

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 751 988**

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/EP2011/056327**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.10.2011 WO11131721**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.04.2011 E 11714998 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019 EP 2561020**

54 Título: **Una composición de recubrimiento**

30 Prioridad:

**20.04.2010 EP 10160482**

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

**02.04.2020**

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 2 751 988 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

Una composición de recubrimiento

5 La presente invención se refiere a una composición de recubrimiento, particularmente a una composición de recubrimiento antiincrustante autopulimentable adecuada para aplicaciones marinas.

10 Las composiciones de recubrimiento formuladas para impedir la adhesión de microorganismos, plantas y animales a superficies se conocen ampliamente en la técnica. Un área en la que tales recubrimientos son de particular interés es en aplicaciones marinas, en las que una superficie está expuesta a agua que contiene organismos que se adherirán a la superficie, incrustándose así en la superficie. Por ejemplo, si la superficie es el casco de un barco, el aumento en la resistencia friccional provocado por la adhesión de organismos, tales como percebes, a la superficie conduce a una reducción drástica en la eficiencia de combustible del barco.

15 Tradicionalmente, ha habido dos maneras en las que puede diseñarse una composición de recubrimiento para impedir la adhesión y acumulación de agentes de incrustación sobre una superficie. En primer lugar, el recubrimiento puede contener un agente biocida que sirve para envenenar al organismo acoplado a la superficie, provocando así que el organismo muera y desaparezca de la superficie. Este modo de impedimento de la adhesión se denomina a menudo "antiincrustación" y tales recubrimientos se denominan a menudo recubrimientos antiincrustantes.

20 En segundo lugar, el recubrimiento puede estar diseñado para degradarse lentamente a lo largo del tiempo, de modo que los organismos adheridos a la superficie desaparecerán gradualmente de la superficie con la degradación del recubrimiento. La degradación está provocada a menudo por una hidrolización lenta del recubrimiento (habitualmente el aglutinante dentro del recubrimiento). Este modo de impedimento de la adhesión se denomina a menudo "autopulimentación" y tales recubrimientos se denominan a menudo recubrimientos autopulimentables.

25 Con el fin de obtener una retirada eficaz y eficiente de organismos de superficies, es ahora una práctica común producir composiciones de recubrimiento que contengan tanto un biocida como que se degraden lentamente a lo largo del tiempo. Tales recubrimientos funcionales dobles se denominan a menudo recubrimientos autopulimentables antiincrustantes.

30 La colofonia es un aditivo ampliamente conocido para recubrimientos autopulimentables antiincrustantes y consiste principalmente en ácido abiético (un ácido monocarboxílico parcialmente deshidratado policíclico). Por ejemplo, el documento EP 0.792.326 da a conocer el uso de colofonia en un recubrimiento antiincrustante autopulimentable. Sin embargo, este documento da a conocer el uso de fibras para mejorar las propiedades mecánicas del recubrimiento, tal como resistencia al agrietamiento, obtenidas a partir de la composición.

35 También se conoce proporcionar derivados de colofonia en pinturas antiincrustantes autopulimentables. Por ejemplo, el documento EP 1.036.786 da a conocer el uso de derivados de amina de colofonia como agentes antiincrustantes.

40 Además, en la técnica se conoce que los óxidos de metal reaccionan con ácidos carboxílicos, tal como colofonia, para formar carboxilatos de metal (en el caso de colofonia, rosinatos de metal, también conocidos como resinatos de metal). Un gran número de recubrimientos autopulimentables antiincrustantes en la técnica que contienen ácidos carboxílicos, tal como colofonia, contienen también óxidos de metal como cargas, pigmentos, etc. Por tanto, cuando se mezclan, el ácido carboxílico reacciona con estos componentes para formar carboxilatos de metal. Esto se da a conocer, por ejemplo, en el documento EP 0.802.243, en el que se comentan rosinatos de cinc, cobre, calcio y magnesio formados a partir de colofonia y compuestos metálicos.

45 Alternativa o adicionalmente se conoce la adición de sales de carboxilato de metal preformadas a composiciones de recubrimiento antiincrustantes autopulimentables. Por ejemplo, el documento EP 0.526.441 da a conocer la preparación de resinato de cobre mediante la reacción de colofonia con hidroxicarbonato de cobre, antes de la adición a una composición de recubrimiento antiincrustante autopulimentable.

50 El documento EP 1.342.756 (Chugoku) da a conocer una composición de recubrimiento en la que se añade un compuesto de metal (II) o metal (III) a un ácido carboxílico en un exceso de 1,2 equivalentes o más para formar de ese modo una sal de metal con exceso de ácido carboxílico, antes de la adición a un aglutinante copolimérico de éster silílico. Un ácido carboxílico ejemplificado en este documento es colofonia y un compuesto de metal (II) o metal (III) ejemplificado es óxido de cinc, por tanto, en los ejemplos de este documento se forma resinato de cinc antes de la adición del aglutinante copolimérico de éster silílico.

55 El documento WO2009/007276A1 se refiere a un copolímero de éster silílico ramificado y al uso de dicho copolímero como componente en una composición de recubrimiento antiincrustante.

60 El documento EP1978065A1 da a conocer una composición de pintura antiincrustante con alto contenido en sólidos.

El documento US2004/138332 da a conocer que polímeros que contienen unidades de triarilsilil(met)acrilólo son erosionables en agua de mar y pueden usarse para formular pinturas marinas antiincrustantes.

5 Sin embargo, los recubrimientos derivados de las composiciones propuestas en los documentos anteriores sufren una o más deficiencias. Por ejemplo, los recubrimientos a menudo no tienen una dureza suficientemente alta o tienen tasas insuficientes de autopulimentación. Además, una gran desventaja con los recubrimientos anteriores es que las tasas de autopulimentación son difíciles de controlar de manera precisa.

10 Por tanto, es un objeto de aspectos de la presente invención proporcionar una composición de recubrimiento antiincrustante autopulimentable mejorada.

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de recubrimiento que comprende:

- 15 i) un ácido carboxílico, que comprende uno o más de colofonia o un derivado hidrogenado de la misma;
- ii) al menos un compuesto de óxido de metal seleccionado de uno o más de 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>;
- 20 iii) un agente deshidratante, seleccionándose el agente deshidratante de uno o más de Sylosiv, Sylosiv A4, yeso anhidro (CaSO<sub>4</sub>), adsorbentes de zeolita sintética; ortoésteres tales como ortoformiato de metilo y ortoacetato de metilo; ésteres ortobóricos; silicatos e isocianatos; y
- 25 iv) uno o más aglutinantes, comprendiendo el aglutinante un material oligomérico o polimérico;

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

30 Ventajosamente, se ha encontrado sorprendentemente que el contacto del agente deshidratante con cualquiera del componente i) o ii), antes de la adición del otro de 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 de metal. Se ha encontrado sorprendentemente que un recubrimiento de este tipo presenta propiedades ventajosas tales como mejores tasas de autopulimentación, en comparación con recubrimientos en los que se forman un mayor grado de resinosos de metal. Además, se ha mostrado que un recubrimiento de este tipo tiene una tasa de erosión más rápida y más constante. Esto es beneficioso para el rendimiento y el uso en barcos en áreas (sub)tropicales y en buques que se mueven más lentamente y buques con tasas de funcionamiento bajas < 70%. Además, la presente composición de recubrimiento tiene un mayor volumen de sólidos que los recubrimientos de la técnica anterior (normalmente aproximadamente el 70% en lugar de aproximadamente el 55%). Esto hace que la composición de recubrimiento sea más económica y más respetuosa con el medio ambiente (normalmente aproximadamente el 33% menos de emisión de disolvente) en uso.

