50 obtiene una película de recubrimiento antiincrustante excelente en cuanto a las propiedades antiincrustantes y resistencia al agrietamiento, y otros puntos de vista.

· Agente deshidratante

55 El agente deshidratante es un componente que contribuye a la mejora de la estabilidad en almacenamiento de la composición de la presente invención.

Los ejemplos de los agentes deshidratantes incluyen agentes deshidratantes inorgánicos, tales como yeso anhidro, yeso semihidratado (yeso calcinado) y adsorbente de zeolita sintética (por ejemplo, "Molecular Sieves" (nombre
60 comercial)), y otros agentes deshidratantes, tales como ortoésteres (ortoformiato de metilo, ortoacetato de metilo, éster de ácido ortobórico), silicatos e isocianatos. De estos, se prefieren yeso anhidro y yeso semihidratado (yeso calcinado) que son agentes deshidratantes inorgánicos.

Aunque la cantidad del agente deshidratante combinado puede controlarse de manera apropiada, es preferiblemente
65 de 0 a 10 partes en peso, más preferiblemente de 0,5 a 5 partes en peso, basándose en 100 partes en peso de la composición (contenido en sólidos) de la presente invención.

· Plastificante

5 El plastificante es un componente que contribuye a la mejora de la resistencia al agrietamiento y resistencia al agua de la película de recubrimiento antiincrustante y supresión de la alteración del color de la misma.

10 Los ejemplos de los plastificantes incluyen n-parafina, parafina clorada, terpeno-fenol, fosfato de tricresilo (TCP) y poli(vinil etil éter). De estos, se prefieren parafina clorada y terpeno-fenol, y se prefiere particularmente parafina clorada.

10 Como n-parafina, pueden mencionarse productos comerciales tales como "n-Paraffin" fabricada por Nippon Petrochemicals Co., Ltd. Como parafina clorada, pueden mencionarse productos comerciales tales como "Toyoparax A-40/A-50/A-70/A-145/A-150" fabricados por Tosoh Corporation.

15 La cantidad del plastificante combinado puede controlarse de manera apropiada, pero es, por ejemplo, del 1 al 5 % en peso basándose en el contenido en sólidos completo en la composición de la presente invención.

· Agente tixotrópico

20 Los ejemplos de los agentes tixotrópicos (agentes anticombado/antisedimentación) incluyen compuestos de arcilla orgánicos (por ejemplo, sal de amina, sal de estearato, sal de lecitina o sal de alquilsulfonato de Al, Ca o Zn), ceras orgánicas (cera de polietileno, cera de poli(óxido de etileno), cera de poliamida, cera de amida, cera de aceite de ricino hidrogenado), y sílice sintética finamente dividida. De estos, se prefieren compuestos de arcilla orgánicos, cera de poliamida, cera de poli(óxido de etileno) y sílice sintética finamente dividida.

25 La cantidad del agente tixotrópico combinado puede controlarse de manera apropiada, pero, por ejemplo, es de 0,1 a 5 partes en peso basándose en 100 partes en peso de la composición (contenido en sólidos) de la presente invención.

30 · Compuesto orgánico

La composición de la presente invención puede contener compuestos orgánicos tales como resinas y ácidos orgánicos cuando se necesitan, además del polímero (A).

35 Los ejemplos de las resinas incluyen resinas insolubles en agua o ligeramente solubles en agua, tales como resina acrílica, resina de silicona acrílica, resina de poliéster, resina de poliéster insaturado, fluororresina, resina de polibuteno, caucho de silicona, resina de poliuretano, resina epoxídica, resina de poliamida, resina de vinilo (copolímero de cloruro de vinilo, copolímero de etileno/acetato de vinilo), caucho clorado, resina de olefina clorada, resina de copolímero de estireno/butadieno, resina de cetona, resina alquídica, resina de cumarona, resina de terpeno-fenol, resina de petróleo, brea de pino y colofonia (goma de colofonia, colofonia de madera, colofonia de aceite de bogol).

40 Los ejemplos de los ácidos orgánicos incluyen ácidos orgánicos monobásicos, tales como ácido nafténico, ácido versático y ácido trifenil-isobutenil-ciclohexenocarboxílico (por ejemplo, "A-3000" fabricado por Yasuhara Chemical Co., Ltd.).

· Disolvente

50 Es preferible que diversos componentes que constituyen la composición de la presente invención se disuelvan o dispersen en disolventes de manera similar a los de composiciones de recubrimiento antiincrustante habituales. En la presente invención, pueden usarse disolventes generalmente usados tales como aquellos para materiales de recubrimiento antiincrustante, tales como disolventes alifáticos, disolventes aromáticos (xileno, tolueno, etc.), disolventes de cetona (metil isobutil cetona, ciclohexanona, etc.), disolventes de éster, disolventes de éter (monometil éter de propilenglicol, acetato de monometil éter de propilenglicol, etc.) y disolventes de alcohol (alcohol isopropílico).

Si se necesita, puede añadirse adicionalmente un disolvente en un sitio de recubrimiento según la trabajabilidad.

<Procedimiento de preparación para composición de recubrimiento antiincrustante, etc.>

60 La composición de la presente invención puede prepararse usando un aparato, medios, etc. que son los mismos que aquellos para materiales de recubrimiento antiincrustante generales públicamente conocidos. Por ejemplo, se sintetiza por adelantado el polímero (A), y posteriormente se añaden este polímero (disolución de reacción), un agente antiincrustante y, si es necesario, óxido de cinc y otros componentes a la vez o en orden, y después se agitan y se mezclan, mediante lo cual puede prepararse la composición.

65

La composición de la presente invención puede usarse en las mismas realizaciones que aquellas de materiales de recubrimiento antiincrustante generales públicamente conocidos.

<Propiedades de composición de recubrimiento antiincrustante>

5 La composición de la presente invención contiene preferiblemente VOC de modo que la composición preparada en condiciones tales como para hacer que la razón entre el polímero (A) y el pigmento esté en el intervalo anteriormente mencionado puede pasar a ser una composición que tiene propiedades de recubrimiento excelentes (es decir, el recubrimiento es posible sin adición adicional de un disolvente), y el contenido en VOC en la
10 composición de la presente invención es más preferiblemente de no más de 390 g/l.

Estableciendo el contenido en VOC de la composición de la presente invención a no más de 400 g/l, puede reducirse una carga sobre el medio ambiente y un efecto sobre un organismo humano. La composición que tiene un
15 contenido en VOC en el intervalo anterior puede obtenerse, por ejemplo, controlando la cantidad de disolvente capaz de añadirse a la composición de la presente invención, y el contenido en VOC puede medirse, por ejemplo, mediante un método descrito en los ejemplos de realización mencionados a continuación.

