

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 970 508**

51 Int. Cl.:

<b>C09D 133/00</b>	(2006.01)
<b>C09D 5/16</b>	(2006.01)
<b>C09D 7/63</b>	(2008.01)
<b>C08F 230/08</b>	(2006.01)
<b>C09D 143/04</b>	(2006.01)
<b>C08K 5/10</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.09.2018 PCT/JP2018/035888**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.04.2019 WO19069778**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.09.2018 E 18863866 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2023 EP 3693421**

54 Título: **Composición de pintura antiincrustante y artículo recubierto que tiene un recubrimiento antiincrustante formado usando dicha composición sobre la superficie**

30 Prioridad:

**04.10.2017 JP 2017194705**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**29.05.2024**

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 y  
OKA, NAGATO**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 970 508 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Composición de pintura antiincrustante y artículo recubierto que tiene un recubrimiento antiincrustante formado usando dicha composición sobre la superficie

5

**Campo técnico**

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

10

**Antecedentes**

Organismos incrustantes acuáticos, tales como percebes, gusanos tubícolas, mejillones comunes, *Bugula neritina*, ascidias, algas verdes, lechuga de mar y limos, se adhieren a los barcos (especialmente a los fondos de los barcos), herramientas de pesca, tales como redes de pesca y accesorios de redes de pesca, y estructuras sumergidas en agua de mar, tales como acueductos de centrales eléctricas, lo que conduce a disfunciones, un aspecto deteriorado y otros problemas de los barcos y similares.

15

Con el fin de evitar tales problemas, se ha desarrollado una técnica que forma una película de recubrimiento antiincrustante mediante el recubrimiento con una composición de recubrimiento antiincrustante en un barco y similares, que permite la liberación controlada de un agente antiincrustante para obtener un rendimiento antiincrustante durante un largo periodo de tiempo (documento JP 2000-17203 A).

20

Los documentos EP 0 802 243 A2 y EP 2 990 450 A1 divulgan composiciones antiincrustantes.

25

**Sumario de la invención**

**Problema técnico**

Sin embargo, aunque se use la técnica del documento JP 2000-17203 A, existe casos en los que la disolución inicial de la película se vuelve demasiado grande y se producen defectos en la película, tales como grietas, después de un periodo de tiempo relativamente corto. Por consiguiente, se requieren mejoras adicionales.

30

La presente invención se ha realizado teniendo en cuenta las circunstancias mencionadas anteriormente. La presente invención proporciona una composición de recubrimiento antiincrustante que puede mantener una velocidad de disolución de la película estable durante un largo periodo de tiempo en agua de mar y puede mantener un rendimiento antiincrustante estable sin que se produzcan defectos en la película, tales como grietas en la película de recubrimiento.

35

**Solución al problema**

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de recubrimiento antiincrustante, que comprende: un copolímero (A); un compuesto de éster (B); y un óxido cuproso (C); en donde: el copolímero es (A) un éster de triorganosililo que incluye un copolímero obtenido a partir de una mezcla de grupo triorganosililo que incluye un monómero (a), un monómero que contiene un átomo de oxígeno (b) y un monómero etilénicamente insaturado (c); el monómero (a) se representa mediante la Fórmula química (1); el monómero (b) se representa mediante la Fórmula química (2); el monómero (c) es un monómero distinto del monómero (a) y el monómero (b) y puede copolimerizarse con el monómero (a) y el monómero (b); y el compuesto de éster (B) comprende al menos un compuesto de éster representado mediante la Fórmula química (3) a (9).

40

45

Los presentes inventores han realizado estudios intensivos y han hallado que, cuando se permite que la composición de recubrimiento antiincrustante incluya un compuesto de éster (B) particular, además de un copolímero (A) que tiene una estructura particular y óxido cuproso (C), se puede ajustar la velocidad de elución del óxido cuproso en la superficie de la película de recubrimiento, logrando, de este modo, el equilibrio con la velocidad de disolución de la resina. Por consiguiente, la propiedad antiincrustante superior se puede mantener durante un largo periodo de tiempo, completando, de este modo, la presente invención.

50

55

**Efecto de la invención**

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de recubrimiento antiincrustante que puede formar una película de recubrimiento antiincrustante capaz de mantener un alto rendimiento antiincrustante durante un largo periodo de tiempo de manera estable.

60

**Breve descripción de los dibujos**

[FIG. 1] La FIG. 1 es una imagen de SEM-EDS del Ejemplo 1 (imagen de SEM y cartografía de elementos de Cu, Fe y Ti mediante EDS).

65

[FIG. 2] La FIG. 2 es una imagen de SEM-EDS del Ejemplo comparativo 1 (imagen de SEM y cartografía de elementos de Cu, Fe y Ti mediante EDS).

**Modo de llevar a cabo la invención**

5 En lo sucesivo en el presente documento, se describirá con detalle la presente invención.

1. Composición de recubrimiento antiincrustante

10 La composición de recubrimiento antiincrustante de la presente invención comprende un copolímero (A), un compuesto de éster (B) y un óxido cuproso (C).

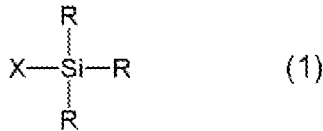
1-1. Copolímero (A)

15 El copolímero (A) es un éster de triorganosililo que incluye el copolímero obtenido a partir de una mezcla de un grupo triorganosililo que incluye el monómero (a), el monómero que contiene un átomo de oxígeno (b) y el monómero etilénicamente insaturado (c). En lo sucesivo en el presente documento, se explicarán específicamente los métodos sintéticos y similares del monómero (a), el monómero (b), el monómero (c) y el copolímero (A).

20 <Grupo triorganosililo que incluye el monómero (a)>

El monómero (a) tiene una estructura representada mediante la Fórmula química (1).

