

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 791 750**

51 Int. Cl.:

**C09D 143/04** (2006.01)

**C08F 230/08** (2006.01)

**C09D 5/16** (2006.01)

**C09K 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.04.2014 PCT/JP2014/060831**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.10.2014 WO14175140**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.04.2014 E 14788440 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2020 EP 2990450**

54 Título: **Composición de pintura antiincrustante, copolímero para composición de pintura antiincrustante y método para la fabricación de los mismos, y objeto pintado que tiene en su superficie una película de pintura antiincrustante formada usando dicha composición**

30 Prioridad:

**24.04.2013 JP 2013091623**

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

**05.11.2020**

73 Titular/es:

**NITTO KASEI CO., LTD. (100.0%)  
17-14, Nishiawaji 3-chome, Higashiyodogawa-ku  
Osaka-shi  
Osaka 533-0031, JP**

72 Inventor/es:

**WAKU, HIDENORI**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 791 750 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

5 Composición de pintura antiincrustante, copolímero para composición de pintura antiincrustante y método para la fabricación de los mismos, y objeto pintado que tiene en su superficie una película de pintura antiincrustante formada usando dicha composición

**Campo técnico**

10 La presente invención según las reivindicaciones 1 a 6 se refiere a una composición de recubrimiento antiincrustante, a un copolímero para la composición de recubrimiento antiincrustante y a un método para la producción de la composición y/o el copolímero, y a un objeto recubierto que tiene, en su superficie, una película de recubrimiento antiincrustante formada usando la composición.

**Técnica anterior**

15 Organismos incrustantes acuáticos tales como los percebes, gusanos tubícolas, mejillones comunes, *Bugula neritina*, ascidias, alga verde, lechuga de mar y limos se unen a barcos (especialmente partes inferiores de barcos), herramientas de pesca tales como redes de pesca y accesorios de redes de pesca, y estructuras sumergidas en el agua de mar tales como acueductos de centrales eléctricas, conduciendo a disfunción, alteración del aspecto y otros  
20 problemas de los barcos y así sucesivamente.

Dado que se ha prohibido un copolímero orgánico que contiene estaño convencional, se han desarrollado copolímeros que contienen grupos triorganosililo que tienen baja toxicidad y son respetuosos con el medio ambiente y se han usado para composiciones de recubrimiento antiincrustantes (documento de patente 1).

25 Estos copolímeros pueden producirse normalmente por polimerización usando un iniciador de polimerización de uso general tal como el hexanoato de t-butilperoxi-2-etilo o AIBN, etc. Los copolímeros que tienen un peso molecular promedio en peso (Mw) de 10.000 a 100.000 se han usado con frecuencia.

30 El copolímero de éster de triorganosililo producido por polimerización usando el iniciador de polimerización de uso general anterior puede usarse para una composición de recubrimiento antiincrustante. En este caso, una película de recubrimiento antiincrustante formada usando la composición de recubrimiento antiincrustante se disuelve en el agua de mar a una velocidad constante durante la fase inicial. Sin embargo, la velocidad de disolución de la película de recubrimiento aumenta gradualmente. Después de que haya pasado un largo período, la velocidad de disolución de la película de recubrimiento se vuelve demasiado grande. Desafortunadamente, por tanto, es difícil diseñar un material de recubrimiento. Debido a lo anterior, se da a conocer un material de recubrimiento antiincrustante que ejerce la propiedad de disolución estable a largo plazo de la película de recubrimiento usando colofonia, un derivado de colofonia, o una sal metálica de los mismos además del copolímero que contiene éster de triorganosililo (documento de patente 2).

40 Aunque el material de recubrimiento antiincrustante puede ejercer la propiedad de disolución estable a largo plazo de la película de recubrimiento, se producen defectos de la película de recubrimiento tales como una grieta en la película de recubrimiento después de un remojo a largo plazo en agua de mar. Este problema es evidente cuando se usa, en particular, el copolímero de bajo peso molecular.

45 Hasta ahora, una disolución que contiene el copolímero usado para la composición de recubrimiento antiincrustante se ha producido generalmente usando un aparato de reacción discontinuo equipado con un tanque de reacción de acero inoxidable, una camisa exterior, una bobina interna, un condensador, un mezclador, etc. En este aparato de reacción discontinuo, la temperatura se controla por un refrigerante que fluye a través de la camisa exterior y la bobina interna. Cuando la producción del copolímero se repite de manera continua, un material de gel derivado del copolímero insoluble en un disolvente se une y se acumula en el interior del tanque de reacción. Debido a este problema, cuando se produce el copolímero, se necesita un esfuerzo y tiempo adicionales para lavar el interior del tanque de reacción. Por consiguiente, existe un gran problema en el aspecto de la productividad. Además, ha sido difícil controlar la generación de calor durante la polimerización porque el material de gel unido a la bobina interna provoca una  
55 disminución en la capacidad de enfriamiento.

60 Como método para eliminar por lavado el material de gel derivado del copolímero unido, se da a conocer un método para lavar un aparato de reacción discontinuo usando una disolución alcalina altamente concentrada (del 15 al 30% en peso), a alta presión (documento de patente 3). Sin embargo, debido a que el álcali altamente concentrado se pone en contacto con un tanque de reacción de acero inoxidable en condiciones de alta temperatura y alta presión, el tanque de reacción se corroe y los átomos metálicos se mezclan en una disolución de copolímero, y por tanto la disolución de copolímero se colorea. Además, existe el problema de que debido a que el tanque de reacción se somete a lavado sucesivo, el tanque de reacción se daña y se acorta su vida útil.

65 Además, como método para eliminar por lavado un material de gel derivado de un copolímero acrílico termoplástico, se da a conocer un método para lavar un tanque de reacción de acero inoxidable usando una disolución de lavado

acuosa que contiene un hidróxido de metal alcalino (desde el 1 hasta menos del 15% en peso) y al menos un alcohol monohidroxilado (desde el 3 hasta el 50% o menos en peso; el número de carbonos es 2 o 3) (documento de patente 4). Este método, sin embargo, se realiza en condiciones suaves tales como presión normal y todavía ha de proporcionar una solución completa a los problemas. Además, todavía se necesita una etapa de trabajo de eliminar por lavado el material de gel. Por consiguiente, este método no conduce a un aumento en la productividad del copolímero.

Además, en cuanto a un método de supresión de la generación de un material de gel en sí mismo, se da a conocer un aparato de reacción discontinuo que tiene un refrigerador de circulación externa (documento de patente 5). Aunque el material de gel no se genera en, por ejemplo, una bobina interna en un tanque de reacción, el material de gel se genera en el refrigerador de circulación externa. Por consiguiente, todavía se necesita trabajo de lavado. Este método tampoco conduce a un aumento en la productividad del copolímero.

Tal como se describió anteriormente, de manera desafortunada, el copolímero producido por polimerización usando un iniciador de polimerización usado comúnmente tal como hexanoato de t-butilperoxi-2-etilo o AIBN da malas propiedades de la película de recubrimiento tales como defectos de película de recubrimiento (por ejemplo, grietas) en agua de mar después de una período dado de remojo en agua de mar. Además, debido a las malas propiedades de la película de recubrimiento, la propiedad de disolución estable a largo plazo y el rendimiento antiincrustante de la película de recubrimiento no pueden mantenerse. Además, existe otro problema de fabricación, tal como la baja productividad provocada por la generación del material de gel.

El documento de patente 6 da a conocer una composición de recubrimiento antiincrustante que comprende partículas de polímero que contienen metal formadas por polimerización de un monómero etilénicamente insaturado que contiene metal divalente o superior, un monómero etilénicamente insaturado que contiene grupo carboxilo y otro monómero etilénicamente insaturado en presencia de un iniciador de polimerización que puede incluir hexanoato de 1,1,3,3-tetrametil-butilperoxi-2-etilo.

El documento de patente 7 enseña a usar en la polimerización un iniciador tal como 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN). El documento de patente 8 usa AIBN o hexanoato de t-butil-peroxi-2-etilo como iniciador. El documento de patente 9 usa compuestos azoicos tales como AIBN o compuestos de peróxido tales como peroxioctoato de t-butilo. El documento de patente 10 usa compuestos azoicos tales como AIBN o compuestos de peróxido tales como hexanoato de t-butil-peroxi-2-etilo.

## Lista de citas

### Bibliografía de patentes

Documento de patente 1: JP-A-Hei 7-102193

Documento de patente 2: JP-A-Hei 10-30071

Documento de patente 3: JP-A-2001-96248

Documento de patente 4: JP-A-2012-5952

Documento de patente 5: JP-B-3941027

Documento de patente 6: EP 2 644 667 A1

Documento de patente 7: US 2011/0172325 A1

Documento de patente 8: WO 2012/026237 A1

Documento de patente 9: WO 2009/001619 A1

Documento de patente 10: WO 2011/0166253 A1

## Sumario de la invención

### Problema técnico

El propósito de la presente invención es proporcionar un copolímero que permita una composición de recubrimiento antiincrustante usada para la formación de una película de recubrimiento antiincrustante respetuosa con el medio ambiente. La composición de recubrimiento antiincrustante da a la película de recubrimiento una resistencia al agua aumentada y puede mantener la propiedad de disolución estable y el rendimiento antiincrustante de la película de recubrimiento sin provocar defectos de película de recubrimiento tales como una grieta durante el uso a largo plazo

en agua de mar. Además, otro propósito de la presente invención es proporcionar un método eficaz para la producción del copolímero.

