

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 745**

51 Int. Cl.:

**C09D 5/16**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.04.2011 PCT/EP2011/056373**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.10.2011 WO11131742**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.04.2011 E 11717220 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2018 EP 2561021**

54 Título: **Aglutinante para un recubrimiento antiincrustante autopulible**

30 Prioridad:

**20.04.2010 EP 10160482**

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

**12.03.2019**

73 Titular/es:

**PPG COATINGS EUROPE B.V. (100.0%)  
Oceanenweg 2  
1047 BB Amsterdam, NL**

72 Inventor/es:

**GILLARD, MICHEL;  
CATTIAUX, FLORENCE;  
VOS, MARCEL y  
PRINSEN, JOS**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 703 745 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

Aglutinante para un recubrimiento antiincrustante autopulible

5 La presente invención se refiere a una composición de recubrimiento, en particular a una composición de recubrimiento antiincrustante autopulible adecuada para aplicaciones marinas.

10 Las composiciones de recubrimiento formuladas para prevenir la adhesión de microorganismos, plantas y animales a superficies son bien conocidas en la técnica. Un sector en el que dichos recubrimientos son de particular interés es en aplicaciones marinas, en las que una superficie está expuesta al agua que contiene organismos que se adherirán a la superficie, produciendo una incrustación en la superficie. Por ejemplo, si la superficie es el casco de un barco, el aumento de la resistencia a la fricción provocada por la adhesión de organismos tales como percebes a la superficie tiene como consecuencia una reducción drástica de la eficacia del combustible en el barco.

15 Tradicionalmente, existen dos formas en las que puede diseñarse una composición de recubrimiento para prevenir la adhesión y la acumulación de agentes incrustantes en una superficie. En primer lugar, el recubrimiento puede contener un agente biocida que sirve para envenenar al organismo adherido a la superficie, lo que hace que el organismo muera y se desprenda de la superficie. Este modo de prevención de la adhesión se denomina a menudo "antiincrustante" y dichos recubrimientos se denominan a menudo recubrimientos antiincrustantes.

20 En segundo lugar, el recubrimiento puede diseñarse de forma que se degrade lentamente con el tiempo, por lo que los organismos adheridos a la superficie se desprenderán gradualmente de la superficie con la degradación del recubrimiento. La degradación está provocada a menudo por una lenta hidrolización del recubrimiento (generalmente el aglutinante presente en el recubrimiento). Este modo de prevención de la adhesión se denomina a menudo "autopulido" y dichos recubrimientos se denominan a menudo recubrimientos autopulibles. En alguna literatura, este modo de prevención de la adhesión se denomina "erosionable" porque el recubrimiento se erosiona con el tiempo.

30 A fin de obtener una eliminación efectiva y eficaz de organismos de las superficies, es actualmente una práctica común producir composiciones de recubrimiento que contienen un biocida y que se degradan lentamente con el tiempo. Dichos recubrimientos de doble función se denominan a menudo recubrimientos antiincrustantes autopulibles.

35 Un aspecto de los recubrimientos autopulibles (erosionables) y/o antiincrustantes que puede afectar en gran medida las tasas de pulido o las propiedades antiincrustantes es el aglutinante.

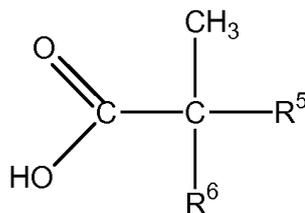
40 Los aglutinantes conocidos en recubrimientos autopulibles y/o antiincrustantes incluyen polímeros acrílicos, copolímeros de vinilo; acrilatos de cinc y cobre y colofonia y resinatos y mezclas de los mismos. No obstante, los aglutinantes y coaglutinantes conocidos pueden proporcionar recubrimientos con niveles de volumen de sólidos que son inferiores de lo que se desea para el medio ambiente, los trabajadores y la economía. Además, las tasas de pulido (erosión) de las pinturas autopulibles pueden no ser lo suficientemente elevadas. Además, el uso de aglutinantes y coaglutinantes de bajo Mw, requerido para un mayor volumen de sólidos, puede dar como resultado recubrimientos que se agrietan después de un periodo considerable de inmersión en agua de mar.

45 El documento WO 2008/106494 A1 divulga composiciones de recubrimiento que tienen propiedades superhidrófobas. El documento EP 1 439 752 B1 divulga una composición insecticida para su aplicación a un material textil. El documento JP 2008 031404 A divulga una composición de aglutinante basado en agua para plásticos. El documento EP 1 342 756 A1 divulga una composición de recubrimiento antiincrustante basada en ésteres de sililo. El documento WO 2009/007276 A1 divulga composiciones de recubrimiento antiincrustantes basadas en copolímeros de éster de sililo ramificados.

Uno de los aspectos de la presente invención es proporcionar un aglutinante mejorado para composiciones de recubrimiento autopulible (erosionable) y antiincrustante marino.

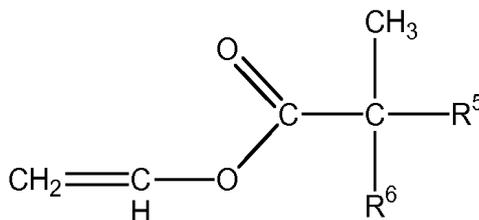
55 Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de una composición oligomérica o polimérica, formada a partir de al menos el 50% en peso de unidades monoméricas de un éster vinílico de ácido versático como aglutinante en una composición de recubrimiento autopulible y/o antiincrustante.

60 Por la expresión "ácido versático" se entiende un ácido o una mezcla de ácidos que corresponde a la fórmula general  $CR^5R^6CH_2CO_2H$  en el que está presente un total de 9 a 11 átomos de carbono y cada uno de  $R^5$  y  $R^6$  es un grupo alquilo. Una fórmula general de un ácido versático se muestra en la fórmula (i) a continuación:



Fórmula (i)

- 5 En consecuencia, la fórmula general de un éster vinílico de ácido versático se muestra en la fórmula (ii) a continuación:



Fórmula (ii)

- 10 En la que  $R^5$  y  $R^6$  representan cada uno independientemente un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_7$  ramificado o no ramificado, pero en la que el número total de átomos de carbono en el éster vinílico del ácido versático de fórmula (ii) se encuentra entre 11 y 13.

- 15 En consecuencia,  $R^5$  y  $R^6$  puede seleccionarse cada uno independientemente de entre un grupo metilo; un grupo etilo, un grupo propilo lineal o ramificado, un grupo butilo lineal o ramificado; un grupo pentilo lineal, ramificado o cíclico; un grupo hexilo lineal, ramificado o cíclico; o un grupo heptilo lineal, ramificado o cíclico.

- 20 Por ejemplo, si  $R^5$  se selecciona como un grupo propilo, entonces  $R^6$  puede seleccionarse como cualquiera de entre un grupo propilo, butilo o pentilo lineal, ramificado o cíclico, formando así un éster vinílico de ácido versático con 11, 12 o 13 átomos de carbono, respectivamente.

- 25 Es especialmente preferido que el número de átomos de carbono presentes en el éster vinílico del ácido versático sea 11, siendo así un éster vinílico de un ácido versático que tiene 9 átomos de carbono.

- Dichos ésteres vinílicos de ácido versático están disponibles comercialmente con la denominación "Veova" (RTM) de Momentive Chemicals.

- 30 El resto de los monómeros requeridos para formar el polímero puede seleccionarse de uno o más de cualquier comonómero conocido, preferentemente comonómeros que poseen en los mismos un único grupo etilénicamente insaturado.