45 Aunque no se desea restringirse a ninguna teoría, se cree que la reacción del ácido carboxílico y el compuesto de óxido de metal requieren cantidades traza de agua como catalizador para iniciar la reacción. La reacción entre el ácido carboxílico y el óxido de metal libera entonces agua adicional acelerando de ese modo la reacción. Por consiguiente, la adición del agente deshidratante iii) a cualquiera del componente i) o ii), antes de la adición del otro de componente i) o ii), elimina el agua traza del sistema antes de ninguna reacción del ácido carboxílico y el compuesto de óxido de metal.

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

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

60 En una realización, el agente deshidratante se pone en contacto con cualquiera del componente i) o ii) y entonces, tras un periodo de tiempo transcurrido, T, se añade el otro del componente i) o ii). Preferiblemente, el periodo de tiempo, T, es de al menos 5 segundos, más preferiblemente al menos 30 segundos y aún más preferiblemente al menos 1 minuto.

65 Preferiblemente, el agente deshidratante se pone en contacto con cualquiera del componente i) o ii) en tales condiciones de tiempo, temperatura, presión y, opcionalmente, mezclado, que el agente deshidratante se divide de manera suficientemente homogénea a través de la mezcla de agente deshidratante y componente i) o ii) para eliminar sustancialmente cualquier agua de la misma, antes de la adición del otro de componente i) o ii).

Preferiblemente, el agente deshidratante se pone en contacto con cualquiera del componente i) o ii) en tales condiciones de tiempo, temperatura, presión y, opcionalmente, mezclado, que el agente deshidratante se divide de manera suficientemente homogénea a través de la mezcla de agente deshidratante y componente i) o ii) para impedir sustancialmente la formación de resinato de metal, cuando se añade el otro del componente i) o ii).

5

El ácido carboxílico comprende uno o más de colofonia o un derivado hidrogenado de la misma.

El término "colofonia" tal como se usa en el presente documento se refiere al producto de una recogida de las exudaciones de goma de cortes superficiales hechos en ciertas especies de árboles. La colofonia se define en ocasiones de manera restrictiva como el producto obtenido de pinos. Sin embargo, los productos similares comprendidos en el término genérico "colofonia" tal como se usa en el presente documento incluyen copal de Congo, 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 tocones de pino tras haberse talado los bosques, o refinar un subproducto del proceso de fabricación de papel kraft para producir colofonia de aceite de resina. La colofonia comprende normalmente una mezcla de ácidos resínicos, principalmente ácido abiético, que es un ácido monocarboxílico policíclico. Por consiguiente, "colofonia" tal como se usa en el presente documento también se refiere a tales mezclas. La colofonia tal como se usa en el presente documento también se refiere a colofonia o ácidos resínicos producidos sintéticamente y a ácidos resínicos puros o sustancialmente puros, tal como ácido abiético.

20

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

25

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

30

Los compuestos de óxido de metal preferidos se seleccionan de uno o más de óxido de cobre (I), óxido de cinc y óxido de hierro (III).

Preferiblemente, el al menos un compuesto de óxido de metal está presente en la composición de recubrimiento en una cantidad de hasta aproximadamente el 90% en peso, más preferiblemente hasta aproximadamente el 80% en peso y lo más preferiblemente hasta aproximadamente el 70% en peso.

35

Preferiblemente, el al menos un compuesto de óxido de metal está presente en la composición de recubrimiento en una cantidad de al menos aproximadamente el 10% en peso, más preferiblemente al menos aproximadamente el 20% en peso y aún más preferiblemente al menos aproximadamente el 30% en peso.

40

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

45

Preferiblemente, el agente deshidratante es cualquier agente capaz de eliminar agua de la composición. Preferiblemente, el agente deshidratante es inorgánico. Los agentes deshidratantes incluyen uno o más de los siguientes: Sylosiv; Sylosiv A4; yeso anhidro ( $\text{CaSO}_4$ ); adsorbentes de zeolita sintética (nombre comercial: Molecular Sieve, etc.); ortoésteres tales como ortoformiato de metilo y ortoacetato de metilo; ésteres ortobóricos; silicatos e isocianatos (nombre comercial: Additive T1). En particular se prefieren yeso anhidro y Molecular Sieve como agente deshidratante. Los agentes deshidratantes pueden usarse individualmente o en cualquier combinación.

50

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

55

Preferiblemente, el aglutinante es cualquier aglutinante formador de película. El aglutinante puede comprender un aglutinante oligomérico o polimérico.

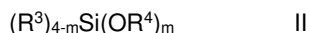
60

El aglutinante comprende un material oligomérico o polimérico. El aglutinante puede comprender un material de acrilato, tal como un material de poli(acrilato). El aglutinante puede comprender un material de acrilato de sililo, tal como un material de poli(acrilato de sililo).

El material oligomérico o polimérico puede estar formado por uno o más monómeros. En otras palabras, el material oligomérico o polimérico puede ser un homopolímero/homooligómero o un copolímero/cooligómero (terpolímero/teroligómero, etc.).

5 El aglutinante puede comprender uno o más materiales oligoméricos o poliméricos.

Preferiblemente, el material oligomérico o polimérico se forma a partir de uno o más de los siguientes monómeros:  
 10 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 cualquiera de 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 cualquiera de grupo alquilo, alqueno, alquino, aralquilo o arilo; teniendo un monómero la fórmula general II:



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

20 El término "alc" o "alquilo", tal como se usa en el presente documento, a menos que se defina lo contrario, se refiere a radicales hidrocarbonados saturados que son restos lineales, ramificados, cíclicos o policíclicos o combinaciones de los mismos y contienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono, todavía más preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono, aún más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono. Estos radicales pueden estar sustituidos opcionalmente 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, representando R<sup>19</sup> a R<sup>27</sup> cada uno independientemente hidrógeno, arilo o alquilo, y/o estando interrumpidos por uno o más átomos de oxígeno o azufre, o por grupos silano o dialquilsiloxano. Los ejemplos de tales radicales pueden seleccionarse independientemente de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, 2-metilbutilo, pentilo, iso-amilo, hexilo, ciclohexilo, 3-metilpentilo, octilo y similares.

30 El término "alqueno", tal como se usa en el presente documento, se refiere a radicales hidrocarbonados que tienen uno o varios, preferiblemente hasta 4, dobles enlaces, que son restos lineales, ramificados, cíclicos o policíclicos o combinaciones de los mismos y que contienen desde 2 hasta 18 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente desde 2 hasta 8 átomos de carbono, todavía más preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono, aún más preferiblemente de 2 a 4 átomos de carbono. Estos radicales pueden estar sustituidos opcionalmente con un hidroxilo, 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, representando R<sup>19</sup> a R<sup>27</sup> cada uno independientemente hidrógeno, arilo o alquilo, y/o estando interrumpidos por uno o más átomos de oxígeno o azufre, o por grupos silano o dialquilsiloxano. Los ejemplos de tales radicales pueden seleccionarse independientemente de 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.