### Solución al problema

Un aspecto de la presente invención proporciona un copolímero para una composición de recubrimiento antiincrustante, que comprende un copolímero (A) que tiene, en una cadena lateral, un grupo representado por la fórmula química (1) y que tiene, en su extremo, al menos uno de un grupo representado por la fórmula química (2) y un grupo representado por fórmula química (3). Las fórmulas químicas (1) a (3) se describen más adelante.

El presente inventor ha abordado los problemas de desarrollar una composición de recubrimiento antiincrustante que pueda mantener la propiedad de disolución estable y el rendimiento antiincrustante de una película de recubrimiento sin provocar defectos de película de recubrimiento tales como una grieta durante el uso a largo plazo en agua de mar. El presente inventor examinó diversas cuestiones y descubrió que el uso del copolímero anterior permitía una resistencia al agua significativamente mejor de la película de recubrimiento transparente. Además, con respecto a la composición de recubrimiento antiincrustante que usa el copolímero, no sólo aumentó la resistencia inicial (una fase antes del remojo en agua de mar) de la película de recubrimiento, sino que tampoco se produjeron defectos de película de recubrimiento (por ejemplo, una grieta) en la película de recubrimiento antiincrustante después de su inmersión en agua de mar durante un período dado. Se obtuvieron estos sorprendentes resultados.

Más sorprendentemente, no se generó ningún material de gel en, por ejemplo, un tanque de reacción durante la fabricación del copolímero anterior (A). Esto hace posible producir eficazmente el copolímero (A) sin una etapa de lavado.

### Efectos ventajosos de la invención

La presente invención proporciona un copolímero que permite una composición de recubrimiento antiincrustante usada para la formación de una película de recubrimiento antiincrustante respetuosa con el medio ambiente. La composición de recubrimiento antiincrustante da a la película de recubrimiento una resistencia al agua aumentada y puede mantener la propiedad de disolución estable y el rendimiento antiincrustante de la película de recubrimiento sin provocar defectos de película de recubrimiento tales como una grieta durante el uso a largo plazo en agua de mar. Además, no se generó material de gel en, por ejemplo, un tanque de reacción. Colectivamente, se proporciona un método eficaz para la producción del copolímero.

### Breve descripción de los dibujos

[Figura 1] Las figuras 1(a) y (b) muestran cada una un espectro de RMN obtenido con respecto a un copolímero del ejemplo de producción 1. La figura 1(a) muestra un espectro con respecto al  $^{13}\text{C}$ -DEPT135. La figura 1(b) muestra un espectro con respecto al "pulso de  $^{13}\text{C}$ -individual con desacoplamiento de  $^1\text{H}$ ".

[Figura 2] La figura 2 es una vista ampliada de la región del espectro entre 43 y 49 nm en las figuras 1(a) a (b).

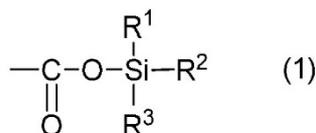
### Descripción de realizaciones

A continuación en el presente documento, se explicará en detalle la presente invención.

<Copolímero (A)>

Un copolímero (A) según la presente invención tiene, en una cadena lateral, un grupo representado por la fórmula química (1) y que tiene, en su extremo, al menos uno de un grupo representado por la fórmula química (2) y un grupo representado por la fórmula química (3). El copolímero (A) preferiblemente tiene, en su extremo, tanto el grupo representado por la fórmula química (2) como el grupo representado por la fórmula química (3), pero puede tener, en su extremo, cualquiera de los mismos.

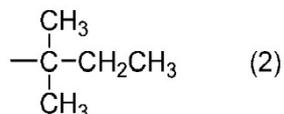
Fórmula química (1):



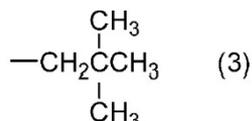
donde

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  son iguales o diferentes entre sí y cada  $\text{R}^n$  representa un grupo alquilo  $\text{C}_{3-6}$  ramificado en una posición  $\alpha$  o un grupo fenilo.

Fórmula química (2):



Fórmula química (3):



5 Los ejemplos del grupo alquilo C<sub>3-6</sub> ramificado en la posición α incluyen un grupo isopropilo, grupo s-butilo, grupo t-butilo, grupo 1-etilpropilpropilo, grupo 1-metilbutilo, grupo 1-metilpentilo, grupo 1,1-dimetilpropilo, grupo 1,1-dimetilbutilo y grupo texilo.

10 En particular, la invención permite la formación de una película de recubrimiento antiincrustante que es poco probable que provoque defectos de película de recubrimiento y es excelente en resistencia al agua mediante la selección de grupos específicos para R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>. Desde este punto de vista, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son iguales o diferentes entre sí, y son cada uno preferiblemente un grupo isopropilo, grupo s-butilo, grupo t-butilo o grupo fenilo y más preferiblemente un grupo isopropilo.

15 <<Síntesis de copolímero (A)>>

20 El copolímero (A), por ejemplo, puede producirse mediante polimerización de una mezcla del monómero (a) y monómero (b) descritos anteriormente usando un iniciador de polimerización de hexanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilperoxi-2-etilo o butilperoxineodecanoato de 1,1,3,3-tetrametilo. El peso molecular del copolímero A puede ajustarse seleccionando adecuadamente la cantidad del iniciador de polimerización usado. Si fuera necesario, puede usarse un agente de transferencia de cadena, etc.

25 <<Monómero (a)>>

El monómero (a) es un monómero etilénicamente insaturado (a) que tiene un grupo representado por la fórmula química anterior (1).

30 Los ejemplos del monómero (a) incluyen (met)acrilato de triisopropilsililo, (met)acrilato de tri-s-butilsililo, (met)acrilato de trifenilsililo, (met)acrilato de diisopropil-s-butilsililo, (met)acrilato de diisopropil-t-butilsililo, (met)acrilato de diisopropil-t-exilsililo, (met)acrilato de diisopropil-fenilsililo, (met)acrilato de isopropil-di-s-butilsililo, (met)acrilato de isopropil-difenilsililo, (met)acrilato de difenil-t-exilsililo, (met)acrilato de t-butildifenilsililo, maleato de bis(triisopropilsililo), maleato de metil-triisopropilsililo, maleato de etil-triisopropilsililo, maleato de n-butil-triisopropilsililo, maleato de isobutil-triisopropilsililo, maleato de t-butil-triisopropilsililo, maleato de n-pentil-triisopropilsililo, maleato de isopentil-triisopropilsililo, maleato de 2-etilhexil-triisopropilsililo, maleato de ciclohexil-triisopropilsililo, fumarato de bis(triisopropilsililo), fumarato de metil-triisopropilsililo, fumarato de etiltriisopropilsililo, fumarato de n-butil-triisopropilsililo, fumarato de isobutil-triisopropilsililo, fumarato de n-pentil-triisopropilsililo, fumarato de isopentil-triisopropilsililo, fumarato de 2-etilhexil-triisopropilsililo y fumarato de ciclohexil-triisopropilsililo.

40 Desde el punto de vista de que, en particular, es poco probable que se produzcan defectos de película de recubrimiento y puede producirse una película de recubrimiento antiincrustante que tiene una excelente resistencia al agua, se prefieren (met)acrilato de triisopropilsililo, (met)acrilato de tri-s-butilsililo, (met)acrilato de t-butildifenilsililo y maleato de isopentil-triisopropilsililo. Se prefieren más (met)acrilato de triisopropilsililo y maleato de isopentil-triisopropilsililo. Estos monómeros etilénicamente insaturados (a) se usan individualmente o en combinación.

45 <<Monómero (b)>>

50 El monómero (b) es un monómero etilénicamente insaturado copolimerizable con el monómero (a). Los ejemplos del monómero (b) incluyen: ésteres (met)acrílicos tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de i-butilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de 2-metoxietilo, acrilato de 2-metoxipropilo, acrilato de 4-metoxibutilo, (met)acrilato de 2-etoxietilo, (met)acrilato de etilenglicolmonometilo, (met)acrilato de propilenglicolmonometilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de fenilo y similares; compuestos de vinilo tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, (met)acrilonitrilo, acetato de vinilo, butil vinil éter, lauril vinil éter, n-vinilpirrolidona y similares; compuestos aromáticos

tales como estireno, viniltolueno,  $\alpha$ -metilestireno y similares; y compuestos maleicos tales como maleato de dimetilo, maleato de dietilo y similares. Entre los mismos, en particular, se prefieren ésteres (met)acrílicos, y se prefieren más (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de i-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de 2-metoxietilo. Pueden usarse ejemplos del monómero (b) individualmente o en combinación como componente de monómero del copolímero (A).

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

Normalmente, el copolímero producido usando otro iniciador de la polimerización tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de preferiblemente desde 10.000 hasta 100.000. El copolímero (A) producido usando hexanoato de 1,1,3,3-tetrametil-butilperoxi-2-etilo o butilperoxineodecanoato de 1,1,3,3-tetrametilo como iniciador de la polimerización tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) que puede ser inferior, preferiblemente desde 3.000 hasta 100.000 y más preferiblemente desde 3.000 hasta 70.000. Cuando el Mw es de desde 3.000 hasta 100.000, las películas recubrimiento no son frágiles y tienen una velocidad de disolución adecuada, de modo que puede ejercerse eficazmente un efecto antiincrustante deseado. Cuando el copolímero tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de desde 3.000 hasta 12.000, la viscosidad de la composición de recubrimiento antiincrustante puede reducirse adecuadamente de manera que la cantidad de un disolvente usado puede reducirse eficazmente en el momento de usar la composición como material de recubrimiento. Un ejemplo del método para medir el Mw es la cromatografía de permeación en gel (GPC).