Las cantidades de los componentes distintos del disolvente en la composición de la presente invención se determinan, por ejemplo, según el uso previsto, al tiempo que se tienen en consideración las propiedades de la
20 película de recubrimiento antiincrustante resultante, etc., y posteriormente, se determina la cantidad del disolvente de modo que puede volverse posible el recubrimiento con la composición resultante sin adición adicional de un disolvente. De tales composiciones, se prefiere una composición que contiene una cantidad necesaria mínima de un disolvente y que tiene un contenido en VOC en el intervalo anterior.

25 La viscosidad (valor de KU) de la composición de la presente invención, tal como se mide mediante un viscosímetro Stormer, es preferiblemente de 85 a 100, más preferiblemente de 85 a 98, todavía más preferiblemente de 85 a 95. Una composición que tiene una viscosidad en el intervalo anterior indica que su viscosidad es baja y, por tanto, la composición de la presente invención que tiene una viscosidad de este tipo tiene una viscosidad baja a pesar de que
30 tiene un bajo contenido en VOC. Por tanto, la composición que tiene una viscosidad en el intervalo anterior provoca una pequeña carga sobre el medio ambiente y pequeño efecto sobre un organismo humano, es excelente en cuanto a la trabajabilidad de recubrimiento y propiedades de secado y puede aplicarse fácilmente a recubrimiento por pulverización.

Además, cuando se aplica la composición que tiene una viscosidad en el intervalo anterior a un sustrato usando un
35 aplicador, la composición es excelente no solamente en cuanto a las propiedades de recubrimiento sino también en cuanto a la capacidad de retención sobre el sustrato y, por tanto, puede formar fácilmente una película de recubrimiento antiincrustante sobre el sustrato mediante diversos métodos.

[Película de recubrimiento antiincrustante, sustrato con película de recubrimiento antiincrustante y procedimiento de
40 producción para el sustrato]

La película de recubrimiento antiincrustante de la presente invención se forma a partir de la composición anteriormente mencionada de la presente invención.

45 La película de recubrimiento antiincrustante de la presente invención puede formarse, por ejemplo, de la siguiente manera. Se forma una película de recubrimiento realizada a partir de la composición de la presente invención sobre un sustrato, particularmente sobre un sustrato que entra en contacto siempre o de manera intermitente con agua del mar o agua dulce, tal como una estructura subacuática, un barco o un equipo de pesca, y se cura la película de recubrimiento para formar una película de recubrimiento antiincrustante sobre el sustrato (sustrato con una película
50 de recubrimiento antiincrustante).

El procedimiento para producir un sustrato con una película de recubrimiento antiincrustante no está específicamente restringido, pero puede mencionarse un procedimiento que comprende las etapas de: formar una
55 película de recubrimiento realizada a partir de la composición de la presente invención sobre un sustrato mediante un método de recubrimiento del sustrato con la composición de la presente invención mediante una técnica públicamente conocida hasta ahora, un método de inmersión del sustrato en la composición de la presente invención, y curar la película de recubrimiento.

60 El método de recubrimiento no está específicamente restringido porque la composición de la presente invención puede aplicarse sobre un sustrato mediante diversas técnicas, pero se prefiere el recubrimiento por pulverización.

Recubriendo la superficie del sustrato con la película de recubrimiento antiincrustante, puede prevenirse la incrustación biológica del sustrato con criaturas acuáticas y similares a lo largo de un periodo de tiempo prolongado. Aunque el grosor de película (seca) de la película de recubrimiento antiincrustante puede controlarse de manera
65 apropiada teniendo en consideración una tasa de consumo de la película de recubrimiento, pero es suficiente simplemente con establecer el grosor de película, por ejemplo, a aproximadamente de 40 a 400 μm , preferiblemente

de aproximadamente 40 a 200 μm .

Ejemplos

5 La presente invención se describirá más específicamente con referencia a los siguientes ejemplos, pero debe interpretarse que la presente invención no se limita de ninguna manera a estos ejemplos. En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, "parte(s)" significa parte(s) en peso, y "%" que indica un contenido en sólidos significa % en peso, siempre que no vayan en contra del espíritu de la presente invención.

10 <Contenido en sólidos>

En la presente invención, el término contenido en sólidos se refiere a un residuo de calentamiento facilitado cuando se seca un componente que contiene un disolvente en una secadora de aire caliente a 105 °C durante 3 horas para evaporar el disolvente.

15 <Medición del peso molecular promedio en peso (M_w) y peso molecular promedio en número (M_n)>

20 Se midieron el M_w y el M_n de un polímero en cada composición de polímero hidrolizable, obtenida en los siguientes ejemplos de producción, mediante una técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC) usando, como dispositivo de medición, un dispositivo "HLC-8120GPC" fabricado por Tosoh Corporation, usando dos columnas de separación (α -M) de "TSK-gel α type" fabricado por Tosoh Corporation y usando, como eluyente, dimetilformamida (DMF) a la que se había añadido LiBr 20 mM, y se determinaron como valores en cuanto a poliestireno.

25 <Condiciones de medición para la viscosidad de Gardner>

Se midió a 25 °C la viscosidad de Gardner de un polímero en cada composición de polímero hidrolizable obtenida en los siguientes ejemplos de producción.

30 [Ejemplo de preparación 1] (preparación de mezcla de monómeros polimerizables que contiene átomos de metal (a-1))

35 En un matraz de cuatro bocas equipado con un condensador, un termómetro, un embudo de goteo y un agitador, se colocaron 59,9 partes de monometil éter de propilenglicol (PGM) y 40,7 partes de óxido de cinc, y se calentaron hasta 75 °C mientras se agitaba. Posteriormente, se añadió gota a gota una mezcla compuesta por 43 partes de ácido metacrílico, 36 partes de ácido acrílico y 5 partes de agua desde el embudo de goteo a una velocidad constante a lo largo de un periodo de 3 horas. Tras completarse la adición gota a gota, se llevó a cabo adicionalmente agitación durante 2 horas, y después de eso, se añadieron 29,4 partes de PGM para obtener una mezcla de monómeros polimerizables que contiene átomos de metal transparente (a-1). El contenido en sólidos era del 55,1 %.