- 35 Los comonómeros adecuados incluyen los ésteres alquílicos de ácido acrílico y los ésteres alquílicos de ácidos (alquil)acrílicos. Por ejemplo, los comonómeros preferidos incluyen (alc  $C_{0-4}$ )acrilatos de alquilo  $C_{1-4}$ , tales como: acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de metilo, (et)acrilato de metilo, (et)acrilato de etilo, (et)acrilato de propilo, (et)acrilato de butilo, (prop)acrilato de metilo, (prop)acrilato de etilo, (prop)acrilato de propilo, (prop)acrilato de butilo, (but)acrilato de metilo, (but)acrilato de etilo, (but)acrilato de propilo, (but)acrilato de butilo.

- 40 Otros comonómeros adecuados incluyen monómeros de vinilo tales como cloruro de vinilo, viniléter, vinilisobutiléter, vinilpirolidona, acetato de vinilo, alcohol vinílico, etileno, propeno, butadieno y estireno.

- El material oligomérico o polimérico también puede incluir cloruro de vinilo, viniléter, vinilisobutiléter, acetato de vinilo, alcohol vinílico.

- 45 Los comonómeros particularmente preferidos incluyen acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo y (met)acrilato de metilo.

Se apreciará que los comonómeros usados con el éster vinílico de ácido versático pueden ser cualquiera de los

monómeros mencionados a continuación con respecto a los coaglutinantes. En particular, los comonómeros utilizados con el éster vinílico de ácido versático pueden ser uno o más de los monómeros siguientes: acrilato de alquilo; (alc)acrilato de alquilo; acrilato de R<sup>1</sup><sub>3</sub>sililo, en el que cada grupo R<sup>1</sup> se selecciona independientemente de entre hidrógeno o cualquier grupo alquilo, alqueno, alquino, aralquilo o arilo; (alc)acrilato de R<sup>2</sup><sub>3</sub>sililo, en el que cada grupo R<sup>2</sup> se selecciona independientemente de entre hidrógeno o cualquier grupo alquilo, alqueno, alquino, aralquilo o arilo; un monómero que tiene la fórmula general II:



en la que cada R<sup>3</sup> se selecciona independientemente de entre hidrógeno o cualquier grupo alquilo, alqueno, alquino, aralquilo o arilo, y en la que cada R<sup>4</sup> se selecciona independientemente de entre hidrógeno o cualquier alquilo, alqueno, alquino, aralquilo, arilo y m = 1 a 4.

En una forma de realización, el comonómero puede incluir uno o más monómeros de vinilsilano, en los que, según la fórmula II anterior, al menos un grupo R<sup>3</sup> comprende un grupo vinilo, y en los que m = 1 a 3. En dicha forma de realización, al menos un grupo R<sup>3</sup> comprende preferentemente un grupo etenilo (CH<sub>2</sub>=CH-).

En una forma de realización, el comonómero puede incluir uno o más monómeros de metacril-silano, en los que, según la fórmula II anterior, al menos un grupo R<sup>3</sup> comprende un grupo metacrilato, y en los que m = 1 a 3. En dicha forma de realización, al menos un grupo R<sup>3</sup> comprende preferentemente un metacrilato de alqueno.

Preferentemente, la composición polimérica comprende al menos aproximadamente el 60% en peso de unidades monoméricas de un éster vinílico de ácido versático, de forma más preferida al menos aproximadamente el 70% en peso, de forma aún más preferida al menos el 80% en peso y de forma aún más preferida al menos aproximadamente el 80% en peso.

En una forma de realización particularmente preferida, la composición polimérica comprende al menos aproximadamente el 90% en peso de unidades monoméricas de un éster vinílico de ácido versático y preferentemente al menos aproximadamente el 95% en peso.

De la forma más preferida, la composición polimérica es sustancialmente un homopolímero de unidades monoméricas de un éster vinílico de ácido versático. Por ejemplo, la composición polimérica puede comprender al menos aproximadamente el 98% en peso o preferentemente al menos aproximadamente el 99% en peso de unidades monoméricas de un éster vinílico de ácido versático.

En una forma de realización, la composición polimérica se forma exclusivamente a partir de unidades monoméricas de un éster vinílico de ácido versático.

Preferentemente, el aglutinante del segundo aspecto puede encontrarse en la composición de recubrimiento del primer aspecto o bien como el único contenido de aglutinante o bien en combinación con los otros aglutinantes tal como se ha mencionado anteriormente.

Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un aglutinante para una composición de recubrimiento autopulible y/o antiincrustante, comprendiendo el aglutinante una composición oligomérica o polimérica formada a partir de al menos el 50% en peso de unidades monoméricas de un éster vinílico de ácido versático.

Preferentemente, la composición polimérica comprende al menos aproximadamente el 60% en peso de unidades monoméricas de un éster vinílico de ácido versático, de forma más preferida al menos aproximadamente el 70% en peso, de forma aún más preferida al menos el 80% en peso y de forma aún más preferida al menos aproximadamente el 80% en peso.

En una forma de realización particularmente preferida, la composición polimérica comprende al menos aproximadamente el 90% en peso de unidades monoméricas de un éster vinílico de ácido versático y preferentemente al menos aproximadamente el 95% en peso.

De la forma más preferida, la composición polimérica es sustancialmente un homopolímero de unidades monoméricas de un éster vinílico de ácido versático. Por ejemplo, la composición polimérica puede comprender al menos aproximadamente el 98% en peso o preferentemente al menos aproximadamente el 99% en peso de unidades monoméricas de un éster vinílico de ácido versático.

Según un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento de formación de un aglutinante para una composición de recubrimiento autopulible y/o antiincrustante, comprendiendo el procedimiento polimerizar una mezcla de monómeros que comprende al menos el 50% en peso de unidades monoméricas de un éster vinílico de ácido versático. Preferentemente, la mezcla de monómeros comprende también uno o más iniciadores. El iniciador puede ser un compuesto de peróxido, tal como peróxido de di-t-amilo, por ejemplo.

Según un cuarto aspecto de la invención, se proporciona una composición de recubrimiento autopulible y/o antiincrustante que comprende un aglutinante del segundo aspecto.

5 Preferentemente, la composición de recubrimiento es una composición de recubrimiento marino, una composición de recubrimiento autopulible y/o antiincrustante.

Preferentemente, la composición de recubrimiento comprende uno o más antiincrustantes. Preferentemente, el, o cada, antiincrustante comprende al menos un compuesto de óxido metálico.

10 Preferentemente, el aglutinante puede comprender también uno o más coaglutinantes. El coaglutinante puede comprender un material oligomérico o polimérico.

15 Preferentemente, el, o cada, coaglutinante representa el resto del aglutinante para obtener el 100% en peso.

El coaglutinante puede comprender un material de acrilato, tal como un material de poli(acrilato). El coaglutinante puede comprender un material de acrilato de sililo, tal como un material de poli(acrilato de sililo).

20 El coaglutinante puede comprender un material de acrilato metálico, tal como acrilato de cobre o acrilato de cinc.

El material oligomérico o polimérico del coaglutinante puede formarse a partir de uno o más monómeros. En otras palabras, el material oligomérico o polimérico puede ser un homopolímero/homooligómero o un copolímero/cooligómero (terpolímero/teroligómero, etc.).