45 El término "alquino", tal como se usa en el presente documento, se refiere a radicales hidrocarbonados que tienen uno o varios, preferiblemente hasta 4, triples enlaces, que son restos lineales, ramificados, cíclicos o policíclicos o combinaciones de los mismos y que tienen desde 2 hasta 18 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente desde 2 hasta 8 átomos de carbono, todavía más preferiblemente desde 2 hasta 6 átomos de carbono, aún más preferiblemente de 2 a 4 átomos de carbono. Estos radicales pueden estar sustituidos opcionalmente con un hidroxilo, 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, representando R<sup>19</sup> a R<sup>27</sup> cada uno independientemente hidrógeno, arilo o alquilo inferior, y/o estando interrumpidos por uno o más átomos de oxígeno o azufre, o por grupos silano o dialquilsiloxano. Los ejemplos de tales radicales pueden seleccionarse independientemente de radicales alquino que incluyen etinilo, propinilo, propargilo, butinilo, pentinilo, hexinilo y similares.

55 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 elementos en cada anillo, siendo al menos un anillo aromático. Estos radicales pueden estar sustituidos opcionalmente con un hidroxilo, 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, representando R<sup>19</sup> a R<sup>27</sup> cada uno independientemente hidrógeno, arilo o alquilo inferior, y/o estando interrumpidos por uno o más átomos de oxígeno o azufre, o por grupos silano o dialquilsilicio. Los ejemplos de tales radicales pueden seleccionarse independientemente de 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, fenantriilo, antrilo o acenafilo y similares.

60

El término "aralquilo" tal como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo de fórmula alquil-arilo, en el que alquilo y arilo tienen el mismo significado definido anteriormente y pueden acoplarse a un radical adyacente por medio de la parte de alquilo o arilo del mismo. Los ejemplos de tales radicales pueden seleccionarse independientemente de 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 elementos, preferiblemente de cuatro a diez elementos, anillos que contienen uno o más heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno, azufre y mezclas de los mismos, y anillos que pueden contener uno o más dobles enlaces o ser de carácter no aromático, parcialmente aromático o completamente aromático. Los sistemas de anillos pueden ser monocíclicos, bicíclicos o condensados. Cada grupo "Het" identificado en el presente documento está sustituido opcionalmente con uno o más sustituyentes seleccionados de halo, ciano, nitro, oxo, alquilo inferior (grupo alquilo que puede estar en sí mismo opcionalmente sustituido o terminado tal como se define más adelante), 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> o C(S)NR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>, representando R<sup>19</sup> a R<sup>27</sup> cada uno independientemente hidrógeno, arilo o alquilo inferior (grupo alquilo que puede estar en sí mismo opcionalmente sustituido o terminado tal como se define más adelante). Por tanto, el término "Het" incluye 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 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 cualquiera duda, la referencia a alquilo, alqueno, alquino, arilo o aralquilo en grupos compuestos en el presente documento debe interpretarse correspondientemente, por ejemplo, la referencia a alquilo en aminoalquilo o alc en alcóxido debe interpretarse como el alc o alquilo anterior, etc.

El material oligomérico o polimérico puede estar formado por uno o más de los siguientes monómeros: (alc C<sub>0</sub>-C<sub>10</sub>)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; (alc C<sub>0</sub>-C<sub>10</sub>)acrilato de trialquilo o trialcoxililo.

Monómeros particularmente preferidos son acrilatos de alquilo y (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.

El material oligomérico o polimérico también puede incluir cloruro de vinilo, vinil éter, vinilisobutil éter, acetato de vinilo, alcohol vinílico.

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

Preferiblemente el aglutinante es un aglutinante inerte. Mediante el término aglutinante inerte quiere decirse un aglutinante que no es químicamente reactivo con componentes de recubrimiento antiincrustante autopulimentable comunes tales como óxido de cinc, óxido cuproso, óxido de hierro, colofonia (con grupo ácido carboxílico reactivo y dobles enlaces), agentes tixotrópicos, etc. en las condiciones en las que se prepara, se administra o se usa el recubrimiento.

Preferiblemente, el aglutinante también es inerte con respecto al agua de mar, no produciéndose así un hinchamiento y/o una absorción de agua excesivos y ninguna hidrólisis del recubrimiento tras una exposición prolongada a agua de mar.

También es posible que la colofonia actúe como aglutinante. Por consiguiente, cuando el ácido carboxílico (i) se selecciona como colofonia, la colofonia también puede ser el uno o más aglutinantes (iv).

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

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

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.

Los pigmentos pueden seleccionarse de 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 de metal. En un escenario de este

tipo, en el contexto de la presente invención, debe apreciarse que el pigmento debe tratarse como compuesto de óxido de metal y por tanto debe añadirse al agente deshidratante de la composición antes de la adición del ácido carboxílico, o añadirse a la composición después de añadir el agente deshidratante al ácido carboxílico.

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

10 El resinato de metal puede estar presente en la composición de recubrimiento en una cantidad de entre aproximadamente el 0,1 y el 10% en peso, preferiblemente entre aproximadamente el 1 y el 8% en peso y lo más preferiblemente entre aproximadamente el 3 y el 6% en peso.

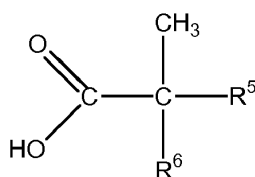
15 Aunque el beneficio de la presente invención es que se impide la formación de resinato de metal en el recubrimiento, tal como se comentó anteriormente, el resinato de metal puede añadirse por separado a las composiciones de recubrimiento. Se apreciará que proceder de esta manera permite que la composición de recubrimiento conserve el beneficio en término de las tasas de autopulimentación aumentadas, al tiempo que controla la cantidad de resinato de metal (en vez de permitir que se produzcan reacciones incontrolables *in situ*).

20 Los presentes inventores también han encontrado que el uso de un oligómero o polímero formado con un alto porcentaje de un éster vinílico de unidades monoméricas de ácido versático es un aglutinante particularmente ventajoso en una composición de recubrimiento autopulimentable antiincrustante.

Por tanto, en una realización, el aglutinante (iv) puede comprender una composición oligomérica o polimérica, formada por al menos el 50% en peso de unidades monoméricas de un éster vinílico de ácido versático.

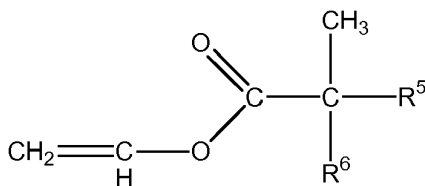
25 Preferiblemente, la composición de recubrimiento es una composición de recubrimiento antiincrustante. Alternativa o adicionalmente, la composición de recubrimiento puede ser una composición de recubrimiento autopulimentable.

30 Con el término "ácido versático" quiere decirse un ácido o mezcla de ácidos correspondientes a la fórmula general  $CR^5R^6CH_3CO_2H$ , en el que hay 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 ácido versático se muestra a continuación en la fórmula (i):



Fórmula (i)

35 Correspondientemente, la fórmula general de un éster vinílico de ácido versático se muestra en la fórmula (ii) a continuación:



Fórmula (ii)

40 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 el que el número total de átomos de carbono en el éster vinílico de ácido versático de fórmula (ii) es de entre 11 y 13.

45 Por consiguiente,  $R^5$  y  $R^6$  pueden seleccionarse cada uno independientemente de 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.

50 Por ejemplo, si  $R^5$  se selecciona como grupo propilo, entonces  $R^6$  puede seleccionarse como cualquiera de un grupo propilo, butilo o pentilo lineal, ramificado o cíclico, produciendo de ese modo un éster vinílico de ácido versático que tiene 11, 12 o 13 átomos de carbono respectivamente.

Se prefiere especialmente que el número de átomos de carbono en el éster vinílico de ácido versático sea 11, siendo por tanto un éster vinílico de un ácido versático que tiene 9 átomos de carbono.

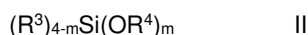
5 Tales ésteres vinílicos de ácido versático están disponibles comercialmente con el nombre "Veova" (RTM) de Hexion Speciality Chemicals.