[Fórmula química 1]



25 (En donde, tres R son iguales o diferentes entre sí y representan un grupo hidrocarburo C3-C8 ramificado en su posición α o en su posición β; y el grupo hidrocarburo es uno alifático o aromático y tiene una estructura lineal, ramificada o de anillo; X representa un grupo acrililoxi, grupo metacrililoxi, grupo maleinoiloxi, grupo fumariloxi o grupo itaconoiloxi).

30 Como grupo hidrocarburo C3-C8 ramificado en su posición α, se pueden mencionar, por ejemplo, el grupo isopropilo, grupo s-butilo, grupo t-butilo, grupo 1-etilpropilo, grupo 1-metilbutilo, grupo 1-metilpentilo, grupo 1,1-dimetilpropilo, grupo 1,1-dimetilbutilo, grupo texilo, grupo ciclohexilo, grupo 1,1-dimetilpentilo, grupo 1-metilhexilo, grupo 1,1-dimetilhexilo, grupo 1-metilheptilo y similares. Como grupo hidrocarburo ramificado en su posición β, se pueden  
35 mencionar, por ejemplo, el grupo 2,2-dimetilpropilo, grupo ciclohexilmetilo, grupo 2-etilhexilo, grupo 2-propilpentilo y similares.

40 Mediante la selección de un grupo particular como R, se puede suprimir adicionalmente la aparición de defectos en la película y se mejora especialmente la resistencia al agua de la película de recubrimiento antiincrustante. Desde tales puntos de vista, R son iguales o diferentes entre sí y son, cada uno, preferentemente, un grupo isopropilo, grupo s-butilo, grupo t-butilo, grupo fenilo y grupo 2-etilhexilo; y, más preferentemente, un grupo isopropilo.

45 Como monómero (a), se pueden mencionar, por ejemplo, el (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 diisopropiltexilsililo, (met)acrilato de diisopropilfenilsililo, (met)acrilato de isopropil di-s-butilsililo, (met)acrilato de isopropildifenilsililo, (met)acrilato de difeniltexilsililo, (met)acrilato de t-butildifenilsililo, (met)acrilato de diisopropilciclohexilsilano, (met)acrilato de triciclohexilsilano, (met)acrilato de tri-1,1-dimetilpentilsilano, (met)acrilato de tri-1-metilhexilsilano, (met)acrilato de tri-1,1-dimetilhexilsilano, (met)acrilato de tri-1-metilheptilsilano, (met)acrilato de tri-2,2-dimetilpropilsilano, (met)acrilato de triciclohexilmetilsilano, (met)acrilato de diisopropilciclohexilmetilsilano,  
50 (met)acrilato de tri-2-etilhexilsilano, (met)acrilato de tri-2-propilpentilsilano y similares. En vista de la capacidad de formar una película de recubrimiento antiincrustante que apenas presenta defectos en la película y tiene una resistencia al agua superior, resultan preferibles el (met)acrilato de triisopropilsililo, (met)acrilato de tri-s-butilsililo, (met)acrilato de t-butildifenilsililo y (met)acrilato de tri-2-etilhexilsililo y resulta preferible adicionalmente el (met)acrilato de triisopropilsililo. Estos monómeros de (met)acrilato de triorganosililo éster se pueden usar solos o se pueden usar  
55 dos o más de estos en combinación.

<Monómero que contiene un átomo de oxígeno (b)>

El monómero (b) tiene una estructura representada mediante la Fórmula química (2).

Y-R . . . (2)

(En donde R representa un grupo alquilo C2-C10 o un grupo arilo que tiene un átomo de oxígeno; e Y representa un grupo acrililoxi, grupo metacrililoxi, grupo maleinoiloxi, grupo fumariloxi o grupo itaconoiloxi).

El monómero (b) es un monómero etilénicamente insaturado que incluye un átomo de oxígeno, que se puede copolimerizar con el monómero (a). Por ejemplo, se pueden mencionar el (met)acrilato de 2-metoxietilo, (met)acrilato de 2-metoxipropilo, (met)acrilato de 4-metoxibutilo, (met)acrilato de 2-etoxietilo, (met)acrilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo, monometil (met)acrilato de dietilen glicol, monometil (met)acrilato de propilen glicol, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de furfurilo, (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo y similares. Desde el punto de vista de las propiedades de la película, resultan más preferibles el (met)acrilato de 2-metoxietilo, (met)acrilato de 2-etoxietilo y (met)acrilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo. El monómero (b) se puede usar solo o se pueden usar dos o más de estos en combinación, como componente de monómero del copolímero (A).

<Monómero etilénicamente insaturado (c)>

El monómero (c) es un monómero etilénicamente insaturado distinto del monómero (a) y el monómero (b) y se puede copolimerizar con el monómero (a) y el monómero (b). El monómero (c) es, por ejemplo, éster de ácido (met)acrílico, tal 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 dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo, (met)acrilato de bencilo y (met)acrilato de fenilo, (met)acrilato de zinc, (met)acrilato de cobre, versatato (met)acrilato de zinc, versatato (met)acrilato de cobre, naftenato (met)acrilato de zinc, naftenato (met)acrilato de cobre, estearato (met)acrilato de zinc, abietato met(acrilato) de cobre y similares; y se pueden mencionar los compuestos de vinilo, tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, (met)acrilonitrilo, acetato de vinilo, butil vinil éter, lauril vinil éter, N-vinil pirrolidona y similares; y compuestos aromáticos, tales como estireno, vinil tolueno,  $\alpha$ -metil estireno y similares. Entre estos, resulta especialmente preferible el éster de ácido (met)acrílico; y resultan adicionalmente preferibles el (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de i-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de zinc, naftenato (met)acrilato de zinc, abietato met(acrilato) de cobre, (met)acrilato de zinc de colofonia hidrogenada y (met)acrilato de cobre de colofonia hidrogenada. El monómero (c) ejemplificado anteriormente se puede usar solo o se pueden usar dos o más de estos en combinación como componente de monómero del copolímero (A).