25 El coaglutinante puede comprender uno o más materiales oligoméricos o poliméricos.

Preferentemente, el material oligomérico o polimérico del coaglutinante se forma a partir de uno o más de los monómeros siguientes: acrilato de alquilo; (alc)acrilato de alquilo; acrilato de  $R^1_3$ sililo, en el que cada grupo  $R^1$  se selecciona independientemente de entre hidrógeno o cualquier grupo alquilo, alqueno, alquino, aralquilo o arilo; (alc)acrilato de  $R^2_3$ sililo, en el que cada grupo  $R^2$  se selecciona independientemente de entre hidrógeno o cualquier grupo alquilo, alqueno, alquino, aralquilo o arilo; un monómero que tiene la fórmula general II:



35 en la que cada  $R^3$  se selecciona independientemente de entre hidrógeno o cualquier grupo alquilo, alqueno, alquino, aralquilo o arilo, y en la que cada  $R^4$  se selecciona independientemente entre hidrógeno o cualquier alquilo, alqueno, alquino, aralquilo, arilo y  $m = 1$  a  $4$ .

40 En una forma de realización, el aglutinante tal como se describe en el presente documento es particularmente ventajoso cuando se usa como aglutinante o como al menos uno de los aglutinantes en una composición de recubrimiento, comprendiendo la composición de recubrimiento:

i) un ácido carboxílico;

45 ii) al menos un compuesto de óxido metálico y

iii) uno o más aglutinantes, comprendiendo el aglutinante una composición oligomérica o polimérica, formada a partir de al menos el 50% en peso de unidades monoméricas de un éster vinílico de ácido versático.

50 En otra forma de realización, el aglutinante, tal como se describe en el presente documento, es particularmente ventajoso cuando se usa como aglutinante o como al menos uno de los aglutinantes en una composición de recubrimiento que comprende:

i) un ácido carboxílico;

55 ii) al menos un compuesto de óxido metálico;

iii) un agente deshidratante y

60 iv) uno o más aglutinantes;

caracterizada porque, en la producción de la composición de recubrimiento, el agente deshidratante iii) se pone en contacto con cualquiera de los componentes i) o ii) antes de la adición del otro componente i) o ii).

65 Ventajosamente, se ha descubierto, sorprendentemente, que la puesta en contacto del agente deshidratante con cualquiera de los componentes i) o ii) antes de la adición del otro componente i) o ii) durante la producción de la

composición de recubrimiento da como resultado una composición de recubrimiento que tiene poco o nada de resinato metálico. Se ha descubierto, sorprendentemente, que dicho recubrimiento presenta propiedades ventajosas, tales como mejores tasas de autopulido, en comparación con los recubrimientos en los que se forma un mayor grado de resinosos metálicos. Además, se ha demostrado que dicho recubrimiento tiene una velocidad de erosión más rápida y más constante. Esto es beneficioso para su rendimiento y su uso en barcos en zonas (sub)tropicales y en buques de movimiento más lento y buques con tasas de operación bajas < 70%). Además, la presente composición de recubrimiento tiene un mayor volumen de sólidos que los recubrimientos de la técnica anterior (en general de aproximadamente el 70% en lugar de aproximadamente el 55%). Esto hace que la composición del recubrimiento sea más económica y más respetuosa con el medio ambiente (en general, aproximadamente un 33% menos de emisión de disolventes) cuando está en uso.

Si bien no se desea vincularse a ninguna teoría, se cree que la reacción del ácido carboxílico y el compuesto de óxido metálico requiere cantidades traza de agua como catalizador para iniciar la reacción. La reacción entre el ácido carboxílico y el óxido metálico libera posteriormente más agua, acelerando de esta forma la reacción. En consecuencia, la adición del agente deshidratante iii) al ingrediente i) o ii) antes de la adición del otro ingrediente i) o ii) elimina el agua residual del sistema antes de que se produzca cualquier tipo de reacción entre el ácido carboxílico y el compuesto de óxido metálico.

Un experto en la técnica apreciará que el agente deshidratante iii) puede añadirse a un disolvente o a otros componentes de la composición de recubrimiento antes de la adición del ácido carboxílico i) o el, al menos un, compuesto de óxido metálico ii), después de lo cual se puede añadir cualquiera de los componentes i) o ii) antes de la adición del otro componente de i) o ii).

Preferentemente, el agente deshidratante se pone en contacto y se mezcla con cualquiera de los componentes i) o ii) antes de la adición del otro componente i) o ii).

En una forma de realización, el agente deshidratante se pone en contacto con cualquiera de los componentes i) o ii) y posteriormente, después de que haya transcurrido un período de tiempo, T, se añade el otro componente i) o ii). Preferentemente, el período de tiempo, T, es de al menos 5 segundos, de forma más preferida de al menos 30 segundos y de forma aún más preferida de al menos 1 minuto.

Preferentemente, el agente deshidratante se pone en contacto con cualquiera de los componentes i) o ii) en unas condiciones de tiempo, temperatura, presión y, opcionalmente, mezclado tales que el agente deshidratante se distribuya de forma suficientemente homogénea en la totalidad de la mezcla de agente deshidratante y componente i) o ii) como para eliminar sustancialmente cualquier traza de agua de la misma antes de la adición del otro componente i) o ii).

Preferentemente, el agente deshidratante se pone en contacto con cualquiera de los componentes i) o ii) en unas condiciones de tiempo, temperatura, presión y, opcionalmente, mezclado tales, que el agente deshidratante se distribuya de forma suficientemente homogénea a lo largo de la mezcla de agente deshidratante y componente i) o ii) como para prevenir sustancialmente la formación de resinato metálico cuando se añada el otro componente i) o ii).

Preferentemente, el ácido carboxílico comprende uno o más de los siguientes: colofonia o un derivado hidrogenado de la misma; cualquier ácido C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> mono-, di- o tricarboxílico opcionalmente sustituido, lineal, ramificado o cíclico; ácidos grasos; ácidos acrílicos; ácidos (alquil)acrílicos; ácido adípico; ácido benzoico; ácido nafténico; ácido etilhexilcarboxílico; ácido metanoico; ácido etanoico; ácido propanoico; ácido butanoico; ácido pentanoico; ácido ciclohexanoico; ácido hexanoico; ácido ciclohexanoico; ácido metilbenzoico.

El ácido carboxílico también puede incluir un polímero u oligómero que tenga funcionalidad de ácido carboxílico, preferentemente en sus grupos laterales. Por ejemplo, el ácido carboxílico puede ser cualquier poliéster, poliacrilato o polímero u oligómero alquídico que tenga funcionalidad de ácido carboxílico. En el documento WO 2004/085502 se divulgan ejemplos de polímeros con funcionalidad de ácido carboxílico adecuados y el contenido del mismo se incorpora al presente documento por referencia.

El polímero que contiene un grupo de ácido carboxílico puede ser cualquier polímero de recubrimiento adecuado que tenga grupos ácidos en sus cadenas laterales. Los polímeros que contienen grupos ácidos pueden ser homopolímeros o copolímeros (incluidos terpolímeros, etc.) que tengan grupos ácidos en sus cadenas laterales, tales como los derivados de uno o más monómeros, tales como: monómeros vinílicos que incluyen ácido acrílico, ácidos alcacrílicos, tales como ácido metacrílico, monómeros de poliéster; monómeros alquídicos y monómeros de resina epoxi.

En la forma de realización más preferida, el ácido carboxílico comprende colofonia o un derivado hidrogenado de la misma.