El copolímero A puede ser uno cualquiera de un copolímero aleatorio, copolímero alternante, copolímero periódico y copolímero de bloque entre el monómero (a) y el monómero (b). El copolímero A, por ejemplo, puede producirse mediante polimerización del monómero (a) y el monómero (b) en presencia de un iniciador de la polimerización de hexanoato de 1,1,3,3-tetrametil-butilperoxi-2-etilo o butilperoxineodecanoato de 1,1,3,3-tetrametilo. Cuando se usa un iniciador de la polimerización de este tipo, el extremo de una cadena de polímero generada tiene un grupo representado por la fórmula química (2) y/o la fórmula química (3).

Los ejemplos de métodos de polimerización incluyen polimerización en disolución, polimerización en masa, polimerización en emulsión y polimerización en suspensión. Entre los mismos, la polimerización en disolución es preferible porque permite que el copolímero A se prepare fácilmente y de manera precisa.

En la reacción de polimerización, puede añadirse un disolvente orgánico, si fuera necesario. Los ejemplos del disolvente orgánico incluyen: disolventes a base de hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, xileno, tolueno); disolventes a base de hidrocarburos alifáticos (por ejemplo, hexano, heptano); disolventes a base de éster (por ejemplo, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de isobutilo, acetato de metoxipropilo); disolventes a base de alcohol (por ejemplo, alcohol isopropílico, alcohol butílico); disolventes a base de éter (por ejemplo, dioxano, dietil éter, dibutil éter); y disolventes a base de cetona (por ejemplo, metiletilcetona, metilisobutilcetona). Entre estos, son preferibles disolventes a base de hidrocarburos aromáticos, y el xileno es particularmente preferible. Estos disolventes pueden usarse individualmente o en combinación.

La temperatura de reacción en la reacción de polimerización es normalmente de desde 70 hasta 140°C y preferiblemente desde 80 hasta 120°C. El tiempo de reacción necesario para la reacción de polimerización puede seleccionarse adecuadamente dependiendo de la temperatura de reacción, etc., y es normalmente de desde aproximadamente 4 hasta 8 horas. La reacción de polimerización se realiza preferiblemente bajo una atmósfera de gas inerte (por ejemplo, gas nitrógeno, gas argón).

La cantidad del copolímero (A) en la composición de la presente invención no está particularmente limitada, y es normalmente de desde el 2 hasta el 50% en masa y preferiblemente desde el 4 hasta el 25% en masa con respecto al contenido sólido de la composición de la presente invención. Cuando la cantidad del copolímero (A) es de desde el 4 hasta el 25% en masa, puede lograrse la velocidad de disolución adecuada y las propiedades de la película de recubrimiento en agua de mar. Además, la renovación de superficie estable a largo plazo puede permanecer constante y puede ejercerse eficazmente un efecto antiincrustante deseado. Además, la película de recubrimiento puede ejercer un excelente rendimiento de recubrimiento de nuevo.

La composición de recubrimiento antiincrustante de la presente invención puede contener además, si es necesario, un elemento antiincrustante, un modificador de la liberación, un plastificante y/u otra resina, etc., además del copolímero (A). La adición puede mejorar el efecto antiincrustante.

<Elemento antiincrustante>

No hay limitación para los elementos antiincrustantes siempre que tengan un efecto letal o repelente contra organismos acuáticos incrustantes. Los ejemplos pueden incluir antiincrustantes inorgánicos y orgánicos.

Los ejemplos de los elementos antiincrustantes inorgánicos incluyen óxido cuproso, tiocianato de cobre (nombre general: rodanuro de cobre), cuproníquel y polvo de cobre. Entre los mismos, se prefieren particularmente óxido cuproso y rodanuro de cobre.

5 Los ejemplos de los elementos antiincrustantes orgánicos incluyen: compuestos orgánicos de cobre tales como 2-mercaptopiridina-N-óxido de cobre (nombre general: piritona de cobre) y similares; compuestos orgánicos de zinc como 2-mercaptopiridina-N-óxido de zinc (nombre general: piritona de zinc), etilen-bis(ditiocarbamato) de zinc (nombre general: zineb), bis(dimetilditiocarbamato) de zinc (nombre general: ziram),  
 10 bis(dimetilditiocarbamato)etilenbis(ditiocarbamato) de dicinc (nombre general: policarbamato) y similares; compuestos orgánicos de boro tales como piridina-trifenilborano, 4-isopropilpiridil-difenilmetilborano, 4-fenilpiridil-difenilborano, trifenilboro-n-octadecilamina, trifenil[3-(2-etilhexiloxi)propilamina]boro y similares; compuestos de maleimida, tales como 2,4,6-tricloromaleimida, N-(2,6-dietilfenil)-2,3-dicloromaleimida y similares; y 4,5-dicloro-2-n-octil-3-isotiazolona (nombre general: Sea-Nine 211), 3,4-diclorofenil-N-N-dimetilurea (nombre general: diuron), 2-metiltio-4-t-butilamino-6-  
 15 ciclopropilamino-s-triazina (nombre general: Irgarol 1051), 2,4,5,6-tetracloroisofaltonitrilo (nombre general: clorotalonil), N-diclorofluorometiltio-N',N'-dimetil-N-p-tolilsulfamida (nombre general: tolilfluánida), N-diclorometiltio-N',N'-dimetil-N-fenilsulfamida (nombre general: diclofluánida), 2-(4-tiazolil)bencimidazol (nombre general: tiabendazol), 3-(benzo[b]tien-2-il)-5,6-dihidro-1,4,2-oxatiazin-4-óxido (nombre general: betoxazina), 2-(p-clorofenil)-3-ciano-4-bromo-5-trifluorometilpirrol (nombre general: ECONEA 028), etc. Entre los mismos, se prefieren particularmente piritona de zinc, piritona de cobre, piridin-trifenilborano, 4-isopropilpiridil-difenilmetilborano, betoxazina, zineb, Sea-Nine 211 e Irgarol 1051. Se prefieren más piritona de cobre, piritona de zinc, piridin-trifenilborano y betoxazina.

25 Como elemento antiincrustante, se prefieren óxido cuproso, rodanuro de cobre, piritona de zinc, piritona de cobre, piridin-trifenilborano, 4-isopropilpiridil-difenilmetilborano, betoxazina, zineb, Sea-Nine 211, Irgarol 1051, tolilfluánida y diclofluánida. Se prefieren más óxido cuproso, piritona de cobre, piritona de zinc, piridin-trifenilborano y Sea-Nine 211.

30 Estos elementos antiincrustantes pueden usarse individualmente o en combinación.

La cantidad del elemento antiincrustante en la composición de la presente invención no está particularmente limitada, y es normalmente de desde el 0,1 hasta el 75% en masa, y preferiblemente desde el 1 hasta el 60% en masa con respecto al contenido sólido de la composición de la presente invención. Cuando la cantidad del elemento antiincrustante es menor del 0,1% en masa, puede no obtenerse un efecto antiincrustante suficiente. Cuando la cantidad del elemento antiincrustante está por encima del 75% en masa, la película de recubrimiento obtenida es frágil, y la adherencia de la película de recubrimiento al objeto recubierto es débil, y por tanto la película de recubrimiento no presenta suficientemente la función como película de recubrimiento antiincrustante.

<Modificador de la liberación>

40 Los ejemplos del modificador de la liberación incluyen colofonia, un derivado de colofonia y una sal metálica de los mismos, ácido monocarboxílico y una sal del mismo, y una resina de hidrocarburo alicíclico.

45 Los ejemplos de la colofonia incluyen colofonia de aceite de sebo, colofonia de goma y colofonia de madera. Los ejemplos del derivado de colofonia incluyen colofonia hidrogenada, colofonia desproporcionada, colofonia maleinizada, colofonia formilada y colofonia polimerizada. Puede usarse un producto de reacción de un compuesto metálico con colofonia como sal metálica de la colofonia o sal metálica del derivado de colofonia. Los ejemplos de la sal metálica de colofonia incluyen una sal de zinc (o cobre) de colofonia de goma, una sal de zinc (o cobre) de colofonia de madera y una sal de zinc (o cobre) de colofonia de aceite de sebo. Los ejemplos de la sal metálica del derivado de colofonia incluyen una sal de zinc (o cobre) de colofonia hidrogenada, una sal de zinc (o cobre) de colofonia desproporcionada, una sal de zinc (o cobre) de colofonia maleinizada, una sal de zinc (o cobre) de colofonia formilada y una sal de zinc (o cobre) de colofonia polimerizada.

50 Los ejemplos del ácido monocarboxílico incluyen ácido graso C<sub>5-30</sub>, ácido graso sintético y ácido nafténico. Los ejemplos de una sal del ácido monocarboxílico incluyen sales de cobre, sales de zinc, sales de magnesio y sales de calcio.

Los ejemplos de la resina de hidrocarburo alicíclico comercialmente disponibles incluyen Quintone 1500, 1525L y 1700 (nombre de producto; fabricado por ZEON CORPORATION).

60 En vista de proporcionar a la composición de la presente invención una propiedad de elución adecuadamente facilitada, la composición contiene preferiblemente al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en colofonia, un derivado de colofonia y una sal metálica de los mismos como modificador de la liberación. En vista de mejorar la resistencia a las grietas y la resistencia al agua, la composición contiene más preferiblemente una sal de cobre o zinc de colofonia o una sal de cobre o zinc de un derivado de colofonia.