<Síntesis de copolímero (A)>

El copolímero (A) se puede obtener mediante la polimerización de una mezcla del monómero (a), el monómero (b) y el monómero (c). El monómero (a) está contenido en la mezcla preferentemente en aproximadamente un 20 a un 70 % en masa, más preferentemente aproximadamente del 30 al 60 % en peso. En los casos en los que el contenido del monómero (a) fuera aproximadamente del 30 al 60 % en peso, la película formada mediante el uso de la composición de recubrimiento antiincrustante obtenida tendría una propiedad de disolución de la película estable y podría mantener el rendimiento antiincrustante durante un largo periodo de tiempo.

El peso molecular promedio en peso (Mw) del copolímero (A) es preferentemente de 10.000 a 100.000 y especial y preferentemente de 20.000 a 70.000. En los casos en los que el Mw fuera de 10.000 a 100.000, la película de recubrimiento no se volvería quebradiza y la disolución de la película de recubrimiento sería razonable, presentando, de este modo, el suficiente efecto antiincrustante deseado. Como método para la determinación del Mw, se puede mencionar, por ejemplo, la cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés).

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

Como iniciador de la polimerización usado en la reacción de polimerización, se pueden mencionar, por ejemplo, los compuestos azo, tales como 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) y dimetil-2,2'-azobisisobutilato; y los peróxidos, tales como peróxido de benzoilo, di-*terc*-butilperóxido, *terc*-butil peroxibenzoato, *terc*-butil peroxiisopropil carbonato, *terc*-butil peroxi 2-etilhexanoato, 1,1,3,3-tetrametilbutilperoxi-2-etilhexanoato y 1,1,3,3-tetrametilbutilperoxi neodecanoato. Estos iniciadores de la polimerización se pueden usar solos o se pueden usar dos o más de estos en combinación. Como iniciador de la polimerización, resultan especialmente preferibles el AIBN, *terc*-butil peroxi 2-etilhexanoato, 1,1,3,3-tetrametilbutilperoxi-2-etilhexanoato o 1,1,3,3-tetrametilbutilperoxi neodecanoato. Mediante el control adecuado de la cantidad del iniciador de la polimerización que se usa, se puede ajustar el peso molecular del copolímero (A) de resina. En el presente documento, se puede usar un agente de transferencia de cadena, tal como mercaptano y dímero de  $\alpha$ -metil estireno.

Como método de polimerización, se puede mencionar la polimerización en solución, polimerización en masa, polimerización en emulsión, polimerización en suspensión y similares. Entre estos, en vista de la capacidad de

obtención del copolímero (A) simplemente con precisión, resulta preferible la polimerización en solución.

En la reacción de polimerización, se puede usar disolvente orgánico, en caso de que sea necesario. Como disolvente orgánico, por ejemplo, se pueden mencionar los disolventes de hidrocarburos aromáticos, tales como xileno y tolueno; disolventes de hidrocarburos alifáticos, tales como hexano y heptano; disolventes de éster, tales como acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de isobutilo y acetato de metoxipropilo; disolventes de alcohol, tales como alcohol isopropílico, alcohol butílico y monometil éter de propilen glicol; disolventes de éter, tales como dioxano, dietil éter y dibutil éter; y disolventes de cetona, tales como metil etil cetona y metil isobutil cetona. Entre estos, resultan preferibles los disolventes de éster, disolventes de alcohol y disolventes de hidrocarburos aromáticos y resultan adicionalmente preferibles el acetato de butilo, acetato de isobutilo, alcohol butílico, monometil éter de propilen glicol, tolueno y xileno. Estos disolventes se pueden usar solos o se pueden usar dos o más de estos en combinación.

La temperatura de reacción en la reacción de polimerización se controlará adecuadamente dependiendo del tipo de iniciador de la polimerización usado y similares. La temperatura de reacción es normalmente de 70 a 140 °C, preferentemente de 80 a 120 °C. El tiempo de reacción en la reacción de polimerización se controlará adecuadamente dependiendo de la temperatura de reacción y similares y normalmente es de aproximadamente 4 a 8 horas. La reacción de polimerización se realiza preferentemente en atmósfera de gas inerte, tal como gas nitrógeno y gas argón.

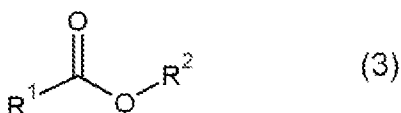
El contenido del copolímero (A) en la composición de la presente invención no está particularmente limitado y normalmente es del 2 al 50 % en masa, preferentemente del 4 al 25 % en masa, en los sólidos de la composición de la presente invención. Cuando el contenido del copolímero (A) está en el intervalo del 4 % en masa al 25 % en masa, se pueden obtener velocidades de disolución de la película y propiedades de la película adecuadas en agua de mar, se puede mantener una propiedad de renovación de la superficie estable durante un largo periodo de tiempo y, por tanto, se puede lograr suficientemente el efecto antiincrustante deseado. Además, se puede lograr una propiedad de recubrimiento adicional superior de la película de recubrimiento.

#### 1-2. Compuesto de éster (B)

El compuesto de éster (B) de la presente invención comprende al menos uno de los compuestos de éster (3) a (9) representados mediante las Fórmulas químicas (3) a (7) y (9).

El compuesto de éster (3) tiene una estructura representada mediante la Fórmula química (3). El compuesto de éster (3) es, por ejemplo, un éster de cadena alifática o un éster aromático. Por ejemplo, este es un compuesto de éster obtenido a través de la formación de enlaces de éster entre un ácido monocarboxílico y un monoalcohol. Cuando el compuesto de éster (3) es un éster de cadena alifática, R<sup>1</sup> es un grupo hidrocarburo alifático que puede incluir un heteroátomo. Por otra parte, cuando el compuesto de éster (3) es un éster aromático, R<sup>1</sup> tiene un anillo aromático. Preferentemente, el anillo aromático se une directamente a un átomo de carbono de un grupo carbonilo.