El término "colofonia", tal como se usa en el presente documento, se refiere al producto de la recolección de las exudaciones de goma de los cortes realizados en la superficie de determinadas especies de árboles. La colofonia se

define a veces de forma restrictiva como el producto obtenido de los pinos. Sin embargo, productos similares comprendidos en el término genérico "colofonia", tal como se usa en el presente documento, incluyen el copal del Congo, el copal de Kauri, gomas de Damar y Manila. Otros procesos para obtener "colofonia", tal como se usa en el presente documento, incluyen disolver colofonia de madera de los tocones de pino después de que los bosques hayan sido talados, o refinar un subproducto del proceso de fabricación de papel de estraza para producir colofonia de *talloil*. La colofonia comprende típicamente una mezcla de ácidos resínicos, principalmente ácido abiético, que es un ácido monocarboxílico policíclico. En consecuencia, "colofonia", tal como se usa en el presente documento, también se refiere a dichas mezclas. Colofonia, tal como se usa en el presente documento, también se refiere a colofonia o ácidos resínicos producidos sintéticamente y a ácidos resínicos, tales como ácido abiético, puros o sustancialmente puros.

Los derivados hidrogenados de la colofonia incluyen colofonia total o parcialmente hidrogenada. Por ejemplo, el componente principal en la colofonia es el ácido abiético, que contiene dos sitios de insaturación etilénica. Por lo tanto, la colofonia parcialmente hidrogenada puede referirse a la colofonia en la que uno de los sitios de insaturación etilénica del ácido abiético se ha hidrogenado, mientras que la colofonia completamente hidrogenada puede referirse a la colofonia en la que se han hidrogenado ambos sitios de insaturación etilénica del ácido abiético.

Preferentemente, el ácido carboxílico está presente en la composición de recubrimiento en una cantidad de entre aproximadamente el 5 y el 50% en peso, de forma más preferida entre aproximadamente el 5 y el 40% en peso, de forma más preferida entre aproximadamente el 10 y el 30% en peso y de forma aún más preferida entre aproximadamente el 12 y el 25% en peso.

El compuesto de óxido metálico se selecciona preferentemente de entre uno o más de los siguientes: óxido de cobre (I); óxido de cobre (II); óxido de cinc; óxido de hierro (II); óxido de hierro (III); CaO; MgO; TiO<sub>2</sub>; MnO<sub>2</sub>.

Compuestos de óxido metálico especialmente preferidos se seleccionan de entre uno o más de óxido de cobre (I), óxido de cinc y óxido de hierro (III).

Preferentemente, el, al menos un, compuesto de óxido metálico está presente en la composición de recubrimiento en una cantidad de hasta aproximadamente el 90% en peso, de forma más preferida hasta aproximadamente el 80% en peso y de la forma más preferida hasta aproximadamente el 70% en peso.

Preferentemente, el, al menos un, compuesto de óxido metálico está presente en la composición de recubrimiento en una cantidad de al menos aproximadamente el 10% en peso, de forma más preferida de al menos aproximadamente el 20% en peso y de forma aún más preferida de al menos aproximadamente el 30% en peso.

Preferentemente, el, al menos un, compuesto de óxido metálico está presente en la composición de recubrimiento en una cantidad de entre aproximadamente el 20 y el 70% en peso, de forma más preferida entre aproximadamente el 30 y el 65% en peso y de forma aún más preferida entre aproximadamente el 40 y el 60% en peso.

Preferentemente, el agente deshidratante es cualquier agente capaz de eliminar agua de la composición. Preferentemente, el agente deshidratante es inorgánico. Los agentes deshidratantes preferidos incluyen uno o más de los siguientes: sylosiv; sylosiv A4; yeso anhidro (CaSO<sub>4</sub>); adsorbentes de zeolita sintéticos (denominación comercial: Tamices moleculares, etc.); ortoésteres tales como ortoformiato de metilo y ortoacetato de metilo; ésteres ortobóricos; silicatos e isocianatos (denominación comercial: Aditivo T1). En particular, se prefieren el yeso anhidro y Tamices moleculares como agente deshidratante. Los agentes deshidratantes se pueden utilizar individualmente o en cualquier combinación.

Preferentemente, el agente deshidratante está presente en la composición de recubrimiento en una cantidad de entre aproximadamente el 0,1 y el 10% en peso, de forma más preferida en una cantidad de entre aproximadamente el 0,5 y el 8% en peso y de forma aún más preferida en una cantidad de entre aproximadamente el 1 y el 5% en peso.

El término "alc" o "alquilo", tal como se usa en el presente documento, a menos que se defina de otra forma, se refiere a radicales hidrocarburo saturados que son restos lineales, ramificados, cíclicos o policíclicos o combinaciones de los mismos y contienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, de forma más preferida de 1 a 8 átomos de carbono, de forma aún más preferida de 1 a 6 átomos de carbono, de forma incluso más preferida de 1 a 4 átomos de carbono. Estos radicales pueden estar opcionalmente sustituidos con un cloro, bromo, yodo, ciano, nitro, OR<sup>19</sup>, OC(O)R<sup>20</sup>, C(O)R<sup>21</sup>, C(O)OR<sup>22</sup>, NR<sup>23</sup>R<sup>24</sup>, C(O)NR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>, SR<sup>27</sup>, C(O)SR<sup>27</sup>, C(S)NR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>, arilo o Het, en los que R<sup>19</sup> a R<sup>27</sup> representan cada uno independientemente hidrógeno, arilo o alquilo, y/o pueden estar interrumpidos por uno o más átomos de oxígeno o azufre, o por grupos silano o dialquilsiloxano. Los ejemplos de dichos radicales pueden seleccionarse independientemente de entre metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, 2-metilbutilo, pentilo, iso-amilo, hexilo, ciclohexilo, 3-metilpentilo, octilo y similares.

El término "alqueno", tal como se usa en el presente documento, se refiere a radicales hidrocarburo que tienen uno

o varios, preferentemente hasta 4, dobles enlaces, que son restos lineales, ramificados, cíclicos o policíclicos o combinaciones de los mismos y que contienen de 2 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono, de forma más preferida de 2 a 8 átomos de carbono, de forma aún más preferida de 2 a 6 átomos de carbono y de forma incluso más preferida de 2 a 4 átomos de carbono. Estos radicales pueden estar opcionalmente sustituidos con un hidroxilo, cloro, bromo, yodo, ciano, nitro,  $OR^{19}$ ,  $OC(O)R^{20}$ ,  $C(O)R^{21}$ ,  $C(O)OR^{22}$ ,  $NR^{23}R^{24}$ ,  $C(O)NR^{25}R^{26}$ ,  $SR^{27}$ ,  $C(O)SR^{27}$ ,  $C(S)NR^{25}R^{26}$ , arilo o Het, en los que  $R^{19}$  a  $R^{27}$  representan cada uno independientemente hidrógeno, arilo o alquilo, y/o pueden estar interrumpidos por uno o más átomos de oxígeno o azufre, o por grupos silano o dialquilsiloxano. Los ejemplos de dichos radicales pueden seleccionarse independientemente de entre grupos alqueno que incluyen vinilo, alilo, isopropenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, ciclopropenilo, ciclobutenilo, ciclopentenilo, ciclohexenilo, 1-propenilo, 2-butenilo, 2-metil-2-butenilo, isoprenilo, farnesilo, geranilo, geranilgeranilo y similares.

El término "alquinilo", tal como se usa en el presente documento, se refiere a radicales hidrocarburo que tienen uno o varios, preferentemente hasta 4, enlaces triples, que son restos lineales, ramificados, cíclicos o policíclicos o combinaciones de los mismos y que tienen de 2 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono, de forma más preferida de 2 a 8 átomos de carbono, de forma aún más preferida de 2 a 6 átomos de carbono y de forma incluso más preferida de 2 a 4 átomos de carbono. Estos radicales pueden estar opcionalmente sustituidos con un hidroxilo, cloro, bromo, yodo, ciano, nitro,  $OR^{19}$ ,  $OC(O)R^{20}$ ,  $C(O)R^{21}$ ,  $C(O)OR^{22}$ ,  $NR^{23}R^{24}$ ,  $C(O)NR^{25}R^{26}$ ,  $SR^{27}$ ,  $C(O)SR^{27}$ ,  $C(S)NR^{25}R^{26}$ , arilo o Het, en los que  $R^{19}$  a  $R^{27}$  representan cada uno independientemente hidrógeno, arilo o alquilo inferior, y/o pueden estar interrumpidos por uno o más átomos de oxígeno o azufre, o por grupos silano o dialquilsiloxano. Los ejemplos de dichos radicales pueden seleccionarse independientemente de entre radicales alquinilo que incluyen etinilo, propinilo, propargilo, butinilo, pentinilo, hexinilo y similares.