La cantidad del modificador de la liberación en la composición de la presente invención es normalmente de 1 a 400 partes en masa y preferiblemente de 5 a 350 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del copolímero (A). Cuando el modificador de la liberación es menor de 1 parte en masa, no puede esperarse el efecto de impedir la unión de organismos incrustantes acuáticos, en particular, durante el apareamiento.

5 <Plastificante>

10 Al añadir el plastificante a la composición de recubrimiento antiincrustante de la presente invención, es posible mejorar la plasticidad de la composición y, como resultado, es posible formar adecuadamente una fuerte película de recubrimiento.

15 Los ejemplos del plastificante incluyen: ésteres de fosfato tales como fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, fosfato de trifenilo y similares; ésteres de ftalato, tales como ftalato de dibutilo, ftalato de dioctilo y similares; ésteres de adipato, tales como adipato de dibutilo, adipato de dioctilo y similares; ésteres de sebacato, tales como sebacato de dibutilo, sebacato de dioctilo y similares; aceites y grasas epoxidizados, tales como aceite de soja epoxidizado, aceite de linaza epoxidizado y similares; polímeros de alquil vinil éter, tales como polímero de metil vinil éter, un polímero de etil vinil éter y similares; polialquilenglicoles, tales como polietilenglicol, polipropilenglicol y similares; y t-nonilpentasulfuro, vaselina, polibuteno, trimelitato de tris(2-etilhexilo), aceite de silicona, parafina líquida y parafina clorada. Estos plastificantes pueden usarse individualmente o en combinación.

20 La cantidad del plastificante en la composición de la presente invención es normalmente de desde 0,1 hasta 100 partes en masa y preferiblemente desde 0,5 hasta 90 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del copolímero (A).

25 <Otra resina>

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

30 Los ejemplos de otra resina incluyen una resina (met)acrílica, una resina alquídica, una resina de poliéster, una resina de caucho clorada y una resina de vinilo.

35 Puede añadirse otra resina a la composición de la presente invención en tal medida que no se alteren la velocidad de disolución adecuada y las propiedades de la película de recubrimiento en el agua de mar. Su cantidad es de desde 1 hasta 300 partes en masa y preferiblemente desde 10 hasta 250 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del copolímero (A).

40 <Otros aditivos>

Además, la composición de recubrimiento antiincrustante de la presente invención puede incluir, si fuera necesario, un pigmento, un colorante, un agente antiespumante, un agente anticorrimiento, un dispersante, un agente antisedimentación, un agente deshidratante y/o un disolvente orgánico en tal medida que la velocidad de disolución adecuada y las propiedades de la película de recubrimiento en el agua de mar no se vean alteradas.

45 Los ejemplos del pigmento incluyen óxido de zinc, óxido de hierro rojo, talco, óxido de titanio, sílice, carbonato de calcio, sulfato de bario, óxido de calcio y óxido de magnesio. Pueden usarse individualmente o en combinación.

Los ejemplos del colorante incluyen diversas clases de colorantes orgánicos solubles en un disolvente orgánico.

50 Los ejemplos del agente antiespumante incluyen un agente antiespumante a base de resina de silicona y un agente antiespumante a base de resina acrílica.

Los ejemplos del agente anticorrimiento, el dispersante o el agente antisedimentación incluyen cera de amida de ácidos grasos y polietileno oxidado.

55 Los ejemplos del agente deshidratante incluyen un adsorbente sintético a base de zeolita, ortoésteres, silicatos tales como tetraetoxisilano e isocianatos. Pueden usarse individualmente o en combinación.

60 Los ejemplos del disolvente orgánico incluyen disolventes tales como un disolvente alifático, un disolvente aromático, un disolvente a base de cetona, un disolvente a base de éster y un disolvente a base de éter que se usan habitualmente en el material de recubrimiento antiincrustante. Pueden usarse individualmente o en combinación.

65 <Método para la producción de la composición de recubrimiento antiincrustante>

La composición de recubrimiento antiincrustante de la invención puede fabricarse, por ejemplo, mezclando y dispersando una disolución mixta que contiene el copolímero (A) y, por ejemplo, un elemento antiincrustante, un

modificador de las liberación, un plastificante y/u otra resina mediante el uso de un dispersador.

La disolución mixta se obtiene preferiblemente disolviendo o dispersando diversos materiales (por ejemplo, el copolímero (A) y un elemento antiincrustante, un modificador de la liberación, un plastificante y/u otra resina) en un disolvente. Como disolvente, pueden usarse los idénticos o similares al disolvente orgánico anterior.

Como dispersador, por ejemplo, uno que puede usarse como micropulverizador puede usarse adecuadamente. Por ejemplo, puede usarse un mezclador homogeneizador, molino de arena, molino de perlas o similares comercialmente disponibles. Además, la disolución mixta puede mezclarse y dispersarse mediante el uso de un recipiente equipado con agitador que contiene perlas de vidrio para mezclar y dispersar.

<Tratamiento antiincrustante, película de recubrimiento antiincrustante y objeto recubierto>

El tratamiento antiincrustante de la invención se caracteriza porque se forma una película de recubrimiento antiincrustante usando la composición de recubrimiento antiincrustante explicada anteriormente en la superficie de un objeto que se somete a recubrimiento. El tratamiento antiincrustante de la presente invención puede impedir la adhesión de organismos incrustantes acuáticos mediante la disolución gradual de la superficie de la película de recubrimiento antiincrustante de manera que la superficie de la película de recubrimiento se renueva continuamente. Después de la disolución de la película de recubrimiento, el efecto antiincrustante puede presentarse de manera continua recubriendo de nuevo la composición.

Los ejemplos de objetos en los que puede formarse una película de recubrimiento incluyen barcos (en particular, partes inferiores de barcos), herramientas de pesca y estructuras sumergidas en agua de mar. Los ejemplos de las herramientas de pesca incluyen redes de pesca para su uso en acuicultura o en redes fijas, y accesorios de red de pesca tales como cuerdas y flotadores unidos a redes de pesca. Los ejemplos de las estructuras sumergidas en agua de mar incluyen acueductos de centrales eléctricas, puentes e instalaciones portuarias.

La película de recubrimiento antiincrustante puede formarse aplicando la composición de recubrimiento antiincrustante sobre la superficie (total o parcialmente) de un objeto sobre el que va a formarse la película de recubrimiento.

Los ejemplos del método de recubrimiento incluyen recubrimiento con cepillo, recubrimiento por pulverización, inmersión, recubrimiento por flujo y recubrimiento por centrifugación. Estos métodos de recubrimiento pueden emplearse individualmente o en combinación.

La composición de recubrimiento se seca después de la aplicación. La temperatura de secado puede ser temperatura ambiente. El tiempo de secado puede seleccionarse adecuadamente dependiendo del grosor de la película de recubrimiento, etc.

La película de recubrimiento antiincrustante producida usando la composición de recubrimiento antiincrustante anterior según una realización de la presente invención puede presentar la velocidad de disolución y las propiedades de la película de recubrimiento adecuadas en agua de mar. Además, la renovación de superficie estable a largo plazo puede permanecer constante y puede ejercerse eficazmente un efecto antiincrustante deseado. Además, la película de recubrimiento puede ejercer ventajosamente un excelente rendimiento de recubrimiento de nuevo.

El grosor de la película de recubrimiento antiincrustante puede seleccionarse adecuadamente dependiendo de los tipos de objeto sobre el que va a formarse la película de recubrimiento, la velocidad de navegación de un barco, la temperatura del agua de mar, etc. Por ejemplo, cuando el objeto sobre el que se forma una película de recubrimiento es una parte inferior de barco, el grosor de la película de recubrimiento antiincrustante es normalmente de desde 50 hasta 500  $\mu\text{m}$ , y preferiblemente desde 100 hasta 400  $\mu\text{m}$ .

La película de recubrimiento antiincrustante de la presente invención tiene una dureza adecuada. Específicamente, la película de recubrimiento antiincrustante de la presente invención tiene una dureza suficiente para no provocar defectos de película de recubrimiento tales como flujo en frío.

El objeto recubierto de la presente invención tiene en su superficie la película de recubrimiento antiincrustante. El objeto recubierto de la presente invención puede tener la película de recubrimiento antiincrustante en toda la superficie del mismo o en la superficie parcial del mismo.

El objeto recubierto del presente invención está dotado de una película de recubrimiento que tiene renovación de superficie estable a largo plazo y excelente rendimiento de recubrimiento de nuevo debido a la velocidad de disolución adecuada y que se mejoran las propiedades de película de recubrimiento en el agua de mar. Por consiguiente, el objeto recubierto puede aplicarse preferiblemente para los anteriores barcos (en particular, partes inferiores de barcos), herramientas de pesca, estructuras sumergidas en agua de mar, etc. Por ejemplo, cuando la película de recubrimiento antiincrustante se forma en la superficie de una parte inferior de barco, la película de recubrimiento antiincrustante se disuelve gradualmente desde la superficie, de modo que siempre se renueva la superficie de película de recubrimiento. Esto evita la adhesión de organismos incrustantes acuáticos. Además, se controla deseablemente

la velocidad de hidrólisis de la película de recubrimiento antiincrustante. Por tanto, los barcos se benefician del efecto antiincrustante durante un largo período de tiempo. Adicionalmente, incluso cuando los barcos no se mueven, por ejemplo, durante el anclaje, aparejamiento, etc., la adhesión y acumulación de organismos incrustantes acuáticos apenas se observan y el efecto antiincrustante se presenta durante un largo tiempo.