40 [Ejemplo de preparación 2] (preparación de mezcla de monómeros polimerizables que contiene átomos de metal (a-2))

45 En un matraz de cuatro bocas equipado con un condensador, un termómetro, un embudo de goteo y un agitador, se colocaron 85,4 partes de PGM y 40,7 partes de óxido de cinc, y se calentaron hasta 75 °C mientras se agitaba. Posteriormente, se añadió gota a gota una mezcla compuesta por 43,1 partes de ácido metacrílico, 36,1 partes de ácido acrílico y 5 partes de agua desde el embudo de goteo a una velocidad constante a lo largo de un periodo de 3 horas. Tras completarse la adición gota a gota, se llevó a cabo adicionalmente agitación durante 2 horas, y después de eso, se añadieron 36 partes de PGM para obtener una mezcla de monómeros polimerizables que contiene átomos de metal transparente (a-2). El contenido en sólidos era del 44,8 %.

50 [Ejemplo de producción 1] (producción de composición de copolímero hidrolizable (A-1))

55 En un autoclave capaz de realizar polimerización a presión y equipado con un condensador, un termómetro, un depósito de goteo y un agitador, se colocaron 10 partes de PGM, 35 partes de xileno y 4 partes de acrilato de etilo, y se presurizó el autoclave hasta 350 kPa y se calentó hasta 135 °C mientras se agitaba el contenido. Posteriormente, se añadió gota a gota una mezcla transparente compuesta por 15 partes de metacrilato de metilo, 48 partes de acrilato de etilo, 15 partes de acrilato de n-butilo, 40 partes de la mezcla de monómeros polimerizables que contiene átomos de metal (a-1), 10 partes de xileno, 1,8 partes de un agente de transferencia de cadena (Nofmer MSD fabricado por NOF Corporation), 4 partes de 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN) y 2 partes de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) (AMBN) desde el depósito de goteo a una velocidad constante a lo largo de un periodo de 2,5 horas. Tras completarse la adición gota a gota, se redujo la temperatura hasta 110 °C a lo largo de un periodo de 30 minutos, y se añadieron gota a gota 0,5 partes de peroxoato de t-butilo y 5 partes de xileno a lo largo de un periodo de 30 minutos. Tras llevarse a cabo adicionalmente agitación durante 1 hora y 30 minutos, se añadieron 3 partes de xileno. Se filtró la mezcla resultante a través de un filtro de 300 de malla para obtener un filtrado transparente de color amarillo claro (composición de copolímero hidrolizable (A-1)) que tenía un residuo de

calentamiento del 55,3 % y una viscosidad de Gardner R y que no contenía materia insoluble.

El Mw del polímero contenido en la composición de copolímero hidrolizable resultante (A-1) era de 3200, y el Mn del mismo era de 1150.

5

[Ejemplo de producción 2] (producción de composición de copolímero hidrolizable (A-2))

En un matraz de cuatro bocas equipado con un condensador, un termómetro, un embudo de goteo y un agitador, se colocaron 10 partes de PGM, 37 partes de xileno y 4 partes de acrilato de etilo, y se calentaron hasta 100 °C mientras se agitaba. Posteriormente, se añadió gota a gota una mezcla transparente compuesta por 15 partes de metacrilato de metilo, 52 partes de acrilato de etilo, 8 partes de acrilato de n-butilo, 47 partes de la mezcla de monómeros polimerizables que contiene átomos de metal (a-1), 10 partes de xileno, 2 partes de un agente de transferencia de cadena (Nofmer MSD fabricado por NOF Corporation), 3 partes de AIBN y 8 partes de AMBN desde el embudo de goteo a una velocidad constante a lo largo de un periodo de 2,5 horas. Tras completarse la adición gota a gota, se añadieron gota a gota 0,5 partes de peroxoato de t-butilo y 7 partes de xileno a lo largo de un periodo de 30 minutos. Tras llevarse a cabo adicionalmente agitación durante 1 hora y 30 minutos, se añadieron 3 partes de xileno. Se filtró la mezcla resultante a través de un filtro de 300 de malla para obtener un filtrado transparente de color amarillo claro (composición de copolímero hidrolizable (A-2)) que tenía un residuo de calentamiento del 54,8 % y una viscosidad de Gardner R y que no contenía materia insoluble.

10

15

20

El Mw del polímero contenido en la composición de copolímero hidrolizable resultante (A-2) era de 3100, y el Mn del mismo era de 1200.

25

[Ejemplo de producción 3] (producción de composición de copolímero hidrolizable (A-3))

En un matraz de cuatro bocas equipado con un condensador, un termómetro, un embudo de goteo y un agitador, se colocaron 15 partes de PGM y 57 partes de xileno, y se calentaron hasta 100 °C mientras se agitaba. Posteriormente, se añadió gota a gota una mezcla transparente compuesta por 1 parte de metacrilato de metilo, 66,2 partes de acrilato de etilo, 5,4 partes de acrilato de 2-metoxietilo, 52 partes de la mezcla de monómeros polimerizables que contiene átomos de metal (a-2), 10 partes de xileno, 1 parte de un agente de transferencia de cadena (Nofmer MSD fabricado por NOF Corporation), 2,5 partes de AIBN y 7 partes de AMBN desde el embudo de goteo a una velocidad constante a lo largo de un periodo de 6 horas. Tras completarse la adición gota a gota, se añadieron gota a gota 0,5 partes de peroxoato de t-butilo y 7 partes de xileno a lo largo de un periodo de 30 minutos. Tras llevarse a cabo adicionalmente agitación durante 1 hora y 30 minutos, se añadieron 4,4 partes de xileno. Se filtró la mezcla resultante a través de un filtro de 300 de malla para obtener un filtrado transparente de color amarillo claro (composición de copolímero hidrolizable (A-3)) que tenía un residuo de calentamiento del 45,6 % y una viscosidad de Gardner -Y y que no contenía materia insoluble.

30

35

40

El Mw del polímero contenido en la composición de copolímero hidrolizable resultante (A-3) era de 5200, y el Mn del mismo era de 1950.