El término "arilo", tal como se usa en el presente documento, se refiere a un radical orgánico derivado de un hidrocarburo aromático mediante la eliminación de un hidrógeno, e incluye cualquier anillo de carbono monocíclico, bicíclico o policíclico de hasta 7 miembros en cada anillo, de los que al menos un anillo es aromático. Estos radicales pueden estar opcionalmente sustituidos con un hidroxilo, cloro, bromo, yodo, ciano, nitro,  $OR^{19}$ ,  $OC(O)R^{20}$ ,  $C(O)R^{21}$ ,  $C(O)OR^{22}$ ,  $NR^{23}R^{24}$ ,  $C(O)NR^{25}R^{26}$ ,  $SR^{27}$ ,  $C(O)SR^{27}$ ,  $C(S)NR^{25}R^{26}$ , arilo o Het, en los que  $R^{19}$  a  $R^{27}$  representan cada uno independientemente hidrógeno, arilo o alquilo inferior, y/o pueden estar interrumpidos por uno o más átomos de oxígeno o azufre, o por grupos silano o dialquilsiloxano. Los ejemplos de dichos radicales pueden seleccionarse independientemente de entre fenilo, p-tolilo, 4-metoxifenilo, 4-(terc-butoxi)fenilo, 3-metil-4-metoxifenilo, 4-fluorofenilo, 4-clorofenilo, 3-nitrofenilo, 3-aminofenilo, 3-acetamidofenilo, 4-acetamidofenilo, 2-metil-3-acetamidofenilo, 2-metil-3-aminofenilo, 3-metil-4-aminofenilo, 2-amino-3-metilfenilo, 2,4-dimetil-3-aminofenilo, 4-hidroxifenilo, 3-metil-4-hidroxifenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 3-amino-1-naftilo, 2-metil-3-amino-1-naftilo, 6-amino-2-naftilo, 4,6-dimetoxi-2-naftilo, tetrahidronaftilo, indanilo, bifenilo, fenantrilo, antrilo o acenaftilo y similares.

El término "aralquilo", tal como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo de la fórmula alquil-arilo, en el que alquilo y arilo tienen el mismo significado que se ha definido anteriormente y pueden estar unidos a un radical adyacente por medio de la parte alquilo o arilo del mismo. Los ejemplos de dichos radicales pueden seleccionarse independientemente de entre bencilo, fenetilo, dibencilmetilo, metilfenilmetilo, 3-(2-naftil)-butilo y similares.

El término "Het", cuando se usa en el presente documento, incluye sistemas de anillos de cuatro a doce miembros, preferentemente de cuatro a diez miembros, en los que los anillos contienen uno o más heteroátomos seleccionados de entre nitrógeno, oxígeno, azufre y mezclas de los mismos, y en los que los anillos pueden contener uno o más dobles enlaces o pueden ser de carácter no aromático, parcialmente aromático o totalmente aromático. Los sistemas de anillos pueden ser monocíclicos, bicíclicos o fusionados. Cada grupo "Het" identificado en el presente documento está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de entre halo, ciano, nitro, oxo, alquilo inferior (grupo alquilo que puede estar en sí mismo opcionalmente sustituido o terminado tal como se define a continuación)  $OR^{19}$ ,  $OC(O)R^{20}$ ,  $C(O)R^{21}$ ,  $C(O)OR^{22}$ ,  $NR^{23}R^{24}$ ,  $C(O)NR^{25}R^{26}$ ,  $SR^{27}$ ,  $C(O)SR^{27}$ ,  $C(S)NR^{25}R^{26}$ , en los que  $R^{19}$  a  $R^{27}$  representan cada uno independientemente hidrógeno, arilo o alquilo inferior (grupo alquilo que puede estar en sí mismo opcionalmente sustituido o terminado tal como se define a continuación). El término "Het" incluye, por lo tanto, grupos tales como azetidino, pirrolidino, imidazolilo, indolilo, furanilo, oxazolilo, isoxazolilo, oxadiazolilo, tiazolilo, tiadiazolilo, triazolilo, oxatriazolilo, tiatriazolilo, piridazinilo, morfolinilo, pirimidinilo, pirazinilo, quinolinilo, isoquinolinilo, piperidinilo, pirazolilo y piperazinilo opcionalmente sustituidos. La sustitución en Het puede ser en un átomo de carbono del anillo de Het o, cuando sea apropiado, en uno o más de los heteroátomos.

Los grupos "Het" también pueden estar en forma de un N-óxido.

Para evitar dudas, la referencia a alquilo, alqueno, alquinilo, arilo o aralquilo en los grupos compuestos en el presente documento debe interpretarse en consecuencia, por ejemplo, la referencia a alquilo en aminoalquilo o alc en alcoxilo debe interpretarse como alc o alquilo anteriormente, etc.

El material oligomérico o polimérico puede formarse a partir de uno o más de los monómeros siguientes: alquilo  $C_1$ - $C_{10}$ ; (alc  $C_0$ - $C_{10}$ )acrilato de trialquil- o trialcoxisililo (alc  $C_0$ - $C_{10}$ )acrilato.

Monómeros particularmente preferidos son los acrilatos de alquilo y los (alc)acrilatos de alquilo tales como: acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo y (met)acrilato de butilo.

5 El material oligomérico o polimérico también puede incluir cloruro de vinilo, viniléter, vinilisobutiléter, acetato de vinilo, alcohol vinílico.

El coaglutinante puede comprender acrilato de cinc. El aglutinante puede comprender acrilato de cobre.

10 Preferentemente, el coaglutinante es un aglutinante inerte. Por la expresión aglutinante inerte se entiende un aglutinante que no es químicamente reactivo con respecto a los ingredientes habituales de un recubrimiento antiincrustante autopulible, tales como óxido de cinc, óxido cuproso, óxido de hierro, colofonia (con grupo de ácido carboxílico reactivo y dobles enlaces), agentes tixotrópicos, etc., en las condiciones en que se prepara, se administra o se utiliza el recubrimiento.

15 Preferentemente, el coaglutinante también es inerte con respecto al agua de mar, por lo que no se produce un hinchamiento excesivo y/o una absorción de agua excesiva y no se produce la hidrólisis del recubrimiento tras la exposición prolongada al agua de mar.

20 En una forma de realización, como se ha discutido anteriormente, el ácido carboxílico también puede incluir un polímero u oligómero que tenga funcionalidad de ácido carboxílico, preferentemente en sus grupos laterales. Por lo tanto, es posible que el ácido carboxílico (i) y los, uno o más, coaglutinantes (iv) estén incluidos en un único componente. En otras palabras, el polímero u oligómero que tiene funcionalidad de ácido carboxílico también puede representar los, uno o más, coaglutinantes.

25 También es posible que la colofonia actúe como coaglutinante. En consecuencia, cuando el ácido carboxílico (i) se selecciona como colofonia, la colofonia también puede ser los, uno o más, coaglutinantes (iv).