10 El resto de los monómeros requeridos para producir el polímero pueden seleccionarse de uno o más de cualquier comonómero conocido, preferiblemente comonómeros que tienen un único grupo etilénicamente insaturado en los mismos.

15 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<sub>0-4</sub>)acrilatos de alquilo C<sub>1-4</sub>, tales como: acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (et)acrilato de propilo, (et)acrilato de butilo, (prop)acrilato de metilo, (prop)acrilato de etilo, (prop)acrilato de propilo, (but)acrilato de metilo, (but)acrilato de etilo, (but)acrilato de propilo, (but)acrilato de butilo.

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

25 Se apreciará que los comonómeros usados con el éster vinílico de ácido versático pueden ser cualquiera de los monómeros mencionados anteriormente en relación con el primer aspecto. En particular, los comonómeros usados con el éster vinílico de ácido versático pueden ser uno o más de los siguientes monómeros: acrilato de alquilo; (alc)acrilato de alquilo; acrilato de R<sup>1</sup><sub>3</sub>sililo, seleccionándose cada grupo R<sup>1</sup> independientemente de hidrógeno o cualquier grupo alquilo, alqueniilo, alquinilo, aralquilo o arilo; (alc)acrilato de R<sup>2</sup><sub>3</sub>sililo, seleccionándose cada grupo R<sup>2</sup> independientemente de hidrógeno o cualquier grupo alquilo, alqueniilo, alquinilo, aralquilo o arilo; teniendo un monómero la fórmula general II:



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

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

40 En una 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 preferiblemente al menos aproximadamente el 95% en peso.

45 Lo más preferiblemente, 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 preferiblemente al menos aproximadamente el 99% en peso de unidades monoméricas de un éster vinílico de ácido versático.

50 En una realización, la composición polimérica está formada exclusivamente a partir de unidades monoméricas de un éster vinílico de ácido versático.

55 Preferiblemente, el aglutinante tal como se describió anteriormente en relación con la presente realización puede estar en la composición de recubrimiento del primer aspecto, o bien como el único contenido de aglutinante o bien en combinación con los aglutinantes tal como se mencionó anteriormente.

En una realización adicional, el aglutinante (iv) 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.

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

65 En una 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 preferiblemente al menos aproximadamente el 95% en peso.



Lo más preferiblemente, 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 preferiblemente al menos aproximadamente el 99% en peso de unidades monoméricas de un éster vinílico de ácido versático.

En una realización adicional preferida, el aglutinante (iv) se forma polimerizando una mezcla de monómeros que comprende al menos el 50% en peso de unidades monoméricas de un éster vinílico de ácido versático. Preferiblemente, la mezcla de monómeros comprende además uno o más iniciadores. El iniciador puede ser un compuesto de peróxido, tal como peróxido de di-t-amilo, por ejemplo.

Preferiblemente, la composición de recubrimiento es una composición de recubrimiento marina, preferiblemente una composición de recubrimiento antiincrustante, preferiblemente una composición de recubrimiento autopulimentable.

Según un segundo aspecto de la invención se proporciona una composición de recubrimiento que comprende un ácido carboxílico, comprendiendo el ácido carboxílico uno o más de colofonia o un derivado hidrogenado de la misma; y al menos un compuesto de óxido de metal, composición de recubrimiento que contiene menos del 0,5% en peso de carboxilato de metal.

Preferiblemente, la composición de recubrimiento no comprende sustancialmente ningún carboxilato de metal.

El ácido carboxílico comprende colofonia o un derivado hidrogenado de la misma y, por tanto, el carboxilato de metal es preferiblemente un resinato de metal.

La presente invención también se refiere a un buque marino o una estructura marina recubierta con una composición de recubrimiento según el primer o segundo aspecto de la presente invención.

Según un aspecto aún adicional de la presente invención se proporciona un método de formación de una composición de recubrimiento, comprendiendo la composición de recubrimiento:

i) un ácido carboxílico que comprende uno o más de colofonia o un derivado hidrogenado de la misma;

ii) al menos un compuesto de óxido de metal;

iii) un agente deshidratante; y

iv) uno o más aglutinantes;

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

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

Para una mejor comprensión de la invención, y para mostrar cómo pueden llevarse a cabo realizaciones de la misma, ahora se hará referencia, a modo de ejemplo, a los dibujos esquemáticos adjuntos y a los ejemplos en los que:

las Figuras 1 a 4 muestran espectros de FTIR relativos a los ejemplos comentados a continuación en el presente documento.

La invención se comentará adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos.

En los ejemplos, se emplearon los siguientes métodos de prueba:

#### **Métodos de prueba**

**Estabilidad en lata:** La pintura se almacena en una lata cerrada a 40°C y se determina la viscosidad a intervalos regulares; en este caso tras 18 semanas.

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

**Evaluación de la pulimentación de pinturas:** La tasa de erosión es la disminución promedio en el grosor de película (expresada en  $\mu\text{m}/\text{mes}$ ) por mes a lo largo de toda la prueba.

5 Se protegieron discos de acero inoxidable, de 20 cm de diámetro, con un sistema anticorrosivo estándar (300 µm en un grosor de película seca). Se aplicaron dos capas de la pintura autopulimentable que debe someterse a prueba, para dar un grosor de película seca total de entre 200 y 300 µm. Las pruebas se llevaron a cabo en natural agua de mar renovada constantemente, a una temperatura constante de 20°C. Los discos se hicieron rotar a 1000 rpm, lo que corresponde a aproximadamente 34 km/h (18 nudos) a 9 cm del centro.

10 El grosor de película seca total se determinó a intervalos de 2 meses, tras permitir que la pintura se secase hasta sequedad durante un día. Se midió en un número de puntos fijos, cada uno ubicado a 4,5 y 6,6 y 9 cm del centro de los discos.

15 La evaluación de la actividad antiincrustante de las pinturas: La actividad antiincrustante se sometió a prueba aplicando las pinturas preparadas a un panel sobre pintura anticorrosiva, montando el panel en un bastidor y sumergiendo el bastidor desde una balsa en un estuario de agua de mar del sur de los Países Bajos durante la temporada activa (de marzo a octubre). Cada prueba incluía también paneles recubiertos con un control no tóxico (que experimentó una incrustación intensa con algas y alguna vida animal en el plazo de 4 semanas). La tasa de incrustación se notifica estableciendo el área cubierta con incrustación.

**Ejemplos**

20 Formulación de ejemplo 1

Xileno	14,18
Sylosiv A4	2,89
Foral AX-E	18,46
Neocryl B725	2,00
Disparlon 6650	0,90
Bayferrox 130 BM	7,23
Zineb Nautec	8,81
Óxido cuproso	45,53
Total	100

Formulación de ejemplo 2

Xileno	13,04
Sylosiv A4	2,90
Foral AX-E	18,56
Disolución 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

25 Sylosiv A4 (RTM) es un agente deshidratante de zeolita (eliminador de agua) disponible comercialmente de Grace  
 Foral AX-E (RTM) es una colofonia completamente hidrogenada, disponible comercialmente de Eastman  
 Neocryl B725 (RTM) es un copolímero de BMA/MMA disponible comercialmente de DSM  
 30 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 Fosforus  
 Veova 9 (RTM) disponible comercialmente de Hexion Speciality Chemicals

35 La disolución de homopolímero Veova 9 usada en el presente documento se preparó tal como sigue:

Xileno	18,505 kg
Veova 9	74,019 kg

## ES 2 751 988 T3

Luperox DTA                    0,814 kg  
Xileno                                6,662 kg

Luperox DTA es un iniciador de peróxido, que es una disolución de peróxido de di-t-amilo disponible comercialmente de Arkema

5    **Etapa 1**

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

10   **Etapa 2**

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

15   **Etapa 3**

Añadir 0,15g de Luperox DTA y repetir la adición tres veces tras 60 minutos.