[Ejemplo de producción 4] (producción de composición de copolímero hidrolizable (A-4))

En un matraz de cuatro bocas equipado con un condensador, un termómetro, un embudo de goteo y un agitador, se colocaron 30 partes de PGM y 37 partes de xileno, y se calentaron hasta 100 °C mientras se agitaba. Posteriormente, se añadió gota a gota una mezcla compuesta por 35 partes de versatato-metacrilato de cinc, 10 partes de acrilato de 2-metoxietilo, 30 partes de acrilato de 3-metoxibutilo, 25 partes de acrilato de etilo y 10 partes de peróxido de t-butilo desde el embudo de goteo a una velocidad constante a lo largo de un periodo de 2 horas. Tras completarse la adición gota a gota, se añadieron gota a gota 1 parte de peroxoato de t-butilo y 10 partes de xileno a lo largo de un periodo de 2 horas. Tras llevarse a cabo adicionalmente agitación durante 2 horas, se añadieron 10 partes de xileno. Se filtró la mezcla resultante a través de un filtro de 300 de malla para obtener un filtrado transparente de color amarillo claro (composición de copolímero hidrolizable (A-4) de tipo de extremo de cadena lateral) que tenía un residuo de calentamiento del 53,9 % y una viscosidad de Gardner Y y que no contenía materia insoluble.

45

50

55

El Mw del polímero contenido en la composición de copolímero hidrolizable resultante (A-4) era de 3600, y el Mn del mismo era de 1350.

[Ejemplo de producción 5] (producción de composición de copolímero hidrolizable (A-5))

60

En un recipiente de reacción equipado con un agitador, un condensador, un termómetro, un dispositivo de goteo, un tubo de alimentación de nitrógeno y una camisa de calentamiento/enfriamiento, se colocaron 80 partes de xileno, y en una corriente de nitrógeno, se llevaron a cabo calentamiento y agitación en condiciones de temperatura de 85 °C. Mientras se mantenía la misma temperatura, se añadió gota a gota una mezcla compuesta por 60 partes de acrilato de triisopropilsililo, 40 partes de metacrilato de metilo y 0,3 partes de AIBN en el recipiente de reacción desde el dispositivo de goteo a lo largo de un periodo de 2 horas. Después de eso, se llevó a cabo la agitación a la misma

65

temperatura durante 4 horas, después se añadieron 0,4 partes de AIBM, y se llevó a cabo adicionalmente agitación a la misma temperatura durante 3 horas para obtener una composición de copolímero hidrolizable transparente incolora (A-5) que tenía un residuo de calentamiento del 55,0 % y una viscosidad de Gardner +Z.

- 5 El Mw del polímero contenido en la composición de copolímero hidrolizable resultante (A-5) era de 55350, y el Mn del mismo era de 9500.

(Ejemplos 1 a 16, ejemplos comparativos 1 a 22)

- 10 Se mezclaron los componentes mostrados en la tabla 1 y la tabla 3 para preparar composiciones de recubrimiento antiincrustante. La unidad de cada valor numérico en las tablas 1 y 3 es en parte(s) en peso.

SEANINE 211N en las tablas 1 y 3 es un agente antiincrustante que contiene 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona, fabricándose el agente antiincrustante por Rohm and Haas Japan K.K.

- 15 <Evaluación de propiedades de la composición de recubrimiento antiincrustante>

Las propiedades de las composiciones de recubrimiento antiincrustante obtenidas en los ejemplos 1 a 16 y los ejemplos comparativos 1 a 22 y películas de recubrimiento antiincrustante formadas a partir de esas composiciones se evaluaron de la siguiente manera. Los resultados obtenidos se exponen en las tablas 2 o 4.

- (1) Contenido en VOC

25 Usando valores de la densidad relativa y el residuo de calentamiento de cada composición de recubrimiento antiincrustante obtenida en los ejemplos y los ejemplos comparativos, se calculó el contenido en VOC a partir de la siguiente fórmula.

Contenido en VOC (g/l) = densidad relativa de la composición x 1000 x (100 – residuo de calentamiento) / 100

- 30 (2) Densidad relativa

35 Se llenó una copa de densidad relativa que tenía un volumen de 100 ml con cada composición de recubrimiento antiincrustante obtenida en los ejemplos y los ejemplos comparativos, y se midió la masa de la composición de recubrimiento antiincrustante. Se dividió la masa de la composición de recubrimiento antiincrustante entre el volumen de la copa de densidad relativa para calcular la densidad relativa de la composición.

- (3) Residuo de calentamiento

40 Se calculó el residuo de calentamiento basándose en la norma JIS K 5601-1-2. Específicamente, se pesó 1 g de cada composición de recubrimiento antiincrustante obtenida en los ejemplos y los ejemplos comparativos en una placa de fondo plano, después se extendió uniformemente usando un alambre de una masa conocida y se secó a 125 °C durante 1 hora. Después de eso, se midieron la masa del residuo y la masa del alambre para calcular el residuo de calentamiento (% en peso).

- 45 (4) Medición de la viscosidad de la composición de recubrimiento antiincrustante

50 Se midió la viscosidad (valor de KU) de cada composición de recubrimiento antiincrustante obtenida en los ejemplos y los ejemplos comparativos en las siguientes condiciones mediante el uso de un viscosímetro Stormer según los reglamentos de la norma JIS K-5600-2-2.

Viscosímetro Stormer: viscosímetro Stormer fabricado por Coating Tester Industry Co., Ltd.

Temperatura preestablecida: 250 ± 0,5 °C

- 55 Cantidad de muestra: 500 ml

Peso: de 75 g a 1000 g

- 60 (5) Trabajabilidad de pulverización sin aire (propiedades de atomización y aspecto de película de recubrimiento)

65 Se dejaron reposar 5000 g de cada composición de recubrimiento antiincrustante obtenida en los ejemplos y los ejemplos comparativos durante 60 minutos en las condiciones de temperatura de 23 °C. Después, se recubrió un sustrato (placa de estaño de 913 mm x 718 mm x 0,32 mm) con la composición que se había dejado reposar, mediante el uso de una pulverización sin aire de modo que el grosor de película húmeda objetivo podía pasar a ser de 300 µm. Se evaluó la trabajabilidad de recubrimiento (propiedades de atomización, aspecto de película de recubrimiento) durante esta operación basándose en los siguientes criterios de evaluación.

[Criterios de evaluación de las propiedades de atomización]

5 A: Cuando se recubrió el sustrato con la composición de recubrimiento antiincrustante mediante el uso de una pulverización sin aire, la composición de recubrimiento antiincrustante se pulverizó como partículas finamente divididas (en forma de neblina), y el patrón de pulverización estaba libre de la aparición de rayas y similares y era un patrón uniforme (las propiedades de atomización eran buenas).

10 B: Cuando se recubrió el sustrato con la composición de recubrimiento antiincrustante mediante el uso de una pulverización sin aire, la composición de recubrimiento antiincrustante no se pulverizó como partículas finamente divididas (en forma de neblina), y el patrón de pulverización era un patrón tal que tenía rayas trazadas (las propiedades de atomización eran malas).