30 La composición de recubrimiento puede comprender un único aglutinante. Sin embargo, en una forma de realización, la composición de recubrimiento puede comprender dos o más aglutinantes.

35 Preferentemente, el aglutinante está presente en la composición de recubrimiento en una cantidad de entre aproximadamente el 0,1 y el 20% en peso, de forma más preferida, entre aproximadamente el 0,5 y el 10% en peso, de forma más preferida entre aproximadamente el 1 y el 5% en peso.

La composición de recubrimiento puede contener otros componentes tales como disolventes, pigmentos, agentes tixotrópicos, biocidas, etc.

40 El disolvente puede ser un disolvente orgánico, tal como xileno, tolueno, cetonas (acetona, MIBK, MAK, etc.), disolventes aromáticos de alto punto de ebullición, acetato de etilo y acetato de butilo, por ejemplo.

45 Los pigmentos pueden seleccionarse de entre uno o más de óxido de hierro (III), dióxido de titanio, óxido de cinc, etc. Un experto en la técnica apreciará que muchos pigmentos son compuestos de óxido metálico. En tal escenario, en el contexto de la presente invención, se apreciará que el pigmento se trata como un compuesto de óxido metálico y, por lo tanto, se añadirá al agente deshidratante de la composición antes de añadir el ácido carboxílico, o se añadirá a la composición después de añadir el agente deshidratante al ácido carboxílico.

50 En una forma de realización, la composición de recubrimiento también puede comprender un resinato metálico, tal como resinato de cinc, resinato de cobre, resinato de calcio o resinato de magnesio.

El resinato metálico puede estar presente en la composición de recubrimiento en una cantidad de entre aproximadamente el 0,1 al 10% en peso, preferentemente de entre aproximadamente el 1 y el 8% en peso y de la forma más preferida de entre aproximadamente el 3 y el 6% en peso.

55 La composición de recubrimiento puede contener menos del 3% en peso de carboxilato metálico.

60 Preferentemente, la composición de recubrimiento comprende menos de 2,5% en peso de carboxilato metálico, de forma más preferida menos de aproximadamente el 2% en peso y de forma aún más preferida menos de aproximadamente el 1,5% en peso. En una forma de realización particularmente preferida, la composición de recubrimiento comprende menos del 1% en peso de carboxilato metálico, de forma más preferida menos de aproximadamente el 0,5% en peso.

Preferentemente, la composición de recubrimiento no comprende sustancialmente carboxilato metálico.

65 Preferentemente, el ácido carboxílico es colofonia o un derivado hidrogenado de la misma y, por lo tanto, el carboxilato metálico es preferentemente un resinato metálico.

La presente invención también se extiende a una estructura marina o un buque marino recubierto con una composición de recubrimiento según los aspectos anteriores de la presente invención.

5 Según otro aspecto más de la presente invención, se proporciona un procedimiento para formar una composición de recubrimiento, comprendiendo la composición de recubrimiento:

i) un ácido carboxílico;

10 ii) al menos un compuesto de óxido metálico;

iii) un agente deshidratante; y

15 iv) uno o más aglutinantes, comprendiendo el aglutinante una composición oligomérica o polimérica, formada a partir de al menos el 50% en peso de unidades monoméricas de un éster vinílico de ácido versático;

comprendiendo el procedimiento poner en contacto el agente deshidratante iii) con cualquiera de los componentes i) o ii) antes de la adición del otro del componente i) o ii).

20 Todas las características contenidas en el presente documento pueden combinarse con cualquiera de los aspectos anteriores y en cualquier combinación.

La invención se discutirá adicionalmente con referencia a los ejemplos siguientes no limitantes.

25 En los ejemplos, se emplearon los siguientes procedimientos de ensayo:

**Procedimientos de ensayo**

30 Estabilidad en lata: La pintura se almacena en una lata cerrada a 40 °C y la viscosidad se determina a intervalos regulares; a este respecto después de 18 semanas.

Determinación de la viscosidad: La viscosidad se midió utilizando un viscosímetro Haake VT 181 (cuerpo E30 o 100) en condiciones estándar [procedimiento de ensayo ASTM D2196-86].

35 Evaluación del pulido de pinturas: La velocidad de erosión es la disminución promedio del espesor de la película (expresada en  $\mu\text{m}/\text{mes}$ ) por mes a lo largo de todo el ensayo.

40 Se protegieron discos de acero inoxidable de 20 cm de diámetro con un sistema anticorrosivo estándar (300  $\mu\text{m}$  de espesor de película seca). Se aplicaron dos capas de la pintura autopulible que se va a evaluar para obtener un espesor total de película seca de entre 200 y 300  $\mu\text{m}$ . Los ensayos se llevaron a cabo en agua de mar natural constantemente renovada, a una temperatura constante de 20 °C. Los discos se hicieron girar a 1000 rpm, correspondientes a aproximadamente 34 km/h (18 nudos) a 9 cm del centro.

45 El espesor total de la película seca se determinó a intervalos de 2 meses, después de permitir que la pintura se secase durante un día. Se midió en una serie de puntos fijos, cada uno ubicado a 4,5 y 6,6 y 9 cm desde el centro de los discos.

50 La evaluación de la actividad antiincrustante de las pinturas: La actividad antiincrustante se evaluó aplicando las pinturas preparadas a un panel sobre pintura anticorrosiva, montando el panel en un marco y sumergiendo el marco desde una balsa en un estuario de agua de mar en el sur de los Países Bajos durante la temporada de actividad (marzo a octubre). Cada ensayo también incluyó paneles recubiertos con un control no tóxico (que se incrustó intensamente con algas marinas y algunos animales en un periodo de 4 semanas). La tasa de incrustación se comunicó indicando el área cubierta con incrustación.

55 **EJEMPLOS**

La solución de homopolímero de Veova 9 usada en el presente documento se preparó de la forma siguiente:

Xileno	18,505 kg
Veova 9	74,019 kg
Luperox DTA	0,814 kg
Xileno	6,662 kg

Luperox DTA es un iniciador de peróxido, estando la solución de peróxido de di-t-amilo comercialmente disponible de Arkema

**Etapa 1**

En atmósfera de nitrógeno y velocidad de agitación constante, el reactor con carga de xileno se calienta a 135 °C.

**Etapa 2**

A 135 °C, la mezcla de monómeros y el iniciador se añaden al reactor a una velocidad constante durante 3 horas. Cuando se ha completado la adición, se mantiene el reactor a 135 °C durante 60 minutos.

**Etapa 3**

Se añaden 0,15 g de Luperox DTA y se repite la adición tres veces después de 60 minutos.

**Etapa 4**

Se enfría a 110 °C y se diluye con xileno.

**Etapa 5**

Se ajusta la viscosidad con xileno.

Después de la preparación, se obtiene una solución con un contenido de sólidos del 74,6% y una viscosidad (Haake, 23 °C) de 49,4 dPa.s. El Mw de la solución (medido por CPG, con patrones de poliestireno) es 7900, con una polidispersidad de 2,3.

Alternativamente, se puede preparar un polímero o copolímero de veova mediante copolimerización en solución, tal como se describe en el documento WO 02/066529, en particular en los ejemplos de dicho documento.