5 Además, la superficie de la película de recubrimiento antiincrustante está prácticamente libre de agrietamiento o descascarillado incluso después de un largo período de tiempo. Por consiguiente, no es necesario retirar por completo la película de recubrimiento existente antes de volver a formar una nueva película de recubrimiento. Por tanto, recubriendo de nuevo directamente la composición de película de recubrimiento antiincrustante, la película de recubrimiento antiincrustante puede formarse eficazmente. Esto hace posible mantener de manera continua el efecto antiincrustante de una manera sencilla y económica.

**[Ejemplos]**

15 Lo siguiente ilustra ejemplos, etc., y además aclara características de la presente invención. La presente invención, sin embargo, no se limita a estos ejemplos.

20 En cada uno de los ejemplos de producción, ejemplos de producción comparativos, ejemplos y ejemplos comparativos, “%” indica “% en masa”. La viscosidad se determinó a 25°C usando un viscosímetro Brookfield. El peso molecular promedio en peso (Mw) se determinó mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) (usando un patrón de poliestireno). La GPC se realizó en las siguientes condiciones.

Equipo: HLC-8220 GPC; Tosoh Corporation

25 Precolumna: Precolumna TSK Super HZ-L (fabricada por Tosoh Corporation)

Columna: TSK-gel Super HZM-M 4,6 mm D.I. 15 cm (fabricada por Tosoh Corporation); dos columnas conectadas en serie

30 Caudal: 0,35 ml/min

Detector: IR

35 Temperatura de termostato de columna: 40°C

Disolvente de desarrollo: THF (un producto químico de calidad especial; fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)

40 Concentración de muestra: 10 g/l

Cantidad de entrada: 3 µl

La viscosidad se determinó con un viscosímetro rotativo Brookfield a 25°C según la norma JIS7117-1.

45 El contenido no volátil se determinó calentando durante 1 hora a 125°C.

Las cantidades de cada componente mostrado en las tablas se representan en gramos.

<Producción de disolución de copolímero>

50 <<Ejemplo de producción 1 (producción de la disolución de copolímero A-1)>>

55 En primer lugar, se cargaron 170 g de xileno en un tanque de reacción de acero inoxidable equipado con un termómetro, un refrigerador, un agitador y un embudo de goteo. A continuación, se añadió gota a gota al tanque de reacción una mezcla de 270 g de metacrilato de triisopropilsililo, 50 g de metacrilato de metilo, 130 g de metacrilato de 2-metoxietilo, 30 g de acrilato de 2-metoxietilo, 20 g de acrilato de n-butilo y 2 g de hexanoato de 1,1,3,3-tetrametil-butilperoxi-2-etilo (añadido inicialmente) durante un período de 2 horas, mientras que se inyectó gas de nitrógeno y se agitó la mezcla a 85 ± 5°C. Entonces, después de agitar la disolución de reacción resultante a la temperatura anterior durante 1 hora, se añadió 1 g de hexanoato de 1,1,3,3-tetrametil-butilperoxi-2-etilo (añadido posteriormente) tres veces con intervalos de 1 hora para completar la reacción de polimerización. Después de eso, se añadieron 330 g de xileno y se disolvieron para producir la disolución de copolímero A-1.

La tabla 1 muestra la viscosidad, contenido no volátil, Mw y temperatura de transición vítrea de A-1.

65 <<Ejemplos de producción 2 a 22 y ejemplos de producción comparativos 1 a 11 (producción de disoluciones de copolímero A-2 a A-22 y B-1 a B-11)>>

5 Se realizaron reacciones de polimerización según el mismo procedimiento que en el ejemplo de producción 1, usando los monómeros, iniciadores de la polimerización y disolventes mostrados en las tablas 1 a 3. Por tanto, se obtuvieron las disoluciones de copolímero A-2 a A-22 y B-1 a B-11. Las tablas 1 a 3 muestran la viscosidad, el contenido no volátil, Mw y la temperatura de transición vítrea de cada una de estas disoluciones de copolímero.

10 Cuando se usó hexanoato de 1,1,3,3-tetrametil-butilperoxi-2-etilo o butilperoxineodecanoato de 1,1,3,3-tetrametilo entre los iniciadores de la polimerización mostrados en las tablas 1 a 3, el extremo de la cadena de polímero tiene un grupo representado por la fórmula química (2) y/o un grupo representado por la fórmula química (3). Sin embargo, cuando se usa un iniciador de la polimerización distinto a los anteriores, el extremo de la cadena de polímero tiene un grupo que tiene otra estructura. Esta diferencia en la estructura terminal parece provocar una diferencia en los resultados de evaluación con respecto a los ejemplos de prueba 2 a 4.

15 El extremo de cada uno de los copolímeros obtenidos en los ejemplos de producción 1 a 22 se determinó midiendo un espectro con respecto al pulso de  $^{13}\text{C}$ -individual con desacoplamiento de  $^1\text{H}$  y un espectro de  $^{13}\text{C}$ -DEPT135.

El análisis de RMN se realizó en las siguientes condiciones.

20 Dispositivo: ECX400; JEOL RESONANCE Inc.

Sonda: Sonda ROYAL

Ángulo de inclinación: 30 grados

25 Tiempo de espera de pulso: 20 segundos

El número de integraciones: 10000 veces

30 Las figuras 1(a) y (b) muestran cada una un espectro de RMN obtenido con respecto al copolímero del ejemplo de producción 1. La figura 1(a) muestra un espectro con respecto al " $^{13}\text{C}$ -DEPT135". La figura 1(b) muestra un espectro con respecto al "pulso de  $^{13}\text{C}$ -individual con desacoplamiento de  $^1\text{H}$ ". La comparación entre las figuras 1(a) y 1(b) reveló que un grupo de señales entre 44 ppm y 49 ppm se atribuyó a un carbono cuaternario. Además, se analizó el espectro obtenido usando la función de "predicción" del software ACD (es decir, software de análisis de RMN comercializado por FUJITSU Inc.). Tal como se muestra en la figura 2, los picos en o cerca de 47 ppm y los picos en o cerca de 45 ppm incluían cada uno una pluralidad de picos. Se encontró que el pico de 47,07 ppm se atribuyó a la fórmula química (2). Se encontró que el pico de 44,97 ppm se atribuyó a la fórmula química (3). Obsérvese que se postula que los picos atribuidos ni a la fórmula química (2) ni a la (3) se atribuyen a un carbono cuaternario presente en la cadena principal del copolímero. El espectro de RMN de cada uno de los copolímeros de los ejemplos de producción 2 a 22 se analizó en las mismas condiciones. El análisis demostró del mismo modo los picos atribuidos a las fórmulas químicas (2) y (3).

40 [Tabla 1]

Tabla 1 (Copolímeros)

Clasificación de componente	Nombre de componente	Ejemplo de producción											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Disolvente inicial en matraz	Xileno	170	170	170	400	400	170	170	170	400	400		
	Acetato de n-butilo												300
Monómero (a)	Metacrilato de triisopropilsililo	270	270	270	324	324							
	Acrilato de triisopropilsililo						300	300	300	360	360		
	Maleato de isopentil-triisopropilsililo												240
	Metacrilato de metilo	50	50		60	60	130	130	130	156	156		
Monómero etilénicamente insaturado (b)	Metacrilato de i-butilo							20	20	24	24		
	Metacrilato de 2-metoxietilo	130	130	130	156	156							
	Acrilato de n-butilo	20	20	20	24	24	20	20	20	24	24		
	Acrilato de 2-metoxietilo	30	30	30	36	36	30	30	30	36	36		
	Acrilato de isobornilo			50					20				
	Maleato de dimetilo												150
	Acetato de vinilo												110
	Veova 9												100
Iniciador de la polimerización	Añadido inicialmente	2	5	5	35	25	1,5	4	4	30	20	60	
	Añadido posteriormente (3 veces)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
Agente de transferencia de cadena	1-Dodecanotiol					5					5		

Añadido después de finalizar la reacción	Xileno	330	330	330	330	330	330	330	330	330			
	Acetato de n-butilo												35
Temperatura de reacción (°C ± 5°C)		85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85
Propiedades físicas de copolímero	Viscosidad (mPa·s/25°C)	820	360	375	185	185	710	290	295	165	165	165	115
	Contenido no volátil (% , 125°C, 1 hora)	50,3	50,5	50,3	62,0	61,9	50,1	50,5	50,2	61,7	61,3	60,7	
	Peso molecular promedio en peso (Mw)	86.000	49.500	51.300	9.500	10.400	88.000	49.000	50.600	9.700	9.900	4.000	
	Temperatura de transición vítrea (Tg, °C)	48	48	47	48	48	38	38	39	38	38	30	
Ejemplo de prueba 1 Prueba de producción repetida	Nombre de copolímero	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	
	El número de lotes en los que se generó material de gel	Cero	Cero	Cero	Cero	Cero	Cero	Cero	Cero	Cero	Cero	Cero	Cero
	Después de 3 meses	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Ejemplo de prueba 2 Prueba de resistencia al agua	Después de 6 meses	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[Tabla 2]

Tabla 2 (copolímeros)