15 C: El recubrimiento mediante una pulverización sin aire era extremadamente difícil.

[Criterios de evaluación del aspecto de película de recubrimiento]

20 A: La superficie de la película de recubrimiento formada sobre el sustrato no tenía problemas tales como aparición de partículas finas, reducción del brillo y mal nivelado (el aspecto era bueno).

B: La superficie de la película de recubrimiento formada sobre el sustrato tenía problemas tales como aparición de partículas finas, reducción del brillo o mal nivelado (el aspecto era malo).

25 C: El recubrimiento mediante una pulverización sin aire era extremadamente difícil, y no se formó una película de recubrimiento habitual (película de recubrimiento uniforme).

(6) Resistencia al daño (propiedades de secado de la película de recubrimiento/ensayo de presión (ensayo de presión de bloque))

30 Se recubrió una placa de acero deslustrada de 150 x 70 x 3,2 mm con un material de recubrimiento anticorrosión epoxídico ("Bannoh 500" fabricado por Chugoku Marine Paints, Ltd.) de modo que el grosor de película seca podía pasar a ser de 150 µm, y se secó el material de recubrimiento a temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C) durante un día para formar una película de recubrimiento. Se recubrió adicionalmente la superficie de esta película de recubrimiento con un material de recubrimiento aglutinante epoxídico ("Bannoh 500N" fabricado por Chugoku Marine Paints, Ltd.) de modo que el grosor de película seca podía pasar a ser de 100 µm, y se secó el material de recubrimiento a temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C) durante un día para formar una película de recubrimiento. Después, se repitió dos veces una operación de formación de película de recubrimiento que consistía en recubrir la superficie de la película de recubrimiento anterior con cada composición de recubrimiento antiincrustante obtenida en los ejemplos y los ejemplos comparativos mediante el uso de una pulverización sin aire de modo que el grosor de película seca podía pasar a ser de 160 µm y secar la composición a temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C) durante un día para preparar una placa de ensayo con una película de recubrimiento antiincrustante que tenía un grosor de película seca de 320 µm.

45 Usando cada composición de recubrimiento antiincrustante obtenida en los ejemplos y los ejemplos comparativos, se prepararon tres de las placas de ensayo anteriores, y se secaron a temperatura ambiente (23 °C) durante 1, 3 o 7 días. Sobre la película de recubrimiento (parte central) de cada placa de ensayo se colocó una viruta de madera de 30 x 30 x 10 mm, después se aplicó una presión de 40 kgf/cm² (3,9 MPa) a la viruta de madera en la dirección perpendicular (dirección de la película de recubrimiento) durante 20 minutos, y se observó el estado de la superficie de película de recubrimiento (se midió el grado de deformación de la película de recubrimiento). Los criterios de evaluación se muestran en la figura 1. En la figura 1, el número 10 designa una viruta de madera, y el número 20 designa una película de recubrimiento. El criterio de evaluación 5 indica que la película 20 de recubrimiento no se deforma y está en su mejor estado. El criterio de evaluación 4 indica que se observa ligeramente deformación de la película 20 de recubrimiento, pero la película 20 de recubrimiento no tiene ninguna marca de la viruta 10 de madera y está en buen estado. Los criterios de evaluación 3, 2 y 1 indican que la película de recubrimiento se deforma y se observa una marca de la viruta 10 de madera, y los grados de daño (deformación) de los criterios de evaluación 3, 2 y 1 están en el orden de 3<2<1.

(7) Ensayo para determinar el grado de consumo de película de recubrimiento antiincrustante

60 Se aplicó cada composición de recubrimiento antiincrustante preparada en los ejemplos y los ejemplos comparativos a una placa de cloruro de vinilo rígida de 50 x 50 x 1,5 mm mediante el uso de un aplicador de modo que el grosor de película seca podía pasar a ser de 150 µm, y se secó la composición en el interior a temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C) durante 7 días para preparar una placa de ensayo.

65 Se fijó esta placa de ensayo a la superficie lateral de un tambor rotatorio instalado en un baño de temperatura constante que contenía agua del mar a 25 °C, después se hizo rotar el tambor rotatorio a una velocidad

circunferencial de 15 nudos, y se midió el grado de consumo (disminución del grosor de película) de la película de recubrimiento antiincrustante cada tres meses.

(8) Ensayo para determinar las propiedades antiincrustantes estáticas de la película de recubrimiento antiincrustante

5 Se recubrió una placa de acero deslustrada (300 mm (longitud) x 100 mm (anchura) x 3,2 mm (grosor)) con un material de recubrimiento anticorrosión epoxídico ("Bannoh 500" fabricado por Chugoku Marine Paints, Ltd.) de modo que el grosor de película seca podía pasar a ser de 150 µm, y después se secó el material de recubrimiento a temperatura ambiente durante un día para formar una película de recubrimiento. Se recubrió adicionalmente la superficie de esta película de recubrimiento con un material de recubrimiento aglutinante epoxídico ("Bannoh 500N" fabricado por Chugoku Marine Paints, Ltd.) de modo que el grosor de película seca podía pasar a ser de 100 µm, y se secó el material de recubrimiento a temperatura ambiente durante un día. Además, se recubrió la superficie de esta película de recubrimiento con cada composición de recubrimiento antiincrustante obtenida en los ejemplos y los ejemplos comparativos de modo que el grosor de película seca podía pasar a ser de 100 µm, y se secó la composición a temperatura ambiente durante 7 días para preparar una placa de ensayo con una película de recubrimiento antiincrustante.

20 Se sumergió la placa de ensayo preparada como anteriormente en la bahía de Hiroshima, prefectura de Hiroshima, durante 12 meses. Cada tres meses durante este periodo, se midió el área (%) de la superficie de película de recubrimiento a la que se habían adherido organismos marinos excepto mucílago. Después, se evaluaron las propiedades antiincrustantes estáticas de la película de recubrimiento antiincrustante según los siguientes [criterios de evaluación para propiedades antiincrustantes estáticas basándose en el área de adhesión de organismos marinos].

25 [Criterios de evaluación para propiedades antiincrustantes estáticas basándose en el área de adhesión de organismos marinos]

0: No se adhiere ningún organismo marino.

30 0,5: El área de adhesión de organismos marinos es de más del 0 % pero no más del 10 %.

1: El área de adhesión de organismos marinos es de más del 10 % pero no más del 20 %.