[Fórmula química 3]



(En donde cada uno de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> puede incluir un heteroátomo y el grupo hidrocarburo es uno alifático o aromático y tiene una estructura lineal, ramificada o cíclica).

El índice de átomos de carbono en los grupos hidrocarburo de R<sup>1</sup> es de 2 a 18 y el índice de átomos de carbono en los grupos hidrocarburo de R<sup>2</sup> es de 1 a 18.

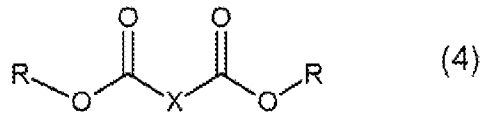
Como ejemplo específico del compuesto de éster (3), con respecto a un éster alifático, se pueden mencionar el decanoato de decilo, acetato de geranilo, miristato de isopropilo, palmitato de isopropilo, isovalerato de bencilo, acetoacetato de bencilo, n-octanoato de p-tolilo, 7,8-epoxiestearato de bencilo, 9,10-epoxiestearato de octilo, estearato de cetilo y similares.

Como ejemplo específico del compuesto de éster (3), con respecto a un éster aromático, se pueden mencionar el fenilacetato de isoamilo, benzoato de 2-etilhexilo, 4-hidroxibenzoato de hexilo y similares.

#### <Compuesto de éster (4)>

El compuesto de éster (4) tiene una estructura representada mediante la Fórmula química (4). El compuesto de éster (4) es, por ejemplo, un éster de cadena alifática. Por ejemplo, este es un compuesto de éster obtenido a través de la formación de enlaces de éster entre un ácido dicarboxílico y dos monoalcoholes.

[Fórmula química 4]



(En donde cada uno de X y R es un grupo hidrocarburo C1-C22 que puede incluir un heteroátomo y el grupo hidrocarburo es uno alifático o aromático y tiene una estructura lineal, ramificada o cíclica. Los dos R son iguales o diferentes entre sí).

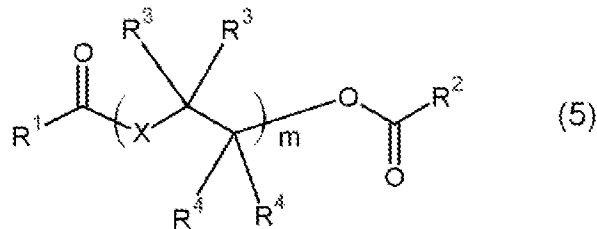
El índice de átomos de carbono en los grupos hidrocarburo de X y R es preferentemente de 2 a 18. El índice de átomos de carbono es, particularmente, por ejemplo, de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21 o 22 y puede estar en el intervalo entre los dos valores ejemplificados en el presente documento. Como heteroátomo de X y R, se pueden mencionar el átomo de oxígeno, átomo de azufre, átomo de nitrógeno y similares. Además, X es preferentemente un grupo alquileo C2-C16.

Como ejemplo específico del compuesto de éster (4), se pueden mencionar el succinato de di-2-etilhexilo, adipato de di-2-butoxietilo, adipato de di-2-etilhexilo, adipato de diisononilo, azelato de di-2-etilhexilo, sebacato de di-2-etilhexilo y similares.

<Compuesto de éster (5)>

El compuesto de éster (5) tiene una estructura representada mediante la Fórmula química (5). El compuesto de éster (5) es, por ejemplo, un éster de etilen glicol. Por ejemplo, este es un compuesto de éster obtenido a través de la formación de enlaces de éster entre dos ácidos monocarboxílicos y un dialcohol.

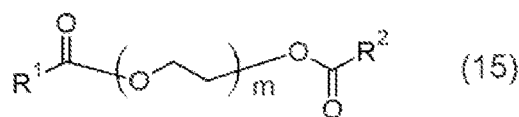
[Fórmula química 5]



(En donde X es un átomo de oxígeno o un grupo hidrocarburo C1-C22 que incluye un átomo de oxígeno y el grupo hidrocarburo es uno alifático o aromático y tiene una estructura lineal, ramificada o cíclica. Cada uno de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> es un grupo hidrocarburo C1-C22 que puede incluir un heteroátomo y el grupo hidrocarburo es uno alifático o aromático y tiene una estructura lineal, ramificada o cíclica. Cada uno de R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo C1-C22 que puede incluir un heteroátomo y el grupo hidrocarburo es uno alifático o aromático y tiene una estructura lineal, ramificada o cíclica. m es un número entero de 1 a 20. Los dos R<sup>3</sup> son iguales o diferentes entre sí. Los dos R<sup>4</sup> son iguales o diferentes entre sí).

El compuesto de éster (5) incluye preferentemente un compuesto de éster representado mediante la Fórmula química (15). Es decir, en la Fórmula química (5), X es preferentemente un átomo de oxígeno y R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son preferentemente un átomo de hidrógeno.

[Fórmula química 15]



El índice de átomos de carbono en los grupos hidrocarburo de X y R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> es preferentemente de 2 a 18. El índice de átomos de carbono es, particularmente, por ejemplo, de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21 o 22 y puede estar en el intervalo entre los dos valores ejemplificados en el presente documento. Como heteroátomo de R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup>, se pueden mencionar el átomo de oxígeno, átomo de azufre, átomo de nitrógeno y similares. m es preferentemente de 1 a 10, y es, particularmente, por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16,

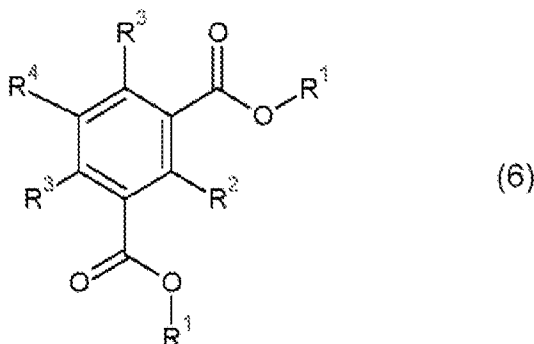
17, 18, 19 o 20, y puede estar en el intervalo entre los dos valores ejemplificados en el presente documento.