20   **Etapa 4**

Enfriar a 110°C y dilución con xileno.

25   **Etapa 5**

Ajustar la viscosidad con xileno.

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

30   Los componentes de las formulaciones de ejemplo 1 y 2 se mezclaron entonces según los métodos de preparación 1 y 2 (comparativos). A continuación en el presente documento se detallan detalles del método de preparación 1 y 2. También se prepararon formulaciones de ejemplo 1 y 2 sin la adición de ningún agente deshidratante (comparativo II). Este método se denomina método de preparación 3.

35   Preparación método 1

<b>Método 1</b>	<b>Método alternativo (1A)</b>
<b>Adición 1</b>	<b>Adición 1</b>
Disolución de colofonia	Xileno (disolvente)
Disolución de coaglutinante	Agente secante
Agente secante	Óxido cuproso (y/u otro óxido de metal)
Agente tixotrópico/anticombado	
Dispersar hasta que se divida homogéneamente	Dispersar hasta que se divida homogéneamente
<b>Adición 2</b>	<b>Adición 2</b>
Pigmento de coloración (opcional)	Disolución de colofonia o colofonia sólida
Cargas (no reactivas con colofonia; opcionales)	Disolución de coaglutinante
Algicida (opcional)	Dispersar y disolver hasta que se divida homogéneamente
<b>Adición 3</b>	<b>Adición 3</b>
Óxido cuproso (y/u otro óxido de metal)	Agente tixotrópico/anticombado
Disperso	Dispersar hasta que se divida homogéneamente
	<b>Adición 4</b>
	Pigmento de coloración (opcional)
	Cargas (no reactivas con colofonia; opcionales)
	Algicida (opcional)

El método 1 y el método 1A anteriores son ambos métodos según la invención. En el método 1, la colofonia y el agente secante se mezclan antes de la adición del óxido de metal. En el método 1A, el óxido de metal y el agente secante se mezclan antes de la adición de la colofonia.

- 5 Se apreciará, tal como se comentó anteriormente, que el agente secante puede mezclarse en primer lugar con un disolvente, antes de añadir ningún componente.

Método de preparación 2 (comparativo)

<b>Adición 1</b>
Disolvente(s)
Colofonia o derivado hidrogenado
Coaglutinante sólido o disolución del mismo
Dispersar hasta que se disuelva
<b>Adición 2</b>
Agente tixotrópico/anticombado
Dispersar
<b>Adición 3</b>
Pigmento de coloración (opcional)
Cargas (no reactivas con colofonia; opcionales)
Algicida (opcional)
Óxido cuproso
Agente secante
Dispersar

10 Método de preparación 3 (comparativo II)

El método de preparación 3 es el mismo que el método de preparación 1 o 1A, pero sin la adición de un agente secante.

- 15 Por consiguiente, se prepararon las siguientes composiciones de recubrimiento a partir de las formulaciones de ejemplo 1 y 2:

	Formulación de ejemplo 1	Formulación de ejemplo 2
Método de preparación 1	Recubrimiento 1	Recubrimiento 2
Método de preparación 2	Recubrimiento 1 (comparativo)	Recubrimiento 2 (comparativo)
Método de preparación 3	Recubrimiento 1 (comparativo II)	Recubrimiento 2 (comparativo II)

**Resultados**

- 20 Los recubrimientos se sometieron cada uno a espectroscopía infrarroja, tal como se muestra en las figuras adjuntas. La Figura 1 muestra los espectros de FTIR del recubrimiento 1, recubrimiento 1 (comparativo) y recubrimiento 1 (comparativo II). Como puede verse en la figura 1, el pico a 1730 cm<sup>-1</sup> representa una banda de éster del copolímero de BMA/MMA, el pico a 1695 cm<sup>-1</sup> representa una banda de ácido de la colofonia libre, mientras que el pico a 1600 cm<sup>-1</sup> representa una banda de sal del resinato de cobre. El recubrimiento 1 muestra un pico muy débil a 1600 cm<sup>-1</sup>, mientras que los espectros comparativos muestran picos mucho más fuertes, lo que indica una mayor presencia del resinato de metal.

- 25 Pasando a la figura 2, esta muestra los espectros de FTIR del recubrimiento 2, recubrimiento 2 (comparativo) y recubrimiento 2 (comparativo II). Como puede verse en la figura 2, el pico a 1720 cm<sup>-1</sup> representa una banda de éster del homopolímero Veova (rtm), el pico a 1695 cm<sup>-1</sup> representa una banda de ácido de la colofonia libre, mientras que el pico a 1600 cm<sup>-1</sup> representa una banda de sal del resinato de cobre. El recubrimiento 2 no muestra ningún pico en absoluto a 1600 cm<sup>-1</sup> (tal como se indica mediante una flecha) indicando una ausencia completa de formación de resinato de metal detectable en el recubrimiento 2.

- 35 Los recubrimientos se sometieron también a prueba para determinar tasas de pulimentación y tasas de incrustación. Los resultados se facilitan en la siguiente tabla.

	Estabilidad en lata a 40°C Viscosidad en dPa.s a 23°C [% de resinato de cobre mediante IR]		Tasa de pulimentación A lo largo de 18 meses A 9-13-18 nudos [µm/mes]	Tasa de incrustación Tras 12 meses estático en una balsa
	T= 0	T = 18 semanas		
Recubrimiento 1	19 [0,5]	23 [1,4]	12 ; 13; 16	80% de lodo Sin algas Sin incrustación dura
Recubrimiento (comparativo)	1 29 [0,8]	34 [2,1]	10; 11; 13	90% de lodo Sin algas Sin incrustación dura
Recubrimiento (comparativo II)	1 21 [4,5]	33 [8,1]	3; 4; 5	100% de lodo + 25% del área cubierta con algas
Recubrimiento 2	20 [0,0]	26 [0,5]	7; 8 ; 10	75% del área con lodo Sin algas Sin incrustación dura
Recubrimiento (comparativo)	2 21 [0,8]	28 [2,5]	5; 6; 8	90% de lodo Sin algas Sin incrustación dura
Recubrimiento (comparativo II)	2 21 [3,3]	33 [7,4]	2; 3; 4	Lodo + 33% del área cubierta con algas

Nota: El contenido máximo de resinato de cobre es de aproximadamente el 19%

### **Formulaciones de ejemplo 3 a 9**

- 5 Se prepararon formulaciones de ejemplo adicionales, cada una según el método de preparación 1 comentado anteriormente, y con los siguientes componentes.

#### Formulación de ejemplo 3

Xileno	11,54
Sylosiv A4	2,88
Foral AX-E	17,02
Neocryl B725	1,80
Polyace NSP-100	4,50
Disparlon 6650	0,88
Bayferrox 130 BM	7,21
Zineb Nautec	8,78
Óxido cuproso	45,39
Total	100

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

- 15 La formulación de ejemplo 3 es similar a la de la formulación de ejemplo 1, pero incluye un coaglutinante de acrilato de sililo.