Formulación de ejemplo 1

Xileno	13,04
Sylosiv A4	2,90
AX-E Foral	18,56
Solución de homopolímero Veova 9	2,68
Disparlon 6650	0,91
Bayferrox 130 BM	7,27
Zineb Nautec	8,86
Óxido cuproso	45,78
Total	100,00

Sylosiv A4 (RTM) es un agente deshidratante de zeolita (secuestrante de agua) disponible comercialmente de Grace Foral AX-E (RTM) es una colofonia totalmente hidrogenada, disponible comercialmente de Eastman Disparlon 6650 (RTM) es un agente tixotrópico de cera de poliamida, disponible comercialmente de Kusumoto Bayferrox 130 BM (RTM) es un pigmento de óxido de hierro, disponible comercialmente de Lanxess Zineb Nautec (RTM) es un biocida, disponible comercialmente de United Phosphorus Veova 9 (RTM) disponible comercialmente de Momentive Chemicals

Los ingredientes de las formulaciones de ejemplo 1 se mezclaron después según el procedimiento de preparación 1 para formar el recubrimiento 1. Los detalles del procedimiento de preparación 1 se detallan a continuación.

Procedimiento de preparación 1

<b>Adición 1</b>
Solución de colofonia
Solución de coaglutinante
Agente de secado
Agente tixotrópico/anticorrimiento
Dispersar hasta que estén homogéneamente distribuidos
<b>Adición 2</b>
Pigmento colorante (opcional)
Materiales de carga (no reactivos con colofonia; opcional)
Algicida (opcional)
<b>Adición 3</b>
Óxido cuproso
Dispersar

**Resultados**

- 5 El recubrimiento 1 se evaluó para determinar las tasas de pulido y las tasas de incrustación. Los resultados se proporcionan en la tabla siguiente.

	Estabilidad en lata a 40 °C Viscosidad en dPa.s a 23 °C [% de resinato de cobre por IR]		Tasa de pulido Más de 18 meses A 9-13-18 nudos [µm/mes]	Tasa de incrustación Después de 12 meses estático en balsa
	T = 0	T = 18 semanas		
Recubrimiento 2	20 [0,0]	26 [0,5]	7; 8; 10	75 % en área de limo Sin algas Sin incrustación dura

10 **Formulaciones de ejemplo 2 a 4**

Se prepararon otras formulaciones de ejemplo, cada una según el procedimiento de preparación 1 explicado anteriormente, y con los siguientes componentes.

15 Formulación de ejemplo 2

Xileno	10,72
Sylosiv A4	2,89
AX-E Foral	17,12
Solución de homopolímero Veova 9	2,14
Polyace NSP-100	4,52
Disparton 6650	0,89
Bayferrox 130 BM	7,24
Zineb Nautec	8,83
Óxido cuproso	45,64

Total 100,00

Polyace NSP-100 es un aglutinante de acrilato de sililo que tiene un contenido de sólidos del 50% y está disponible comercialmente de Nitto Kasei.

20 Ejemplo de formulación 3

Xileno	11,08
Sylosiv A4	2,89
AX-E Foral	16,64
Solución de homopolímero Veova 9	2,47
Acrilato de cinc (45% de sólidos) <sup>§</sup>	4,35
Disparlon 6650	0,90
Bayferrox 130 BM	7,24
Zineb Nautec	8,82
Óxido cuproso	45,60
Total	100,00

<sup>§</sup> El acrilato de cinc se preparó según el ejemplo C1 de la patente US 5631308

Ejemplo de formulación 4

5

Xileno	11,08
Sylosiv A4	2,89
AX-E Foral	16,64
Solución de homopolímero Veova 9	2,47
Bremazit 3050 (50% en xileno) <sup>#</sup>	4,35
Disparlon 6650	0,90
Bayferrox 130 BM	7,24
Zineb Nautec	8,82
Óxido cuproso	45,60
Total	100,00

<sup>#</sup> Bremazit 3050 es un resinato de cinc sólido disponible comercialmente de Robert Kraemer GmbH.

Ejemplos 5 a 7 y ejemplos de referencia 1 a 3

10 La tabla siguiente muestra los ejemplos 5 a 7 junto con los ejemplos de referencia 1 a 3. Estos ejemplos muestran datos comparativos para recubrimientos que tienen coaglutinantes y antiincrustantes alternativos.

ES 2 703 745 T3

Descripción →	Ej. 5	Ej. ref. 1	<b>Ej. 6</b>	<b>Ej. ref. 2</b>	Ej. 7	Ej. ref. 3
Coagulante Colofonia/resinato de cinc Cu <sub>2</sub> O/Econea	Veova Colofonia Econea	Laroflex Colofonia Econea	<b>Veova Colofonia Cu<sub>2</sub>O</b>	<b>Laroflex Colofonia Cu<sub>2</sub>O</b>	Veova Resinato de Zn Econea	NeocB725 Resinato de Zn Econea
<b>↓ Ingredientes</b>						
Polímero Veova 9 (al 75% en peso de sólidos en xileno)	7,5		<b>7,0</b>		12,0	
Laroflex MP35		5,5		<b>5,0</b>		
Neocryl B725						9,0
Goma de colofonia	16,5	16,5	<b>13,0</b>	<b>13,0</b>		
Bremazit 3050					20,0	20,0
Sea-nine	15,0	15,0	<b>10,0</b>	<b>10</b>		
Disolver los aglutinantes sólidos						
Después añadir y dispersar						
Crayvallac Ultra	1,0	1,0				
Disparlon 6650			<b>1,0</b>	<b>1,0</b>	1,0	1,0
Econea	5,0	5,0		<b>0</b>	5,0	5,0
Piritiona de cinc					5,0	5,0
Zineb					5,0	5,0
Bayferrox 130 BM	10,0	10,0	<b>5,0</b>	<b>5,0</b>	10,0	10,0
Óxido de zinc	15,0	15,0	<b>5,0</b>	<b>5,0</b>		
Caolín E	20,0	20,0	<b>14,0</b>	<b>14,0</b>	14,0	14,0
Talco m15					8,0	8,0
Óxido cuproso			<b>40,0</b>	<b>40,0</b>		
Xileno	10,0	17,0	<b>5,0</b>	<b>12</b>	20,0	29,0
<b>Total</b>	100,0	105,0	<b>100,0</b>	<b>105,0</b>	100,0	106,0
<b>Propiedades</b>						
Viscosidad (dPa.s)	15	14	<b>16</b>	<b>15</b>	14	16
Volumen de sólidos %	62	57	<b>69</b>	<b>61</b>	63	58
% en peso de sólidos	78	74	<b>86</b>	<b>82</b>	77	73
COV (g/l)	336	382	<b>273</b>	<b>341</b>	319	365
Densidad	1,51	1,47	<b>2,00</b>	<b>1.90</b>	1,37	1,34
<b>Rendimiento (12 meses)</b>						
Panel de balsa (Malta); % del área cubierta con limo; Sin algas ni incrustaciones duras	13	13	<b>20</b>	<b>25</b>	10	10
Velocidad de erosión a 18 nudos (µm/mes)	4	2	<b>8</b>	<b>4</b>	6	3

Monómero Veova 9 (RTM) disponible comercialmente de Momentive Chemicals

Neocryl B725 (RTM) es un copolímero BMA/MMA disponible comercialmente de DSM

Laroflex MP35 es un copolímero de cloruro de vinilo-vinilisobutiléter disponible comercialmente de BASF

Disparlon 6650 (RTM) es un agente tixotrópico de cera de poliamida, disponible comercialmente de Kusumoto.

Bremazit 3050 es un resinato de cinc disponible comercialmente de Kraemer  
Crayvallac Ultra es un agente de tixotrópico de Cray Valley  
Bayferrox 130 BM (RTM) es un pigmento de óxido de hierro, disponible comercialmente de Lanxess  
Zineb Nautec (RTM) es un biocida, disponible comercialmente de United Phosphorus  
5 Sea-nine es un algicida, DCOIT (31% en peso en solución en xileno) disponible de Dow  
Econea es un biocida disponible de Janssen.  
La piritona de cinc está disponible comercialmente con la denominación Zinc Omadine de Arch  
El caolín está disponible en diferentes calidades de Brenntag NV  
10 El óxido de zinc es un pigmento de pintura disponible de Umicore.