Como ejemplo específico del compuesto de éster (5), se pueden mencionar el dibenzoato de dietilenglicol, di(2-etilhexanoato) de trietilen glicol, dilaurato de propilen glicol y similares.

5 <Compuesto de éster (6)>

10 El compuesto de éster (6) tiene una estructura representada mediante la Fórmula química (6). El compuesto de éster (6) es, por ejemplo, un éster aromático. Por ejemplo, este es un compuesto de éster obtenido a través de la formación de enlaces de éster entre un ácido dicarboxílico aromático y dos monoalcoholes.

[Fórmula química 6]



15 (En donde dos R<sup>1</sup> son iguales o diferentes, y cada uno es un grupo hidrocarburo C1-C22 que puede incluir un heteroátomo y el grupo hidrocarburo es uno alifático o aromático y tiene una estructura lineal, ramificada o cíclica. Cada uno de R<sup>2</sup> a R<sup>4</sup> es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo C1-C22 que puede incluir un heteroátomo y el grupo hidrocarburo es uno alifático o aromático y tiene una estructura lineal, ramificada o cíclica. Los dos R<sup>3</sup> son iguales o diferentes entre sí).

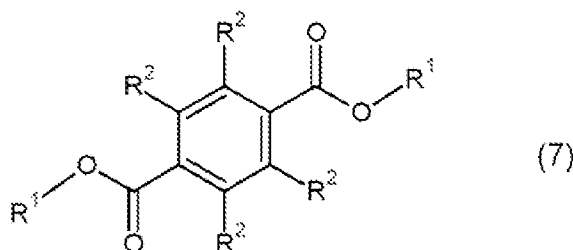
20 El índice de átomos de carbono en los grupos hidrocarburo de R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> es preferentemente de 2 a 18. El índice de átomos de carbono es, particularmente, por ejemplo, de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21 o 22 y puede estar en el intervalo entre los dos valores ejemplificados en el presente documento. Como heteroátomo de R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup>, se pueden mencionar el átomo de oxígeno, átomo de azufre, átomo de nitrógeno y similares. R<sup>2</sup> a R<sup>4</sup> son preferentemente un átomo de hidrógeno.

25 Como ejemplo específico del compuesto de éster (6), se pueden mencionar el isoftalato de dietilo, isoftalato de ciclohexilo, isoftalato de di-2-etilhexilo, isoftalato de di-n-octilo, isoftalato de diisononilo y similares.

30 <Compuesto de éster (7)>

El compuesto de éster (7) tiene una estructura representada mediante la Fórmula química (7). El compuesto de éster (7) es, por ejemplo, un éster aromático. Por ejemplo, este es un compuesto de éster obtenido a través de la formación de enlaces de éster entre un ácido dicarboxílico aromático y dos monoalcoholes.

[Fórmula química 7]



35 (En donde dos R<sup>1</sup> son iguales o diferentes, y cada uno es un grupo hidrocarburo C1-C22 que puede incluir un heteroátomo y el grupo hidrocarburo es uno alifático o aromático y tiene una estructura lineal, ramificada o cíclica. Cuatro R<sup>2</sup> son iguales o diferentes entre sí, y cada uno es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo C1-C22 que puede incluir un heteroátomo y el grupo hidrocarburo es uno alifático o aromático y tiene una estructura lineal,

40

ramificada o cíclica).

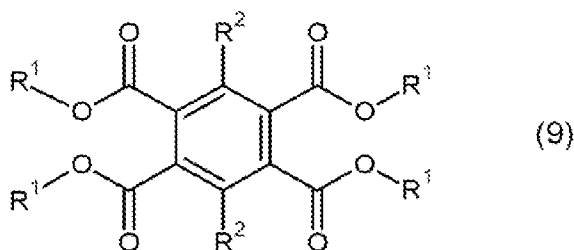
El índice de átomos de carbono en los grupos hidrocarburo de R<sup>1</sup> o R<sup>2</sup> es preferentemente de 2 a 18. El índice de átomos de carbono es, particularmente, por ejemplo, de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21 o 22 y puede estar en el intervalo entre los dos valores ejemplificados en el presente documento. Como heteroátomo de R<sup>1</sup> a R<sup>2</sup>, se pueden mencionar el átomo de oxígeno, átomo de azufre, átomo de nitrógeno y similares. R<sup>2</sup> es preferentemente un átomo de hidrógeno.

Como ejemplo específico del compuesto de éster (7), se pueden mencionar el tereftalato de dietilo, tereftalato de ciclohexilo, tereftalato de di-2-etilhexilo, tereftalato de di-n-octilo, tereftalato de diisononilo y similares.

<Compuesto de éster (9)>

El compuesto de éster (9) tiene una estructura representada mediante la Fórmula química (9). El compuesto de éster (9) es, por ejemplo, un éster aromático. Por ejemplo, este es un compuesto de éster obtenido a través de la formación de enlaces de éster entre ácido tetracarboxílico aromático y cuatro monoalcoholes.

[Fórmula química 9]



(En donde cuatro R<sup>1</sup> son iguales o diferentes, y cada uno es un grupo hidrocarburo C1-C22 que puede incluir un heteroátomo y el grupo hidrocarburo es uno alifático o aromático y tiene una estructura lineal, ramificada o cíclica. Dos R<sup>2</sup> son iguales o diferentes entre sí, y cada uno es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo C1-C22 que puede incluir un heteroátomo y el grupo hidrocarburo es uno alifático o aromático y tiene una estructura lineal, ramificada o cíclica).