35 2: El área de adhesión de organismos marinos es de más del 20 % pero no más del 30 %.

3: El área de adhesión de organismos marinos es de más del 30 % pero no más del 40 %.

4: El área de adhesión de organismos marinos es de más del 40 % pero no más del 50 %.

40 5: El área de adhesión de organismos marinos es de más del 50 %.

[Tabla 1]

Tabla 1

	Ei. 1	Ei. 2	Ei. 3	Ei. 4	Ei. 5	Ei. 6	Ei. 7	Ei. 8
Composición de copolímero hidrolizable (A-1), residuo de calentamiento: 55,3%	35	35	33	35	35	35		
Composición de copolímero hidrolizable (A-2), residuo de calentamiento: 54,8%							35	35
Composición de copolímero hidrolizable (A-3), residuo de calentamiento: 45,6%								
Composición de copolímero hidrolizable (A-4), residuo de calentamiento: 53,9%								
Composición de copolímero hidrolizable (A-5), residuo de calentamiento: 55,0%								
Parafina clorada	2	2	2	2	2	2	2	2
Talco	17	17	20	17	17	17	17	17
Sulfato de bario precipitado	10	10	12	10	10	10	10	10
Yeso calcinado	1	1	1	1	1	1	1	1
Feldespato potásico	1	1	1	1	1	1	1	1
Oxido de cinc	14	14	14	14	14	14	14	14
Oxido de hierro rojo	3	3	3	3	3	3	3	3
Subóxido de cobre								
Pirritona de cobre		5						5
Pirritona de cinc	5							
SEANINE 211N (contenido en sólidos: 30%)			2					
Pindina-trifenilborano				5				
4-Bromo-2-(4-clorofenil)-5-(trifluorometil)-1H-pirrol-3-carbonitrilo	3	3	3	3	3	3	3	3
N,N-dimetil-N'-tolil-N'-(fluorodichlorometil) sulfamida						5		
2-Metilio-4-terc-butilamino-6-ciclopropil-s-triazina					5			
Cera de poli(óxido de etileno) (contenido en sólidos: 20%)	2	2	2	2	2	2	2	2
Cera de amida de ácido graso (contenido en sólidos: 20%)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
N-Butanol	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
Partes totales en peso	100	100	100	100	100	100	100	100

Tabla 1 (continuación)

	Ei. 9	Ei. 10	Ei. 11	Ei. 12	Ei. 13	Ei. 14	Ei. 15	Ei. 16
Composición de copolímero hidrolizable (A-1), residuo de calentamiento: 55,3%					35	35	35	35
Composición de copolímero hidrolizable (A-2), residuo de calentamiento: 54,8%	33	35	35	35				
Composición de copolímero hidrolizable (A-3), residuo de calentamiento: 45,6%								
Composición de copolímero hidrolizable (A-4), residuo de calentamiento: 53,9%								
Composición de copolímero hidrolizable (A-5), residuo de calentamiento: 55,0%								
Parafina clorada	2	2	2	2	2	2	2	2
Talco	20	17	17	17	17	17	17	17
Sulfato de bario precipitado	12	10	10	10	6	3	3	3
Yeso calcinado	1	1	1	1	1	1	1	1
Feldespato potásico	1	1	1	1	1	1	1	1
Oxido de cinc	14	14	14	14	14	14	14	14
Oxido de hierro rojo	3	3	3	3	3	3	3	3
Subóxido de cobre								
Pirritona de cobre								
Pirritona de cinc					8	8	5	2
SEANINE 211N (contenido en sólidos: 30%)	2							
Pindina-trifenilborano		5						
4-Bromo-2-(4-clorofenil)-5-(trifluorometil)-1H-pirrol-3-carbonitrilo	3	3	3	3	2	5	8	10
N,N-dimetil-N'-tolil-N'-(fluorodlorometilito)sulfamida				5				
2-Metilto-4-terc-butilamino-6-ciclopropil-s-triazina			5					
Cera de poli(óxido de etileno) (contenido en sólidos: 20%)	2	2	2	2	2	2	2	2
Cera de amida de ácido graso (contenido en sólidos: 20%)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
N-Butanol	5,5	5,5	5,5	5,5	7,5	7,5	7,5	8,5
Partes totales en peso	100	100	100	100	100	100	100	100

[Tabla 2]

Tabla 2

	EI.1	EI.2	EI.3	EI.4	EI.5	EI.6	EI.7	EI.8
VOC (g/l)	373	373	387	363	363	368	376	376
Densidad relativa	1,56	1,56	1,58	1,52	1,52	1,54	1,56	1,56
Residuo de calentamiento (% en peso)	76,1	76,1	75,5	76,1	76,1	76,1	75,9	75,9
Viscosidad de material de recubrimiento (KU)	92	95	91	94	90	90	93	95
Trabajabilidad de pulverización sin aire	A	A	A	A	A	A	A	A
Aspecto	A	A	A	A	A	A	A	A
Propiedades de secado de película de recubrimiento / ensayo de presión	4	4	3	4	3	3	4	4
1 día tras el secado	5	5	5	5	5	5	5	5
3 días tras el secado	5	5	5	5	5	5	5	5
7 días tras el secado	5	5	5	5	5	5	5	5
Propiedades de consumo de película de recubrimiento (25°C / 15 nudos)	20,1	18,3	18,4	21,3	20,4	21,4	17	15,5
3 meses	41,8	38,5	39	41,5	40,7	42	35,2	32,3
6 meses	65,8	62,2	61,9	66,1	64,2	67,1	54,5	48
9 meses	85,2	80,3	80,1	87,6	84,5	88,7	71,6	63,2
12 meses	105,7	98,5	98,7	109	105,1	110,3	88,5	78,9
15 meses	0	0	0	0	0	0	0	0
Propiedades antiincrustantes estáticas	0	0	0	0,5	0	0,5	0	0,5
3 meses	0	1	1	0,5	1	1	1	1
6 meses	1	1	1	1	1	1	1	1
9 meses	1	1	1	1	1	1	1	1
12 meses	1	1	1	1	1	1	1	1

Tabla 2 (continuación)