15 Como se muestra claramente en la tabla anterior, la velocidad de erosión de autopulido se incrementa en gran medida mediante el uso de aglutinante veova.

Además, la tasa antiincrustación se mantiene o se mejora utilizando el aglutinante de veova.

20 Como se puede observar en los ejemplos anteriores, un aglutinante según la presente invención es particularmente adecuado para recubrimientos autopulibles (erosionables) y/o antiincrustantes marinos y ofrece ventajas particulares con respecto a las tasas de autopulido, la resistencia al agrietamiento y proporciona recubrimientos con mayor volumen de sólidos que los copolímeros tradicionales de Mw elevado.

25 La atención se dirige a todos los escritos y documentos que se presentan concurrentemente o anteriormente a la presente memoria descriptiva en relación con la presente solicitud y que están abiertos a inspección pública con la presente memoria descriptiva, y el contenido de todos dichos escritos y documentos se incorpora al presente documento por referencia.

30 Todas las características descritas en la presente memoria descriptiva (incluidas las reivindicaciones adjuntas, el resumen y los dibujos), y/o todas las etapas de cualquier procedimiento o proceso así divulgado, pueden combinarse en cualquier combinación, excepto en combinaciones en las que al menos algunas de estas características y/o etapas sean mutuamente excluyentes.

35 Cada característica divulgada en la presente memoria descriptiva (incluidas las reivindicaciones adjuntas, el resumen y los dibujos) puede reemplazarse por características alternativas que tengan el mismo propósito, o un propósito equivalente o similar, a menos que se indique expresamente lo contrario. Por lo tanto, a menos que se indique expresamente lo contrario, cada característica divulgada es solo un ejemplo de una serie genérica de características equivalentes o similares.

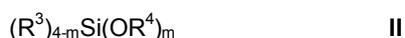
40 La invención no está restringida a los detalles de la(s) forma(s) de realización anterior(es). La invención se extiende a cualquiera de las características novedosas, o cualquier combinación novedosa de las mismas, divulgadas en la presente memoria descriptiva (incluidas las reivindicaciones adjuntas, el resumen y los dibujos), o a cualquiera de las etapas novedosas, o cualquier combinación de las mismas, de cualquier procedimiento o proceso así divulgado.

## REIVINDICACIONES

5 1. Una composición de recubrimiento autopulible y/o antiincrustante que comprende un aglutinante que comprende una composición oligomérica o polimérica, formada a partir de al menos el 50% en peso de unidades monoméricas de un éster vinílico de ácido versático.

10 2. Una composición de recubrimiento según la reivindicación 1, en la que el número de átomos de carbono en el éster vinílico del ácido versático es 11, siendo así un éster vinílico de un ácido versático que tiene 9 átomos de carbono.

15 3. Una composición de recubrimiento según cualquiera de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que el resto de los monómeros requeridos para preparar el polímero se selecciona de uno o más de los monómeros siguientes: acrilato de alquilo; (alc)acrilato de alquilo; acrilato de  $R^1$ sililo, en el que cada grupo  $R^1$  se selecciona independientemente de entre hidrógeno o cualquier grupo alquilo, alqueno, alquino, aralquilo o arilo; (alc)acrilato de  $R^2$ sililo, en el que cada grupo  $R^2$  se selecciona independientemente de entre hidrógeno o cualquier grupo alquilo, alqueno, alquino, aralquilo o arilo; un monómero que tiene la fórmula general II:



20 en la que cada  $R^3$  se selecciona independientemente de entre hidrógeno o cualquier grupo alquilo, alqueno, alquino, aralquilo o arilo, y en la que cada  $R^4$  se selecciona independientemente de entre hidrógeno o cualquier alquilo, alqueno, alquino, aralquilo, arilo y  $m = 1$  a 4.

25 4. Una composición de recubrimiento según la reivindicación 3, en la que los comonómeros se seleccionan de entre acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo y (met)acrilato de metilo.

30 5. Una composición de recubrimiento según la reivindicación 3, en la que los comonómeros se seleccionan de entre uno o más monómeros de vinilsilano, en los que, según la fórmula II, al menos un grupo  $R^3$  comprende un grupo vinilo, y en los que  $m = 1$  a 3; o uno o más monómeros de metacril-silano, en los que, según la fórmula II, al menos un grupo  $R^3$  comprende un grupo metacrilato, y en los que  $m = 1$  a 3.

35 6. Una composición de recubrimiento según cualquier reivindicación anterior, en la que la composición polimérica comprende al menos aproximadamente el 60% en peso de unidades monoméricas de un éster vinílico de ácido versático, de forma más preferida al menos aproximadamente el 70% en peso, de forma aún más preferida al menos el 80% en peso y de forma aún más preferida al menos aproximadamente el 90% en peso.

40 7. Una composición de recubrimiento según cualquier reivindicación anterior, en la que la composición polimérica comprende al menos aproximadamente el 95% en peso de unidades monoméricas de un éster vinílico de ácido versático.

8. Un procedimiento de formación de un aglutinante para una composición de recubrimiento autopulible y/o antiincrustante, comprendiendo el procedimiento polimerizar una mezcla monomérica que comprende al menos el 50% en peso de unidades monoméricas de un éster vinílico de ácido versático.

45 9. Una composición de recubrimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la composición de recubrimiento es una composición de recubrimiento marino.

50 10. Uso de una composición oligomérica o polimérica, formada a partir de al menos el 50% en peso de unidades monoméricas de un éster vinílico de ácido versático como aglutinante en una composición de recubrimiento autopulible y/o antiincrustante.

55 11. Uso de un aglutinante que comprende una composición oligomérica o polimérica, formada a partir de al menos el 50% en peso de unidades monoméricas de un éster vinílico de ácido versático en un recubrimiento antiincrustante autopulible marino.

12. Una composición de recubrimiento, comprendiendo la composición de recubrimiento:

i) un ácido carboxílico;

60 ii) al menos un compuesto de óxido metálico y

iii) uno o más aglutinantes, comprendiendo el aglutinante una composición oligomérica o polimérica, formada a partir de al menos el 50% en peso de unidades monoméricas de un éster vinílico de ácido versático.

65 13. Una composición de recubrimiento, comprendiendo la composición de recubrimiento:

- i) un ácido carboxílico;
- ii) al menos un compuesto de óxido metálico;
- 5      iii) un agente deshidratante y
- iv) uno o más aglutinantes, comprendiendo el aglutinante una composición oligomérica o polimérica, formada a partir de al menos el 50% en peso de unidades monoméricas de un éster vinílico de ácido versático;
- 10     caracterizada por que en la producción de la composición de recubrimiento, el agente deshidratante iii) se pone en contacto con cualquiera de los componentes i) o ii) antes de la adición del otro componente i) o ii).
14. Un procedimiento para formar una composición de recubrimiento, comprendiendo la composición de recubrimiento:
- 15      i) un ácido carboxílico;
- ii) al menos un compuesto de óxido metálico;
- 20      iii) un agente deshidratante y
- iv) uno o más aglutinantes, comprendiendo el aglutinante una composición oligomérica o polimérica, formada a partir de al menos el 50% en peso de unidades monoméricas de un éster vinílico de ácido versático;
- 25     comprendiendo el procedimiento poner en contacto el agente deshidratante iii) con cualquiera de los componentes i) o ii) antes de la adición del otro del componente i) o ii).