El índice de átomos de carbono en los grupos hidrocarburo de R<sup>1</sup> a R<sup>2</sup> es preferentemente de 2 a 18. El índice de átomos de carbono es, particularmente, por ejemplo, de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21 o 22 y puede estar en el intervalo entre los dos valores ejemplificados en el presente documento. Como heteroátomo de R<sup>1</sup> a R<sup>2</sup>, se pueden mencionar el átomo de oxígeno, átomo de azufre, átomo de nitrógeno y similares. R<sup>2</sup> es preferentemente un átomo de hidrógeno.

Como ejemplo específico del compuesto de éster (9), se pueden mencionar el piromelitato de tetrametilo, piromelitato de tetra-2-etilhexilo, piromelitato de tetra-n-octilo, piromelitato de tetraisononilo y similares.

<Método para la obtención o fabricación del compuesto de éster (B), método de formulación del mismo y cantidad de formulación>

No existe ninguna limitación particular con respecto al compuesto de éster (B) y se pueden usar aquellos fabricados mediante métodos de fabricación conocidos, productos disponibles en el mercado y aquellos disponibles como reactivos y similares.

Como método de fabricación conocido, se pueden mencionar, por ejemplo, la reacción de deshidratación y condensación de ácidos carboxílicos y alcoholes, la reacción de transesterificación de ésteres y alcoholes y la reacción de esterificación de cloruros de ácidos carboxílicos y alcoholes. En el presente documento, algunos de los compuestos de éster se pueden fabricar mediante la epoxidación o hidrogenación de la parte insaturada de un compuesto análogo disponible en el mercado o mediante la conversión parcial de un producto disponible en el mercado, por ejemplo, mediante la reacción de sustitución y reacción de acoplamiento de un compuesto de éster disponible en el mercado.

Como producto disponible en el mercado, se pueden mencionar, por ejemplo, el tetra-2-etilhexil éster de ácido piromelítico obtenido como "UL-80 (nombre comercial)" a través de ADEKA Corporation, tereftalato de di-2-etilhexilo obtenido como "DOTP (nombre comercial)" a través de J-PLUS Co., Ltd. y bis(2-etilhexanoato) de trietilen glicol obtenido como "Proviplast 1783" a través de SANKO CO., LTD.

No existe ninguna limitación particular sobre cómo se formula el compuesto de éster (B) de la presente invención hasta dar la composición de recubrimiento. El compuesto de éster (B) se puede formular durante el proceso de dispersión de recubrimiento o se puede formular durante el proceso final.

5 El compuesto de éster (B) de la presente invención está contenido entre un 0,1 y un 15 % en masa, preferentemente de un 0,4 a un 10 % en masa y especial y preferentemente de un 0,5 a un 8 % en masa, en los sólidos de la composición de la presente invención. Cuando el contenido del compuesto de éster (B) está en el intervalo mencionado anteriormente, la velocidad de disolución del óxido cuproso se puede ajustar para lograr un equilibrio con la velocidad de disolución de la resina, manteniendo, de este modo, la propiedad antiincrustante durante un largo periodo de tiempo. Además, no se producirá ningún defecto en la película (grietas y similares) en la película de recubrimiento antiincrustante después de dejar que la película se sumerja en agua de mar durante un periodo predeterminado.

1-3. Óxido cuproso (C)

15 El contenido de óxido cuproso (C) en la composición de la presente invención no está particularmente limitado. La relación de contenido de óxido cuproso (C) y compuesto de éster (B) (convertido como contenido sólido) según la relación en masa (óxido cuproso (C)/compuesto de éster (B)) es normalmente de 0,5 a 120, preferentemente de 1 a 90 y preferente y adicionalmente de 3 a 60. Cuando el contenido de óxido cuproso (C) está en el intervalo mencionado anteriormente, la propiedad antiincrustante se puede mantener durante un largo periodo de tiempo.

20 Cuando el tamaño de partícula promedio del óxido cuproso (C) es de 0,5 a 50  $\mu\text{m}$  (método del contador Coulter), la propiedad antiincrustante se puede mantener de manera más destacada.

25 Desde el punto de vista de la estabilidad de vida útil a largo plazo, el óxido cuproso (C) se trata preferentemente en superficie con glicerina, sacarosa, ácido esteárico, ácido láurico, lecitina, aceite mineral y similares. Cuando el óxido cuproso (C) se recubre con uno cualquiera de glicerina, sacarosa y ácido esteárico, la propiedad antiincrustante a largo plazo se puede mantener de manera más destacada.

30 1-4. Otros componentes

La composición de recubrimiento antiincrustante de la presente invención se puede formular con resina termoplástica (D), otra resina (E), otros aditivos (F), otro agente antiincrustante (G) y similares, además del copolímero (A), el compuesto de éster (B) y el óxido cuproso (C), si fuera necesario. Por consiguiente, se puede lograr un efecto antiincrustante superior adicional.

<Resina termoplástica (D)>

40 Como resina termoplástica (D), se pueden mencionar, por ejemplo, la colofonia, el derivado de colofonia y las sales metálicas del mismo, el ácido monocarboxílico y las sales del mismo o la resina de hidrocarburo alicíclico y similares.

45 Como colofonia, se pueden ejemplificar la colofonia de aceite de resina, colofonia de goma, colofonia de madera y similares. Como derivado de colofonia, se pueden ejemplificar la colofonia hidrogenada, colofonia desproporcionada, colofonia modificada con ácido maleico, colofonia formilada, colofonia polimerizada y similares. El reactivo del compuesto metálico y la colofonia se puede usar como sal metálica de la colofonia y sal metálica del derivado de colofonia. Como sal metálica de la colofonia, se pueden mencionar, por ejemplo, la sal de zinc (o cobre) de resina de goma, sal de zinc (o cobre) de colofonia de madera, sal de zinc (o cobre) de colofonia de aceite de resina y similares. Como sal metálica del derivado de colofonia, se pueden mencionar la sal de zinc (o cobre) de colofonia hidrogenada, sal de zinc (o cobre) de colofonia desproporcionada, sal de zinc (o cobre) de colofonia modificada con ácido maleico, sal de zinc (o cobre) de colofonia formilada, sal de zinc (o cobre) de colofonia polimerizada y similares.