#### Formulación de ejemplo 4

Xileno	10,72
Sylosiv A4	2,89

Foral AX-E	17,12
Disolución de homopolímero Veova 9	2,14
Polyace NSP-100	4,52
Disparlon 6650	0,89
Bayferrox 130 BM	7,24
Zineb Nautec	8,83
Óxido cuproso	45,64
Total	100,00

La formulación de ejemplo 4 es similar a la de la formulación de ejemplo 2, pero incluye un coaglutinante de sililo.

Formulación de ejemplo 5

5

Xileno	8,2
Sylosiv A4	1,2
Goma de colofonia	5,6
Plastificante §	2,0
Polyace NSP-100	21,0
Disparlon 6650	1,0
Bayferrox 130 BM	5,0
Sea-nine 211*	6,0
Óxido cuproso	50,00
Total	100,0

\* Como plastificante, ftalatos de dialquilo (disponibles comercialmente como Palatinols de BASF); alternativamente parafina clorada (por ejemplo, Cerechlords de Ineos Chlor)

\*\* Sea-nine 211 es una disolución de DCOIT en xileno, disponible comercialmente de Dow Chemicals

10 Formulación de ejemplo 6

Xileno	12,16
Sylosiv A4	2,88
Foral AX-E	16,56
Neocryl B725	1,80
Acrilato de cinc (50% de sólidos) §	4,33
Disparlon 6650	0,90
Bayferrox 130 BM	7,20
Zineb Nautec	8,78
Óxido cuproso	45,39
Total	100

§ El acrilato de cinc se preparó según el ejemplo A1 del documento EP 1006 156

La formulación de ejemplo 6 es similar al ejemplo 1, pero incluye un coaglutinante de acrilato de cinc.

15

Formulación de ejemplo 7

Xileno	11,08
Sylosiv A4	2,89
Foral AX-E	16,64
Disolución de homopolímero Veova 9	2,47

Acrilato de cinc (45% de sólidos) \$\$	4,35
Disparlon 6650	0,90
Bayferrox 130 BM	7,24
Zineb Nautec	8,82
Óxido cuproso	45,60
Total	100,00

\$\$ El acrilato de cinc se preparó según el ejemplo C1 de la patente US 5631308

La formulación de ejemplo 7 es similar a la formulación de ejemplo 2, excepto porque se usó coagulante de acrilato de cinc.

5

Formulación de ejemplo 8

Xileno	12,16
Sylosiv A4	2,88
Foral AX-E	16,56
Neocryl B725	1,80
Bremazit 3050 (50% en xileno)#	4,33
Disparlon 6650	0,90
Bayferrox 130 BM	7,20
Zineb Nautec	8,78
Óxido cuproso	45,39
Total	100

# Bremazit 3050 es un resinato de cinc sólido disponible comercialmente de Robert Kraemer GmbH.

10 La formulación de ejemplo 8 es similar a la formulación de ejemplo 1, excepto porque se añade resinato de cinc a la formulación.

Formulación de ejemplo 9

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

15 La formulación de ejemplo 9 es similar a la formulación de ejemplo 2, excepto porque se añade resinato de cinc a la formulación.

20 Debe indicarse que en las formulaciones de ejemplo 8 y 9, la cantidad de colofonia libre y resinato de cinc puede controlarse estrechamente añadiendo cantidades específicas de los dos componentes, en vez de añadiendo simplemente colofonia libre a óxido de cinc para dar la formulación y permitiendo que los dos componentes reaccionen *in situ*.

25

Formulaciones de ejemplo 10, 11 y 12

5 Las formulaciones de ejemplo 10, 11 y 12 se prepararon usando óxido de cinc como óxido de metal. No se usó otro óxido de metal, ni zineb y ni otro coaglutinante inerte en estas formulaciones con el fin de tener espectros de IR muy claros para la evidencia. Los ejemplos 10 y 11 se llevaron a cabo según el método 3 descrito anteriormente (es decir, sin la adición de ningún agente deshidratante), mientras que el ejemplo 12 se llevó a cabo según el método 1. Los detalles de estos ejemplos son tal como sigue:

Formulación de ejemplo 10

10

Xileno	25
Goma de colofonia natural	25
Agitar hasta que se disuelva	
Bentone SD2	1
Dispersar a alta velocidad	
Añadir y dispersar	
Óxido de cinc (indirecto)	50
Total	100,00

Bentone SD2 es un agente antisedimentante disponible comercialmente de Elementis  
El óxido de cinc está disponible comercialmente de Umicore en una calidad "directa" y una "indirecta".

15 Formulación de ejemplo 11

Xileno	24
Goma de colofonia natural	25
Agitar hasta que se disuelva	
Entonces añadir	
Bentone SD2	1
Dispersar a alta velocidad	
Añadir y dispersar	
Óxido de cinc (directo)	50
Total	100,00

Formulación de ejemplo 12

Xileno	24
Goma de colofonia natural	25
Agitar hasta que se disuelva	
Entonces añadir	
Sylosiv A4	5
Bentone SD2	1
Dispersar a alta velocidad	
Añadir y dispersar	
Óxido de cinc (directo)	45
Total	100,00

20 La Figura 3 muestra espectros infrarrojos solapados de la fracción de aglutinante clara obtenida mediante centrifugación del recubrimiento formados según los ejemplos 10, 11 y 12. Como puede verse en la figura 3, los espectros de IR para los ejemplos 10 y 11 muestran fuertes picos de resinato de metal a 1580 cm<sup>-1</sup>, pero ninguna banda de ácido de la colofonia libre a 1695 cm<sup>-1</sup>, mientras que el espectro para el ejemplo 12 muestra un fuerte pico



a 1695 para el ácido de colofonia, pero ningún pico de resinato de metal a 1580  $\text{cm}^{-1}$ . Esto muestra que en el ejemplo según la invención (ejemplo 12) se forma poco o nada de resinato de cinc y la colofonia permanece sin reaccionar.

5 Como puede verse a partir de los ejemplos anteriores, una composición de recubrimiento según la presente invención contiene poco o nada de formación de resinato de metal, lo que da como resultado una composición de recubrimiento que tiene tasas de pulimentación y tasas antiincrustantes mejoradas sorprendentemente.

10 Se presta atención a todos los artículos y documentos que se presentan simultáneamente con o antes de esta memoria descriptiva en relación con esta solicitud y que están disponibles para la inspección pública con esta memoria descriptiva, y los contenidos de todos de tales artículos y documentos se incorporan al presente documento mediante referencia.

15 Todas las características dadas a conocer en esta memoria descriptiva (incluyendo cualquier reivindicación, resumen y dibujo adjunto), y/o todas las etapas de cualquier método o proceso dado a conocer así, pueden combinarse en cualquier combinación, excepto combinaciones en las que al menos algunas de tales características y/o etapas sean mutuamente excluyentes.

20 Cada característica dada a conocer en esta memoria descriptiva (incluyendo cualquier reivindicación, resumen y dibujo adjunto) puede reemplazarse por características alternativas que sirvan para el mismo propósito, o uno equivalente o similar, a menos que se establezca expresamente lo contrario. Por tanto, a menos que se establezca expresamente lo contrario, cada característica dada a conocer es un ejemplo solo de una serie genérica de características equivalentes o similares.

25 La invención no se restringe a los detalles de la(s) realización/realizaciones anterior(es). La invención se refiere a cualquier característica novedosa, o cualquier combinación novedosa de las características dadas a conocer en esta memoria descriptiva (incluyendo cualquier reivindicación, resumen y dibujo adjunto), o a cualquier etapa novedosa, o cualquier combinación novedosa de las etapas de cualquier método o proceso dado a conocer así.