Clasificación de componentes	Nombre de componente	Ejemplo de producción												
		12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22		
Disolvente inicial en matraz	Xileno	170	170	170	400	400	170	170	400	400	400			
	Acetato de n-butilo													300
Monómero (a)	Metacrilato de triisopropilsililo	270	270	270	324	324								
	Acrilato de triisopropilsililo						300	300	360	360				
	Maleato de isopentil-triisopropilsililo													240
Monómero etilénicamente insaturado (b)	Metacrilato de metilo	50	50		60	60	130	130	156	156				
	Metacrilato de i-butilo						20	20	24	24				
	Metacrilato de 2-metoxietilo	130	130	130	156	156								
	Acrilato de n-butilo	20	20	20	24	24	20	20	24	24	24			
	Acrilato de 2-metoxietilo	30	30	30	36	36	30	30	36	36	36			
	Acrilato de isobornilo			50								20		
Iniciador de la polimerización	Maleato de dimetilo													150
	Acetato de vinilo													110
	Veova 9													100
	Butilperoxi-neodecanoato de 1,1,3,3-tetrametilo	2	6	6	40	30	2	4,5	35	25	70			
	Butilperoxi-neodecanoato de 1,1,3,3-tetrametilo	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Agente de transferencia de cadena					5								5



[Tabla 3]

Tabla 3 (Copolímeros)

Clasificación de componentes	Nombre de componente	Ejemplo de producción comparativo											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Disolvente inicial en matraz	Xileno	400	400	400	370	400	400	400	400	370	400	400	11
	Acetato de n-butilo												300
Monómero (a)	Metacrilato de triisopropilsililo	324	324	324	324	324							
	Acrilato de triisopropilsililo							360	360	360	360	360	
	Maleato de isopentil-trisopropilsililo												240
	Metacrilato de metilo	60	60	60	60	60	156	156	156	156	156	156	
Monómero etilénicamente insaturado (b)	Metacrilato de i-butilo							24	24	24	24	24	24
	Metacrilato de 2-metoxietilo	156	156	156	156	156							
	Acrilato de n-butilo	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24
	Acrilato de 2-metoxietilo	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
	Maleato de dimetilo												150
	Acetato de vinilo												110
	Veova 9												100
	Hexanoato de t-butilperoxi-2-etilo	45							40				50
	Azobisisobutironitrilo									30			
	Hexanoato de t-hexilperoxi-2-etilo			33							30		
Iniciador de la polimerización	Nyper-BMT-K40				55						65		
	Hexanoato de t-amilperoxi-2-etilo					32						30	
Añadido posteriormente	Hexanoato de t-butilperoxi-2-etilo	1						1					1



Obsérvese que los estabilizadores mostrados en la tabla 4 se añadieron a diversos monómeros mostrados en las tablas 1 a 3 y se usaron las mezclas resultantes.

[Tabla 4]

5

Tabla 4 (Estabilizador)

Monómero	Estabilizador	Contenido
Metacrilato de triisopropilsililo	Monometil éter de hidroquinona	100 ppm
Acrilato de triisopropilsililo	Monometil éter de hidroquinona	100 ppm
Metacrilato de metilo	Monometil éter de hidroquinona	3 ppm
Metacrilato de i-butilo	Monometil éter de hidroquinona	25 ppm
Metacrilato de 2-metoxietilo	Monometil éter de hidroquinona	100 ppm
Acrilato de n-butilo	Monometil éter de hidroquinona	15 ppm
Acrilato de 2-metoxietilo	Monometil éter de hidroquinona	100 ppm
Acrilato de isobornilo	Monometil éter de hidroquinona	100 ppm
Acetato de vinilo	Hidroquinona	5 ppm
Veova 9	Monometil éter de hidroquinona	5 ppm

10 <Ejemplo de prueba 1 (Prueba de producción repetida)>

La producción por lotes de cada una de las disoluciones de copolímero A-1 a A-22 obtenidas en los ejemplos de producción 1 a 22 se repitió 300 veces. Los materiales de gel eran visualmente irreconocibles en la pared interna del tanque de reacción, etc.

15

Se repitió la producción de cada una de las disoluciones de copolímero B-1 a B-11 obtenidas en los ejemplos de producción comparativos 1 a 11. Se observaron materiales de gel en la pared interna del tanque de reacción, etc. Las tablas 1 a 3 muestran el número de lotes en los que se observaron materiales de gel.

20

Esto demuestra que la producción según el método de la presente invención no da como resultado la generación de materiales de gel incluso si la producción se repite.

<Ejemplo 2 (Prueba de resistencia al agua)>

25

Cada uno de los copolímeros (A-1 a A-22 y B-1 a B-11) obtenidos en los ejemplos de producción 1 a 22 y los ejemplos de producción comparativos 1 a 11 se aplicó sobre una superficie de un vidrio oscuro (100 x 200 x 2 mm) para formar una película seca con un grosor de aproximadamente 100 µm. El recubrimiento aplicado se secó durante 3 días a 50°C, de manera que se preparó una probeta que tenía la película seca con un grosor de aproximadamente 100 µm. La probeta se sumergió en agua de mar natural a 35°C durante 6 meses. Entonces, se inspeccionó visualmente la condición de la película de recubrimiento.

30

A: la película de recubrimiento no experimenta ningún cambio. B: la película de recubrimiento se vuelve turbia. C: la película de recubrimiento se vuelve blanca. D: la película de recubrimiento se hincha.

35

Los resultados se muestran en las tablas 1 a 3.

Puede observarse en las tablas 1 a 3 que las películas secas formadas usando los copolímeros (A-1 a A-22) tal como se obtienen en los ejemplos de producción 1 a 22 de la invención tienen una excelente resistencia al agua.

40

<Producción de las composiciones de recubrimiento>

<<Ejemplos 1 a 22 y ejemplos comparativos 1 a 11 (Producción de composiciones de recubrimiento)>>

45

Los componentes enumerados en las tablas 5 a 7 se combinaron en las proporciones (% en masa) mostradas en las tablas 5 a 7, y se mezclaron y dispersaron junto con perlas de vidrio con un diámetro de 1,5 a 2,5 mm para producir composiciones de recubrimiento.

Disolución que contiene una sal de zinc de colofonia de goma: se usó una preparada en el ejemplo de producción 23.

50

Disolución que contiene una sal de zinc de colofonia hidrogenada: se usó una preparada en el ejemplo de producción 24.

Disolución que contiene colofonia de goma: una disolución de xileno que contiene, como contenido sólido, aproximadamente el 60% de colofonia de goma (WW) fabricada en China.

55

Disolución que contiene colofonia hidrogenada: una disolución de xileno que contiene, como contenido sólido,

## ES 2 791 750 T3

aproximadamente el 60% de "Highpale CH" (nombre del producto).

Aceite de soja epoxidizado: Nombre del producto "Sansocizer E-2000H" (fabricado por New Japan Chemical Co., Ltd.).

5 Parafina clorada: nombre del producto "TOYOPARAX 150" (fabricado por Tosoh Corporation).

Polímero acrílico: nombre del producto "UP-1000" (con una viscosidad: 1.000 mPa·s, Mw: 3.000, Tg: -77°C y contenido sólido: ≥ 98%) (fabricado por TOAGOSEI CO., LTD.).

10 Polímero de estireno-acrílico: nombre del producto "UF-5022" (copos; con un Mw: 14.000, Tg: 75°C y contenido sólido: ≥96%) (fabricado por TOAGOSEI CO., LTD.).

Óxido cuproso: nombre del producto "NC-301", con un tamaño de partícula promedio de 3 µm (fabricado por Nissin Chemco, Ltd.)

15 Piritona de cobre: nombre del producto "cobre Omadine" (fabricado por Arch Chemicals, Inc.).

4,5-Dicloro-2-n-octilo-4-isotiazolin-3-ona: nombre del producto "Sea-Nine 211"(Rohm & Haas, Inc.) con un contenido sólido del 30% en peso.

20 Óxido de hierro rojo: Nombre del producto "TODA COLOR EP-13D" (fabricado por Toda Pigment Corp.).

Talco: Nombre del producto "Crown Talc 3S" (fabricado por MATSUMURA INDUSTRIES Co., Ltd.).

25 Óxido de zinc: nombre del producto "óxido de zinc de tipo II" (fabricado por Seido Chemical Industry Co., Ltd.).

Óxido de titanio: Nombre del producto "FR-41" (fabricado por FURUKAWA CO., LTD.).

30 Tetraetoxisilano: un producto químico de calidad especial, fabricado por Kishida Chemical Co., Ltd.

Agente tixotrópico a base de amida de ácidos grasos: nombre del producto "Dispalon A603-20X" (fabricado por Kusumoto Chemicals, Ltd.).

35 <<Ejemplo de producción 23 (Producción de disolución de xileno que contiene sal de zinc de colofonia de goma)>>

En primer lugar, se añadieron 240 g de colofonia de goma (WW) fabricada en China y 240 g de xileno a un matraz de 1 l equipado con un termómetro, un condensador de reflujo y un agitador, y se añadieron 120 g de óxido de zinc además al mismo de manera que todos los ácidos de resina en la colofonia de goma formaron sales de zinc. Posteriormente, la mezcla se deshidrató bajo reflujo a de 70 a 80°C durante 3 horas. Después de eso, la mezcla se enfrió y se filtró para obtener la disolución de xileno que contiene una sal de zinc de colofonia de goma (una disolución marrón oscuro transparente; el contenido sólido: aproximadamente el 60%). La disolución de xileno resultante tenía un contenido no volátil del 60,5%.

45 <<Ejemplo de producción 24 (Producción de disolución de xileno que contiene sal de zinc de colofonia hidrogenada)>>

En primer lugar, se añadieron 240 g de Highpale CH (colofonia hidrogenada) y 240 g de xileno a un matraz de 1-L equipado con un termómetro, un condensador de reflujo y un agitador, y se añadieron 120 g de óxido de zinc además al mismo de manera que todos los ácidos de resina en la colofonia hidrogenada formaron sales de zinc. Posteriormente, la mezcla se deshidrató bajo reflujo a de 70 a 80°C durante 3 horas. Después de eso, la mezcla se enfrió y se filtró para obtener la disolución de xileno que contiene una sal de zinc de colofonia hidrogenada (una disolución marrón oscuro transparente; el contenido sólido: aproximadamente el 60%). La disolución de xileno resultante tenía un contenido no volátil del 60,6%.