50 Como ácido monocarboxílico, se pueden mencionar, por ejemplo, el ácido graso que tiene aproximadamente de 5 a 30 átomos de carbono, ácido graso sintético, ácido nafténico y similares. Como sal de ácido monocarboxílico, se pueden mencionar la sal de cobre, sal de zinc, sal de magnesio, sal de calcio y similares.

55 Como resinas de hidrocarburos alicíclicos, se pueden mencionar Quintone 1500, Quintone 1525L y Quintone 1700 (nombre comercial, disponible a través de Zeon Corporation) y similares como productos disponibles en el mercado, por ejemplo.

60 Especialmente, en términos de proporcionar una dureza de película adecuada y resistencia al agua a la composición de la presente invención, la composición de la presente invención comprende preferentemente al menos uno seleccionado de colofonia, derivado de colofonia y sales metálicas del mismo como resina termoplástica (D). Además, en términos de mejorar la resistencia al agrietamiento y la resistencia al agua, la composición comprende preferentemente sal de cobre o sal de zinc de colofonia o derivado de colofonia.

65 El contenido de resina termoplástica (D) en la composición de la presente invención normalmente es de 1 a 80 partes

en masa, preferentemente de 10 a 50 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del copolímero (A). Cuando el contenido de la resina termoplástica (D) es menor de 1 parte en masa, no se puede presentar de manera suficiente el efecto para la prevención de la adhesión de organismos incrustantes acuáticos, especialmente durante el período de anclaje. Cuando el contenido de resina termoplástica (D) supera las 80 partes en masa, tienden a producirse defectos en la película de recubrimiento, tales como grietas y delaminación, siendo incapaz, de este modo, de presentar un efecto suficiente para la prevención de la adhesión de organismos incrustantes acuáticos. El contenido de la resina termoplástica (D) es, por ejemplo, de 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75 u 80 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del copolímero (A) y puede estar en el intervalo entre los dos valores ejemplificados en el presente documento.

<Otra resina (E)>

Al permitir que la composición de recubrimiento antiincrustante de la presente invención incluya otra resina (E), se puede reducir el coste sin deteriorar el efecto de la presente invención. Además, se puede obtener un efecto sinérgico con la propiedad de la resina (E).

Como otra resina (E), se pueden mencionar, por ejemplo, la resina (met)acrílica, resina alquídica, resina de poliéster, resina de caucho de cloruro, resina de vinilo, resina de petróleo, resina de terpenofenol (modificada), resina basada en celulosa, resina de éter de vinilo, resina epoxídica, resina de uretano, resina con inclusión de metal, resina con inclusión de compuesto de ion dipolar, resina de silicona y similares.

La otra resina (E) en la composición de la presente invención se puede incluir en un intervalo que no deteriore la velocidad de disolución de la película y las propiedades de la película adecuadas en agua de mar. Tal contenido es de 1 a 200 partes en masa, preferentemente de 20 a 100 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del copolímero (A).

<Otros aditivos (F)>

Además, si es necesario, la composición de recubrimiento antiincrustante de la presente invención puede incluir, adicionalmente, pigmento, colorante, agente antiespumante, agente anticorrosión, dispersante, agente de antisedimentación, agente deshidratante, plastificante, disolvente orgánico y similares, en un intervalo que no deteriore la velocidad de disolución de la película y las propiedades de la película adecuadas en agua de mar.

<Otro agente antiincrustante (G)>

Como otro agente antiincrustante (G), no existe ninguna limitación particular, siempre que sea una sustancia que tenga un efecto letal o repelente para los organismos incrustantes marinos. Por ejemplo, se pueden mencionar un producto químico inorgánico y un producto químico orgánico.

Como producto químico inorgánico, se pueden mencionar, por ejemplo, el tiocianato cuproso (nombre genérico: rodanuro de cobre), cuproníquel, cobre en polvo, óxido de zinc y similares. Entre estos, resulta particularmente preferible el rodanuro de cobre.

Como producto químico orgánico, se pueden mencionar, por ejemplo, los compuestos orgánicos de cobre, tales como 2-mercaptopiridina-N-óxido de cobre (nombre genérico: piritona de cobre) y similares; los compuestos orgánicos de zinc, tales como 2-mercaptopiridina-N-óxido de zinc (nombre genérico: piritona de zinc), etilenbis(ditiocarbamato) de zinc (nombre genérico: zineb), bis(dimetilditiocarbamato) de zinc (nombre genérico: ziram), bis(dimetilditiocarbamato) etilenbis(ditiocarbamato)dizinc (nombre genérico: policarbamato) y similares; los compuestos orgánicos de boro, tales como piridina-trifenilborano, 4-isopropilpiridina-difenilmetilborano, 4-fenilpiridina-difenilborano, trifenilboro-n-octadecilamina, trifenil[3-(2-etilhexiloxi)propilamina]boro y similares; los compuestos de maleimida, tales como 2,4,6-tricloromaleimida, N-(2,6-dietilfenil)2,3-dicloromaleimida y similares; y otros compuestos, tales como 4,5-dicloro-2-n-octil-3-isotiazolona (nombre genérico: Sea-nine 211), 3,4-diclorofenil-N-N-dimetilurea (nombre genérico: Diuron), 2-metiltio-4-t-butilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina (nombre genérico: Irgarol 1051), 2,4,5,6-tetracloroisofaltonitrilo (nombre genérico: Clorotalonil), N-diclorofluorometiltio-N',N'-dimetil-N-p-tolilsulfamida (nombre genérico: Tolilfluánida), N-diclorometiltio-N',N'-dimetil-N-fenilsulfamida (nombre genérico: Diclofluánida), 2-(4-tiazolil)bencimidazol (nombre genérico: Tiabendazol), 3-(benzo[b]tien-2-il)-5,6-dihidro-1,4,2-oxatiazina-4-óxido (nombre genérico: Betoxazina), 2-(p-clorofenil)-3-ciano-4-bromo-5-trifluorometilpirrol (nombre genérico: ECONEA 028), 4-[1-(2,3-dimetilfenil)etil]-1H-imidazol (nombre genérico: Medetomidina) y similares. Entre estos, resultan preferibles la piritona de zinc, la piritona de cobre, el piridina-trifenilborano, el 4-isopropilpiridina-difenilmetilborano, la Betoxazina, el Zineb, la Sea-nine 211 y la Irgarol 1051 y resultan más preferibles la piritona de cobre, la piritona de zinc, la Sea-nine 211, el piridina-trifenilborano y la Betoxazina. Estos agentes antiincrustantes se pueden usar solos o se pueden usar dos o más de estos en combinación.