30

**REIVINDICACIONES**

1.- Una composición de recubrimiento que comprende:

- 5 i) un ácido carboxílico; que comprende uno o más de colofonia o un derivado hidrogenado de la misma;
- ii) al menos un compuesto de óxido de metal seleccionado de uno o más de 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>;
- 10 iii) un agente deshidratante seleccionándose el agente deshidratante de uno o más de Sylosiv, Sylosiv A4, yeso anhidro (CaSO<sub>4</sub>), adsorbentes de zeolita sintética; ortoésteres tales como ortoformiato de metilo y ortoacetato de metilo; ésteres ortobóricos; silicatos e isocianatos; y
- 15 iv) uno o más aglutinantes, comprendiendo el aglutinante un material oligomérico o polimérico;
- caracterizada porque, en la producción de la composición de recubrimiento, el agente deshidratante iii) se pone en contacto con cualquiera del componente i) o ii), antes de la adición del otro de componente i) o ii).

2.- Una composición de recubrimiento según la reivindicación 1, poniéndose el agente deshidratante en contacto y mezclándose con cualquiera del componente i) o ii), antes de la adición del otro de componente i) o ii).

3.- Una composición de recubrimiento según cualquier reivindicación anterior, estando el ácido carboxílico presente en la composición de recubrimiento en una cantidad de entre aproximadamente el 12 y el 25% en peso.

25 4.- Una composición de recubrimiento según cualquier reivindicación anterior, estando el al menos un compuesto de óxido de metal presente en la composición de recubrimiento en una cantidad de entre aproximadamente el 40 y el 60% en peso.

30 5.- Una composición de recubrimiento según cualquier reivindicación anterior, estando el agente deshidratante presente en la composición de recubrimiento en una cantidad de entre aproximadamente el 1 y el 5% en peso.

35 6.- Una composición de recubrimiento según cualquier reivindicación anterior, comprendiendo el aglutinante un material oligomérico o polimérico, estando formado el material oligomérico o polimérico por uno o más de los siguientes monómeros: (alc C<sub>0</sub>-C<sub>10</sub>)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; (alc C<sub>0</sub>-C<sub>10</sub>)acrilato de trialkilsililo.

7.- Una composición de recubrimiento según cualquier reivindicación anterior, estando el aglutinante presente en la composición de recubrimiento en una cantidad de entre el 1 y el 5% en peso.

40 8.- Una composición de recubrimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, comprendiendo el aglutinante una composición oligomérica o polimérica, formada por al menos el 50% en peso de unidades monoméricas de a éster vinílico de ácido versático.

45 9.- Una composición de recubrimiento según cualquier reivindicación anterior, conteniendo la composición de recubrimiento menos del 0,5% en peso de carboxilato de metal.

10.- Un buque marino o una estructura marina recubierta con una composición de recubrimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

50 11.- Un método de formación de una composición de recubrimiento, comprendiendo la composición de recubrimiento:

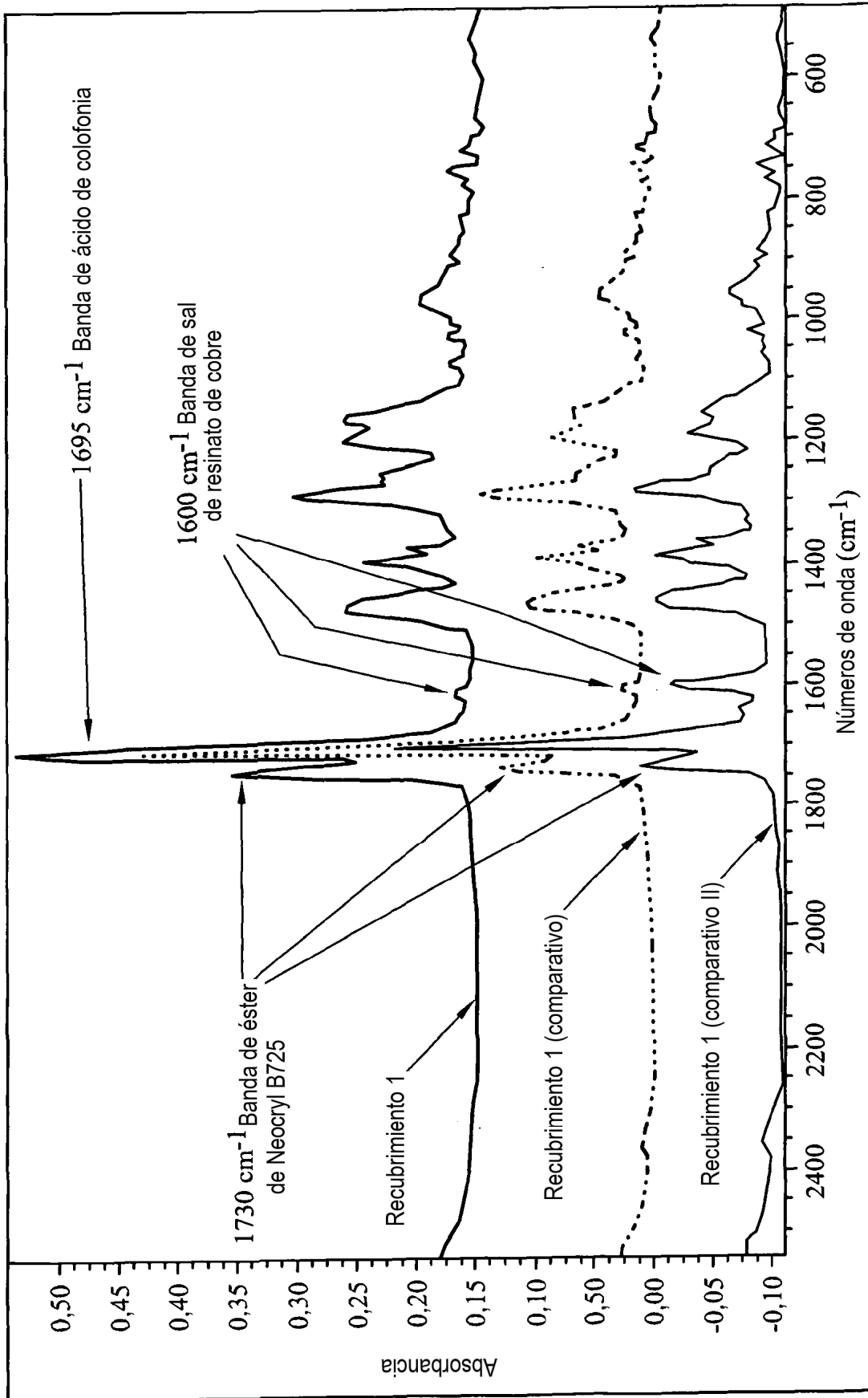
i) un ácido carboxílico; que comprende uno o más de colofonia o un derivado hidrogenado de la misma;