55 [Tabla 5]

Tabla 5 (Producción de composiciones de recubrimiento)

	Nombre de componentes	Ejemplo																							
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11													
Copolímero	A-1	28																							
	A-2		14																						
	A-3			14																					
	A-4				13																				
	A-5					13																			
	A-6						28																		
	A-7							14																	
	A-8													14											
	A-9																								
	A-10																								
	A-11																								
Modificador de la liberación	Disolución que contiene una sal de zinc de colofonia de goma	1,0	5,0	5,0	6,5	6,5	1,0	5,0	5,0	6,5	1,0	5,0	5,0	5,0	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	7,5	7,5	
	Disolución que contiene una sal de zinc de colofonia hidrogenada	1,0	5,0	5,0	6,5	6,5	1,0	5,0	5,0	6,5	1,0	5,0	5,0	5,0	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	7,5	7,5	
	Disolución que contiene colofonia de goma			3,0																					
Plastificante	Disolución que contiene colofonia hidrogenada		3,0																						
	Aceite de soja epoxidizado	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	
Otra resina	Parafina clorada	1,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,0	2,0	2,0	2,0	1,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	
	Polímero acrílico UP-1000	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	
	Polímero de estireno-acrílico UF-5022	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	
Elemento anticrustrante	Óxido cuproso NC-301	45	36	36	43	43	45	36	36	43	43	45	36	36	43	43	43	43	43	43	43	43	44	44	
	Piritona de cobre	1,5	2,0	2,0	2,0	2,0	1,5	2,0	2,0	2,0	1,5	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,5	1,5	
	4,5-Dicloro-2-n-octilo-isotiazolin-3-ona (contenido sólido: 30%)	4,0		5,0			4,0																	5,0	

Pigmento	Óxido de hierro rojo	2,0	4,0	3,0	3,0	3,0	3,0	2,0	4,0	3,0	3,0	3,0	3,0	2,0
	Talco	3,0	9,0	8,0	7,0	7,0	7,0	3,0	9,0	8,0	7,0	7,0	7,0	7,0
	Óxido de zinc	3,0	5,0	5,0	6,0	6,0	6,0	3,0	5,0	5,0	6,0	6,0	6,0	4,0
	Óxido de titanio	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Otros aditivos	Tetraetoxisilano (aglutinante de agua)	0,5	1,0	1,0	0,5	0,5	0,5	1,0	1,0	1,0	0,5	0,5	0,5	0,5
	Agente tixotrópico a base de amida de ácidos grasos Dispalon A603-20X	3,0	2,0	2,0	1,0	1,0	1,0	3,0	2,0	2,0	1,0	1,0	1,0	2,0
Disolvente	Xileno	3,0	8,0	5,0	5,5	5,5	3,0	8	8	5,0	5,5	5,5	5,5	3,0
	Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Ejemplo de prueba 3 Prueba rotativa	Cantidad media de disolución de una película de recubrimiento durante los primeros 12 meses ( $\mu\text{m}/\text{mes}$ )	2,1	3,5	3,0	3,7	3,5	2,3	3,3	3,3	3,2	3,6	3,4	2,0	
	Cantidad media de disolución de una película de recubrimiento entre 12 y 24 meses ( $\mu\text{m}/\text{mes}$ )	2,4	3,6	3,5	3,8	3,8	2,8	4,0	4,0	3,8	4,1	4,2	2,1	
	Condiciones de la película de recubrimiento después de 24 meses	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Ejemplo de prueba 4 Prueba antiincrustante	Después de 6 meses	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	Después de 12 meses	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	Después de 24 meses	B	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	B

[Tabla 6]

Tabla 6 (Producción de composiciones de recubrimiento)

	Nombre de componentes	Ejemplo																							
		12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22													
Copolímero	A-12	28																							
	A-13		14																						
	A-14			14																					
	A-15				13																				
	A-16					13																			
	A-17						28																		
	A-18							14																	
	A-19												14												
	A-20																	13							
	A-21																				13				
A-22																								10	
Modificador de la liberación	Disolución que contiene una sal de zinc de colofonia de goma	1,0	5,0	5,0	6,5	6,5	1,0	5,0	5,0	6,5	6,5	1,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	6,5	6,5	6,5	6,5	7,5	7,5	
	Disolución que contiene una sal de zinc de colofonia hidrogenada	1,0	5,0	5,0	6,5	6,5	1,0	5,0	5,0	6,5	6,5	1,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	6,5	6,5	6,5	6,5	7,5	7,5	
	Disolución que contiene colofonia de goma			3,0														3,0							
	Disolución que contiene colofonia hidrogenada																	3,0							
Plastificante	Aceite de soja epoxidizado	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	
	Parafina clorada	1,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	
Otra resina	Polímero acrílico UP-1000	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	
	Polímero de estireno-acrílico UF-5022	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	
Elemento anticrustrante	Óxido cuproso NC-301	45	36	36	43	43	45	36	36	43	43	45	36	36	36	36	36	36	43	43	43	43	44	44	
	Piritiona de cobre	1,5	2,0	2,0	2,0	2,0	1,5	2,0	2,0	2,0	2,0	1,5	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,5	



[Tabla 7]

Tabla 7 (Producción de composiciones de recubrimiento)

	Nombre de componente	Ejemplo comparativo																						
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11												
Copolímero	B-1	13																						
	B-2		13																					
	B-3			13																				
	B-4				13																			
	B-5					13																		
	B-6						13																	
	B-7							13																
	B-8									13														
	B-9													13										
	B-10																				13			
	B-11																							10
Modificador de la liberación	Disolución que contiene una sal de zinc de colofonia de goma	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	7,5
	Disolución que contiene una sal de zinc de colofonia hidrogenada	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	7,5
Plastificante	Aceite de soja epoxidizado	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Parafina clorada	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Otra resina	Acrílico UP-1000	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Polímero de estireno-acrílico UF-5022	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Elemento anticrustrante	Óxido cuproso NC-301	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	44
	Piritona de cobre	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,5
	4,5-Dicloro-2-n-octilo-isotiazolin-3-ona (contenido sólido: 30%)																							5,0
Pigmento	Óxido de hierro rojo	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	2,0



<Ejemplo de prueba 3 (Prueba rotativa)>

Se dotó a un tanque, en el centro del mismo, de un tambor rotatorio que tenía un diámetro de 515 mm y una altura de 440 mm para permitir la rotación del tambor por medio de un motor. El tanque también estaba dotado de un aparato de refrigeración para mantener constante la temperatura del agua de mar, y un controlador automático de pH para mantener constante el pH del agua de mar.

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

En primer lugar, se formó una película de recubrimiento anticorrosiva aplicando un material de recubrimiento anticorrosivo (una A/C a base de epoxivinilo) sobre una placa de titanio (71 x 100 x 0,5 mm) de manera que el grosor después del secado sería de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ , seguido del secado. Cada una de las composiciones de recubrimiento antiincrustantes obtenidas en los ejemplos 1 a 22 y en los ejemplos comparativos 1 a 11 se aplicó sobre la película de recubrimiento anticorrosiva de modo que el grosor después del secado fuera de aproximadamente 300  $\mu\text{m}$ . El recubrimiento aplicado se secó durante 3 días a 40°C, de manera que se preparó la placa de prueba que tenía la película de recubrimiento seca con un grosor de aproximadamente 300  $\mu\text{m}$ .

Una de las placas de prueba así preparadas se sujetó al tambor rotatorio del aparato rotativo del equipo mencionado anteriormente y se hizo que entrara en contacto con el agua de mar, y el tambor giratorio se hizo rotar a una velocidad de 20 nudos. Durante la prueba, la temperatura del agua de mar se mantuvo a 25°C y el pH a de 8,0 a 8,2; el agua de mar se sustituyó una vez por semana.

El grosor inicial de la película de recubrimiento y el grosor restante de la película de recubrimiento medido cada 3 meses desde el inicio de la prueba se determinaron usando un medidor de desplazamiento de foco láser para cada placa de prueba, y el grosor de la película de recubrimiento disuelta se calculó a partir de la diferencia entre ambos para dar la cantidad de disolución de la película de recubrimiento por mes ( $\mu\text{m}/\text{mes}$ ). La medición se realizó durante 24 meses y se calculó la cantidad de disolución de la película de recubrimiento cada 12 meses.

Una vez completada la prueba rotativa (después de 24 meses), se secó la placa de prueba y se inspeccionó visualmente la superficie de cada película de recubrimiento para evaluar el estado de la película de recubrimiento.

El estado se evaluó de la siguiente manera.

A: No se observan defectos.

B: Se observan ligeramente grietas capilares.

C: Se observan grietas capilares en toda la superficie de la película de recubrimiento.

D: Se observan defectos de película de recubrimiento como grandes grietas, ampollas o descascarillados.

Los resultados se muestran en las tablas 5 a 7. Puede observarse a partir de las tablas 5 a 7 que las películas recubrimiento formadas usando las composiciones recubrimiento de la invención (ejemplos 1 a 22) se disuelven en agua de mar en una cantidad de aproximadamente 2 a 5  $\mu\text{m}$  por mes (promedio anual). Además, las películas de recubrimiento formadas usando las composiciones recubrimiento de la invención son excelentes en resistencia al agua, y no desarrollan grietas o grietas capilares. De esta manera, el efecto antiincrustante puede mantenerse durante mucho tiempo. Las películas recubrimiento formadas usando las composiciones de recubrimiento de los ejemplos 4 a 5, 9 a 11, 15 a 16 y 20 a 22 no desarrollan grietas ni grietas capilares aunque se usen los copolímeros de bajo peso molecular.