	Ei. 9	Ei. 10	Ei. 11	Ei. 12	Ei. 13	Ei. 14	Ei. 15	Ei. 16
VOC (g/l)	389	366	366	371	386	381	381	390
Densidad relativa	1,58	1,52	1,52	1,54	1,49	1,47	1,47	1,45
Residuo de calentamiento (% en peso)	75,4	75,9	75,9	75,9	74,1	74,1	74,1	73,1
Viscosidad de material de recubrimiento (KU)	92	95	91	91	94	93	92	90
Trabajabilidad de pulverización sin aire	A	A	A	A	A	A	A	A
Propiedades de atomización	A	A	A	A	A	A	A	A
Aspecto	A	A	A	A	A	A	A	A
Propiedades de secado de película de recubrimiento / ensayo de presión	3	4	3	3	4	4	3	3
1 día tras el secado	5	5	5	5	5	5	5	5
3 días tras el secado	5	5	5	5	5	5	5	5
7 días tras el secado	5	5	5	5	5	5	5	5
Propiedades de consumo de película de recubrimiento (25°C / 15 nudos)	16,4	17,5	17,1	18	18,1	19,5	20,7	21
3 meses	34,7	36,2	38,9	38,2	38,5	40,2	42,6	43,8
6 meses	52,4	55	59,6	57,1	61,4	63,1	64,8	65,3
9 meses	68,7	72,3	76,5	75,6	79,3	82,7	85,2	86
12 meses	85	89,9	93,2	93,1	97,4	102,2	106,5	107,3
15 meses	0	0	0	0	0	0	0	0
Propiedades antiincrustantes estáticas	0	0,5	0	0,5	0	0	0	0
3 meses	1	1	1	1	1	0	1	1
6 meses	1	1	1	1	1	0	1	1
9 meses	1	1	1	1	1	0	1	1
12 meses	1	1	1	1	1	1	1	1

[Tabla 3]

Tabla 3

	Ej. comp. 1	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
Composición de copolímero hidrolizable (A-1), residuo de calentamiento: 55,3%											
Composición de copolímero hidrolizable (A-2), residuo de calentamiento: 54,8%											
Composición de copolímero hidrolizable (A-3), residuo de calentamiento: 45,6%											
Composición de copolímero hidrolizable (A-4), residuo de calentamiento: 53,9%	35	35	33	35	35	35	35	35	33	35	35
Composición de copolímero hidrolizable (A-5), residuo de calentamiento: 55,0%											
Parafina clorada	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Talco	17	17	20	17	17	17	17	17	20	17	17
Sulfato de bario precipitado	10	10	12	10	10	10	10	10	12	10	10
Yeso calcinado	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Felidspato potásico	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Oxido de cinc	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
Oxido de hierro rojo	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Subóxido de cobre											
Pirritona de cobre		5						5			
Pirritona de cinc											
SEANINE 211N (contenido en sólidos: 30%)			2						2		
Pindina-trifenilborano				5						5	
4-Bromo-2-(4-clorofenil)-5-(trifluorometil)-1H-pirrol-3-carbonitrilo	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
N,N-dimetil-N'-tolil-N'-(fluorodichlorometil)isulfamida					5						
2-Metilto-4-terc-butilamino-6-ciclopropil-s-triazina					5						5
Cera de poli(óxido de etileno) (contenido en sólidos: 20%)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Cera de amida de ácido graso (contenido en sólidos: 20%)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
N-Butanol	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
Partes totales en peso	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Tabla 3 (continuación)

	Ej. comp. 12	Ej. comp. 13	Ej. comp. 14	Ej. comp. 15	Ej. comp. 16	Ej. comp. 17	Ej. comp. 18	Ej. comp. 19	Ej. comp. 20	Ej. comp. 21	Ej. comp. 22
Composición de copolímero hidrolizable (A-1), residuo de calentamiento: 55,3%		35	35	33	35						
Composición de copolímero hidrolizable (A-2), residuo de calentamiento: 54,8%						35	35	33	35	35	35
Composición de copolímero hidrolizable (A-3), residuo de calentamiento: 45,6%											
Composición de copolímero hidrolizable (A-4), residuo de calentamiento: 53,9%											
Composición de copolímero hidrolizable (A-5), residuo de calentamiento: 55,0%	35										
Parafina clorada	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Talco	17	17	17	20	17	17	17	20	17	17	17
Sulfato de bario precipitado	10	10	10	12	10	10	10	12	10	10	10
Yeso calcinado	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Feldespato potásico	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Oxido de cinc	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
Oxido de hierro rojo	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Subóxido de cobre											
Pintona de cobre					5		5				
Pintona de cinc		5	3	3		5					
SEANINE 211N (contenido en sólidos: 30%)				2				2			
Pindina-trifenilborano		3	3						5		
4-Bromo-2-(4-clorofenil)-5-(trifluorometil)-1H-pirrol-3-carbonitrilo	3						3	3	3	3	3
N,N-dimetil-N'-tolil-N''-(fluorodlorometil) sulfamida	5		2								5
2-Metilio-4-terc-butilamino-6-ciclopropil-s-triazina					3						
Cera de poli(óxido de etileno) (contenido en sólidos: 20%)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Cera de amida de ácido graso (contenido en sólidos: 20%)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
N-Butanol	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
Partes totales en peso	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[Tabla 4]

Tabla 4

	Ej. comp. 1	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
VOC (g/l)	381	383	396	371	373	378	370	370	382	360	362
Densidad relativa	1,58	1,57	1,59	1,52	1,53	1,55	1,54	1,54	1,58	1,50	1,51
Residuo de calentamiento (% en peso)	75,6	75,6	75,1	75,6	75,6	75,6	76,0	76,0	75,5	76,0	76,0
Viscosidad de material de recubrimiento (KU)	109	108	109	110	107	105	138	140	133	140	134
Trabajabilidad de pulverización sin aire	B	B	B	B	B	B	C	C	C	C	C
Propiedades de secado de película de recubrimiento / ensayo de presión	B	B	B	B	B	B	C	C	C	C	C
1 día tras el secado	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
3 días tras el secado	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
7 días tras el secado	2	2	1	2	1	1	3	3	3	3	2
Propiedades de consumo de película de recubrimiento (25°C / 15 nudos)	17,9	17,2	16,9	18,5	17,5	18,2	3,4	3,2	4,5	5,4	6,3
3 meses	25,3	22,9	23,7	26,3	27	27,8	7,1	6,8	7,1	10,2	12,3
6 meses	30,6	26,7	25	31,2	30,1	32,7	8,8	8,9	10,2	12,9	16,2
9 meses	34,1	29,7	26,2	34,7	32	35,9	9,5	10,6	12,3	14,7	19,4
12 meses	36,8	31	27,3	36,2	33,8	37,9	10,2	11,4	13,7	16	20,1
15 meses	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2
3 meses	3	3	3	2	2	3	4	4	4	4	4
6 meses	4	4	4	4	4	4	5	5	5	5	5
9 meses	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
12 meses	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Propiedades antiincrustantes estáticas											