55 ii) al menos un compuesto de óxido de metal;

iii) un agente deshidratante; y

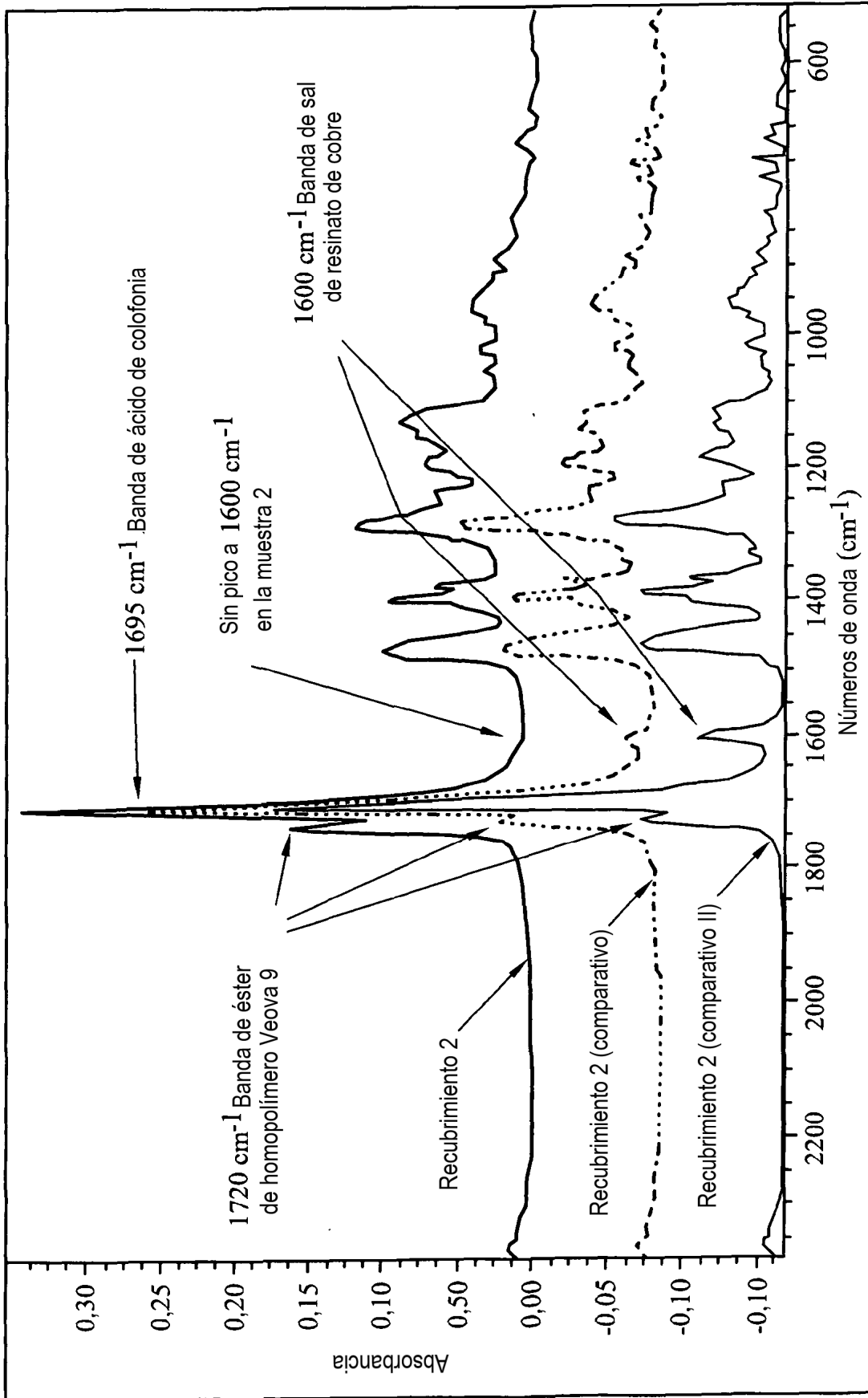
iv) uno o más aglutinantes;

60 comprendiendo el método poner en contacto el agente deshidratante iii) con cualquiera del componente i) o ii), antes de la adición del otro de componente i) o ii).



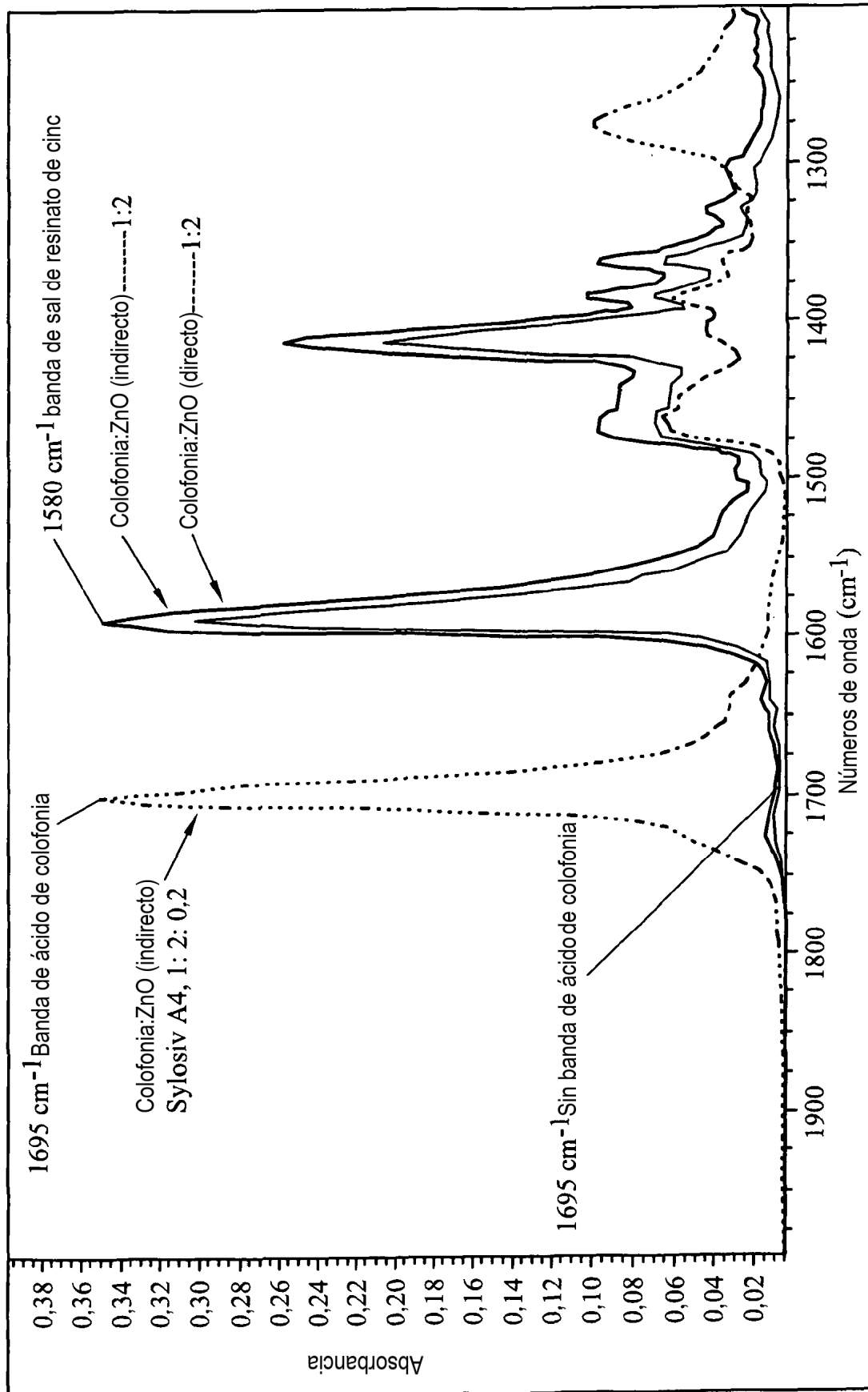
Espectros de IR de la parte de aglutinante de recubrimientos a base de Neocryl B725 y colofonia

**FIG. 1**



Espectros de IR de a parte de aglutinante de recubrimientos a base de homopolímero Veova 9 y colofonia

**FIG. 2**



Espectros de IR de mezclas de colofonia con óxido de cinc (directo o indirecto) sin A4 y óxido de cinc directo con Sylosiv A4

**FIG. 3**