Por el contrario, las películas recubrimiento formadas usando las composiciones de recubrimiento de los ejemplos comparativos 1 a 11 desarrollan defectos de película de recubrimiento tales como grietas o descascarillados después de haya pasado un largo período de tiempo debido al uso de copolímeros de bajo peso molecular. Es decir, las películas recubrimiento anteriores no pueden presentar el efecto antiincrustante durante un período largo.

<Ejemplo de prueba 4 (Prueba antiincrustante) >

Cada una de las composiciones recubrimiento obtenidas en los ejemplos 1 a 22 y en los ejemplos comparativos 1 a 11 se aplicó sobre ambas superficie de una placa dura de cloruro de vinilo (100 x 200 x 2 mm) de manera que el grosor de una película de recubrimiento seca sería de aproximadamente 200  $\mu\text{m}$ . El recubrimiento aplicado se secó durante 3 días a temperatura ambiente (25°C), de manera que se preparó la placa de prueba que tenía la película de recubrimiento seca con un grosor de aproximadamente 200  $\mu\text{m}$ . Esta placa de prueba se sumergió a 1,5 m por debajo del nivel del mar en la ciudad de Owase, prefectura de Mie, Japón, y durante 12 meses se examinó la incrustación de la placa de prueba debido a objetos adheridos.

## ES 2 791 750 T3

El estado de la superficie de la película de recubrimiento se evaluó visualmente de acuerdo con los criterios mostrados a continuación.

5 A: Organismos incrustantes tales como moluscos o algas no se adhieren, y el limo apenas se adhiere.

B: Organismos incrustantes tales como moluscos o algas no se adhieren, y el limo se adhiere débilmente (en la medida en que la superficie de la película de recubrimiento es observable) y el limo puede eliminarse cuando se limpia suavemente con un cepillo.

10 C: Organismos incrustantes tales como moluscos o algas no se adhieren, pero el limo se adhiere densamente (en la medida en que la superficie de la película de recubrimiento no es observable) y el limo no puede eliminarse incluso si se limpia fuertemente con un cepillo.

15 D: Organismos incrustantes, tales como moluscos o algas, sí se adhieren.

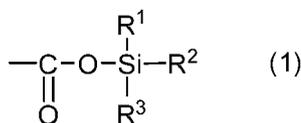
Los resultados se muestran en las tablas 5 a 7. A partir de las tablas 5 a 7 puede observarse que organismos incrustantes tales como moluscos o algas no se adhieren y el limo apenas se adhiere a las películas de recubrimiento formadas usando las composiciones de recubrimiento de la invención (ejemplos 1 a 22).

20 Por el contrario, organismos incrustantes tales como moluscos, algas y/o limo se adhieren, después de 12 meses de inmersión, a las películas de recubrimiento formadas usando las composiciones de recubrimiento de los ejemplos comparativos 1 a 11.

REIVINDICACIONES

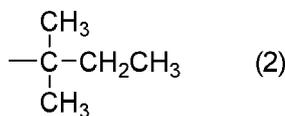
1. Copolímero para una composición de recubrimiento antiincrustante, que comprende un copolímero (A) que tiene, en una cadena lateral, un grupo representado por la fórmula química (1) y que tiene, en su extremo, al menos uno de un grupo representado por la fórmula química (2) y un grupo representado por la fórmula química (3), en el que

la fórmula química (1) es



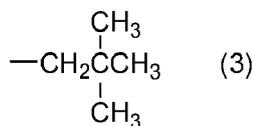
donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son iguales o diferentes entre sí y cada uno representa un grupo alquilo C<sub>3-6</sub> ramificado en una posición α o un grupo fenilo;

la fórmula química (2) es



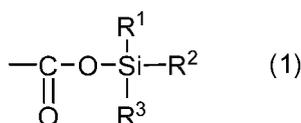
y

la fórmula química (3) es



2. Copolímero para una composición de recubrimiento antiincrustante según la reivindicación 1, en el que el copolímero (A) tiene, en su extremo, tanto el grupo representado por la fórmula química (2) como el grupo representado por la fórmula química (3).
3. Composición de recubrimiento antiincrustante que comprende el copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, y un elemento antiincrustante.
4. Composición de recubrimiento antiincrustante según la reivindicación 3, que comprende además un modificador de la liberación seleccionado de colofonia, un derivado de colofonia y una sal metálica de los mismos, ácido monocarboxílico y una sal del mismo, y una resina de hidrocarburo alicíclico.
5. Método para producir un copolímero para una composición de recubrimiento antiincrustante, que comprende las etapas de: polimerizar un monómero etilénicamente insaturado (a) que tiene un grupo representado por la fórmula química (1) y un monómero etilénicamente insaturado (b) que es diferente del monómero (a) y copolimerizable con el monómero (a) en presencia de un iniciador de polimerización de hexanoato de 1,1,3,3-tetrametil-butilperoxi-2-etilo o butilperoxineodecanoato de 1,1,3,3-tetrametilo, en el que

la fórmula química (1) es



donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son iguales o diferentes entre sí y cada uno representa un grupo alquilo C<sub>3-6</sub> ramificado en una posición α o un grupo fenilo.

6. Objeto recubierto que tiene, en una superficie del mismo, una película de recubrimiento antiincrustante formada usando la composición de recubrimiento antiincrustante según la reivindicación 3 o 4.

FIG. 1

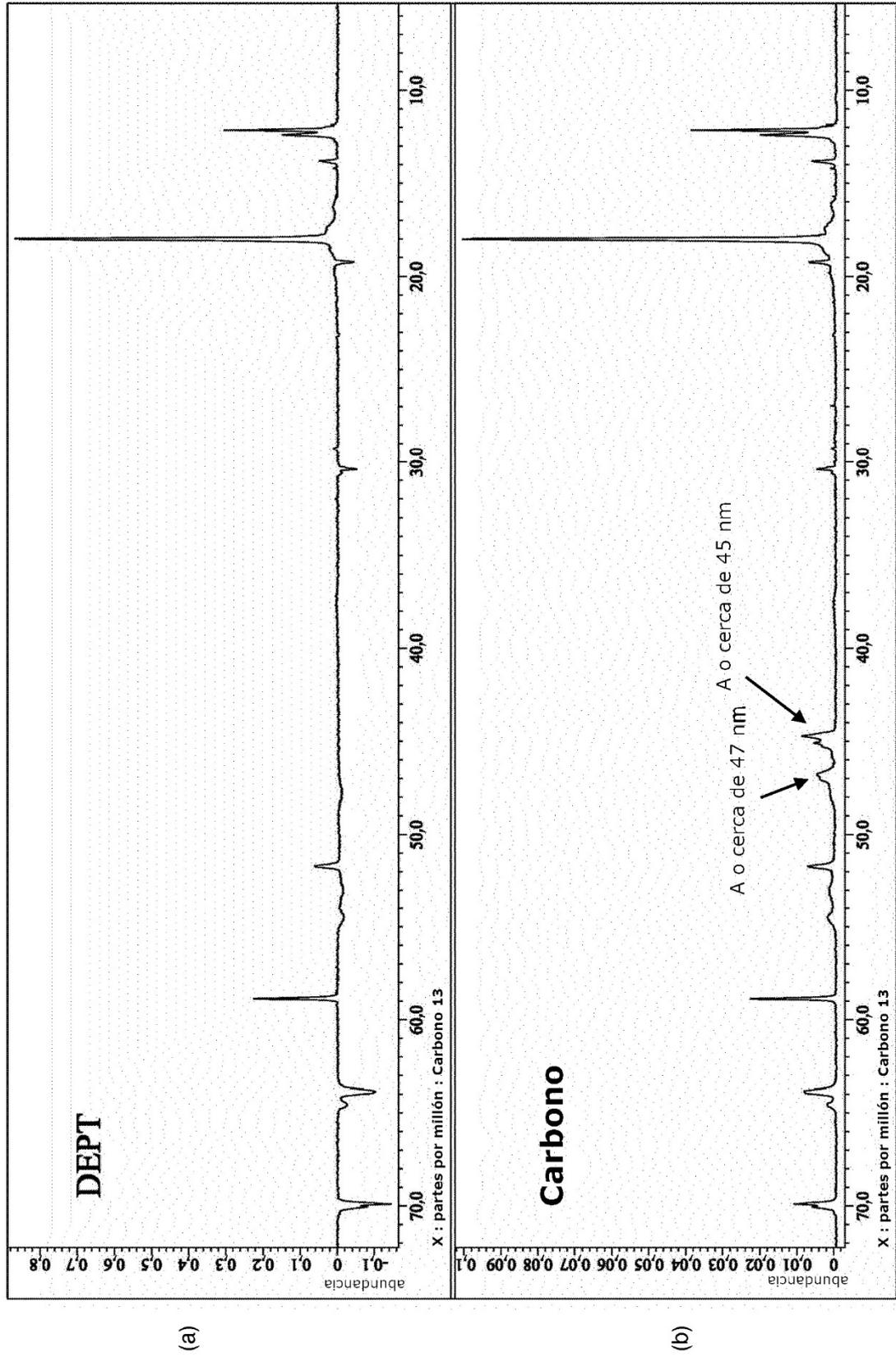


FIG. 2