Tabla 4 (continuación)

VOC (g/l)	Ej. comp. 12	365	Ej. comp. 13	371	Ej. comp. 14	371	Ej. comp. 15	391	Ej. comp. 16	374	Ej. comp. 17	426	Ej. comp. 18	426	Ej. comp. 19	438	Ej. comp. 20	415	Ej. comp. 21	415	Ej. comp. 22	420
	Densidad relativa	1,52	1,54	1,54	1,54	1,55	1,59	1,55	1,56	1,56	1,56	1,58	1,52	1,52	1,54	1,54	1,52	1,52	1,52	1,52	1,54	1,54
Residuo de calentamiento (% en peso)	76,0	75,9	75,9	75,9	75,9	75,9	75,4	75,9	72,7	72,7	72,3	72,7	72,7	72,7	72,7	72,7	72,7	72,7	72,7	72,7	72,7	72,7
Viscosidad de material de recubrimiento (KU)	131	111	110	110	110	110	114	108	106	106	104	104	109	102	103	103	102	102	102	102	103	103
Trabajabilidad de pulverización sin aire	Propiedades de atomización																					
	Aspecto																					
Propiedades de secado de película de recubrimiento / ensayo de presión	1 día tras el secado																					
	3 días tras el secado																					
	7 días tras el secado																					
Propiedades de consumo de película de recubrimiento (25°C / 15 nudos)	3 meses																					
	6 meses																					
	9 meses																					
	12 meses																					
	15 meses																					
Propiedades antiincrustantes estáticas	3 meses																					
	6 meses																					
	9 meses																					
	12 meses																					

Lista de signos de referencia

10: viruta de madera

5 20: película de recubrimiento antiincrustante

REIVINDICACIONES

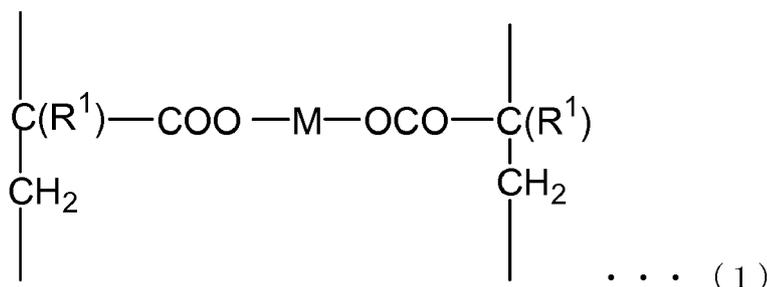
1. Una composición de recubrimiento antiincrustante que comprende:

5 un polímero hidrolizable (A) que tiene una unidad estructural representada por la siguiente fórmula (1) y que tiene un peso molecular promedio en peso de 1000 a 5000 determinado tal como se describe en la descripción, y

10 un agente antiincrustante (B) que comprende (b1) 4-bromo-2-(4-clorofenil)-5-(trifluorometil)-1H-pirrol-3-carbonitrilo,

teniendo la composición de recubrimiento antiincrustante un contenido en compuestos orgánicos volátiles (VOC) de no más de 400 g/l determinado tal como se describe en la descripción,

15 [Fórmula química 1]



20 en la que M representa cinc o cobre, y R¹ representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

2. La composición de recubrimiento antiincrustante de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene una viscosidad (valor de KU), medida mediante un viscosímetro Stormer tal como se describe en la descripción, de 85 a 100.

25 3. La composición de recubrimiento antiincrustante de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que el contenido del agente antiincrustante (b1) es de 1 a 20 partes en peso basándose en 100 partes en peso (contenido en sólidos) de la composición de recubrimiento antiincrustante.

30 4. La composición de recubrimiento antiincrustante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el agente antiincrustante (B) comprende además al menos un agente antiincrustante (b2) seleccionado del grupo que consiste en piritiona de cinc, piritiona de cobre, 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona, complejo de trifenilboro·amina, 2-metil-4-terc-butilamino-6-ciclopropil-s-triazina, N,N-dimetil-N'-fenil-N'-(fluorodichlorometil) sulfamida y N,N-dimetil-N'-tolil-N'-(fluorodichlorometil) sulfamida.

35 5. La composición de recubrimiento antiincrustante de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el contenido del agente antiincrustante (b2) es de 1 a 20 partes en peso basándose en 100 partes en peso (contenido en sólidos) de la composición de recubrimiento antiincrustante.

40 6. La composición de recubrimiento antiincrustante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende además óxido de cinc en una cantidad de 0,1 a 60 partes en peso basándose en 100 partes en peso (contenido en sólidos) de la composición de recubrimiento antiincrustante.

45 7. La composición de recubrimiento antiincrustante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el polímero (A) tiene una unidad constituyente derivada de un monómero (a1) representado por la fórmula (2): CH₂=C(R¹)-COO-M-O-CO-C(R¹)=CH₂ [en la fórmula (2), M representa cinc o cobre, y R¹ representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo] y una unidad constituyente derivada de otro monómero insaturado (a2) capaz de copolimerizarse con el monómero (a1).

50 8. La composición de recubrimiento antiincrustante de acuerdo con la reivindicación 7, en la que el monómero (a1) comprende al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en diacrilato de cinc, dimetacrilato de cinc, diacrilato de cobre y dimetacrilato de cobre.

55 9. La composición de recubrimiento antiincrustante de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en la que el monómero insaturado (a2) comprende al menos un monómero insaturado seleccionado del grupo que consiste en (met)acrilato de alquilo, (met)acrilato de alcoxilquilo y (met)acrilato de hidroxialquilo.

10. La composición de recubrimiento antiincrustante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el contenido de cinc y/o cobre en el polímero (A) es del 0,5 al 25 % en peso del polímero (A).
- 5 11. Una película de recubrimiento antiincrustante formada a partir de la composición de recubrimiento antiincrustante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Un sustrato con una película de recubrimiento antiincrustante, habiéndose recubierto el sustrato con la película de recubrimiento antiincrustante de acuerdo con la reivindicación 11.
- 10 13. Un procedimiento de producción para un sustrato con una película de recubrimiento antiincrustante, comprendiendo el procedimiento: formar una película de recubrimiento realizada a partir de la composición de recubrimiento antiincrustante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10; y curar la película de recubrimiento.
- 15

[Fig. 1]