El contenido del agente antiincrustante (G) en la composición de la presente invención no está particularmente limitado. En el presente documento, el contenido en los sólidos de la composición de la presente invención es normalmente del 0,1 al 75 % en masa, preferentemente del 1 al 60 % en masa. En los casos en los que el contenido

del agente antiincrustante (G) supere el 75 % en masa, la película de recubrimiento formada se debilitaría y la propiedad de adhesión con el objeto sobre el que se forma la película de recubrimiento se debilitaría. Por lo tanto, no se puede obtener completamente la función como película de recubrimiento antiincrustante.

5 2. Método de fabricación de la composición de recubrimiento antiincrustante

La composición de recubrimiento antiincrustante de la presente invención se puede fabricar mediante el mezclado y la dispersión de una solución de mezcla que incluye el copolímero (A), el compuesto de éster (B), el óxido cuproso (C) y otros aditivos.

10 El contenido del copolímero, el agente antiincrustante y similares en la solución de la mezcla se ajustarán de modo que se pueda satisfacer el contenido del copolímero, el agente antiincrustante y similares en la composición de recubrimiento antiincrustante.

15 En cuanto a la solución de la mezcla, los ingredientes, tales como el copolímero, el agente antiincrustante y similares se disuelven o dispersan preferentemente en el disolvente. Como disolvente, se pueden usar disolventes orgánicos similares a aquellos mencionados anteriormente.

20 Como dispersante, se puede usar adecuadamente, por ejemplo, el que se puede usar como micropulverizador. Por ejemplo, se pueden usar un homomezclador, un molino de arena, un molino de bolas y similares disponibles en el mercado. Además, la solución de la mezcla se puede mezclar y dispersar mediante el uso de un recipiente equipado con agitador que incluye perlas de vidrio para el mezclado y la dispersión.

25 3. Método para el tratamiento antiincrustante, película de recubrimiento antiincrustante y objeto recubierto

El método para el tratamiento antiincrustante de la presente invención se caracteriza por que se forma una película de recubrimiento antiincrustante usando la composición de recubrimiento antiincrustante explicada anteriormente sobre la superficie de un objeto que se somete a recubrimiento. El método para el tratamiento antiincrustante de la presente invención puede evitar la adhesión de organismos incrustantes acuáticos mediante la disolución gradual de la superficie de la película de recubrimiento antiincrustante de tal manera que la superficie de la película de recubrimiento se renueve continuamente. Después de la disolución de la película de recubrimiento, se puede presentar continuamente el efecto antiincrustante mediante el recubrimiento adicional con la composición.

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

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

50 La película de recubrimiento antiincrustante producida usando la composición de recubrimiento antiincrustante anterior de acuerdo con una realización de la presente invención puede presentar una velocidad de disolución y propiedades de la película de recubrimiento en agua de mar adecuadas. Además, la propiedad de renovación de la superficie estable puede permanecer constante durante un largo periodo de tiempo y se puede ejercer eficazmente el efecto antiincrustante deseado. Asimismo, la película de recubrimiento puede ejercer ventajosamente un rendimiento de recubrimiento adicional excelente.

55 El espesor de la película de recubrimiento antiincrustante se puede seleccionar adecuadamente dependiendo del tipo de objeto sobre el que se va a formar la película de recubrimiento, la velocidad de navegación de un barco, la temperatura del agua de mar y similares. Por ejemplo, cuando el objeto sobre el que se forma una película de recubrimiento es el fondo de un barco, el espesor de la película de recubrimiento antiincrustante es normalmente de 50 a 700  $\mu\text{m}$  y, preferentemente, de 100 a 600  $\mu\text{m}$ .

60 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 como para no provocar defectos en la película de recubrimiento, tales como flujo en frío.

65 El objeto recubierto de la presente invención tiene la película de recubrimiento antiincrustante sobre su superficie. El objeto recubierto de la presente invención puede tener la película de recubrimiento antiincrustante sobre la totalidad

de la superficie del mismo o sobre la superficie parcial del mismo.

El objeto recubierto de la presente invención está provisto de una película de recubrimiento que tiene una propiedad estable de renovación de la superficie a largo plazo y un rendimiento de recubrimiento adicional excelente, dado que se mejoran la velocidad de disolución y las propiedades de la película de recubrimiento en agua de mar adecuadas. Por consiguiente, el objeto recubierto se puede aplicar preferentemente a los barcos mencionados anteriormente (en particular, fondos de barcos), herramientas de pesca, estructuras sumergidas en agua de mar, etc. Por ejemplo, cuando la película de recubrimiento antiincrustante se forma sobre la superficie del fondo de un barco, la película de recubrimiento antiincrustante se disuelve gradualmente de la superficie, de modo que la superficie de la película de recubrimiento esté siempre renovada. Esto evita la adhesión de organismos incrustantes acuáticos.

Además, la velocidad de hidrólisis de la película de recubrimiento antiincrustante se controla adecuadamente. Por consiguiente, el barco puede mantener el rendimiento antiincrustante durante un largo periodo de tiempo. Por ejemplo, cuando el barco se encuentra en un estado estático, tal como durante el periodo de anclaje y durante el periodo de jarcia firme, apenas se produce adhesión y acumulación de organismos incrustantes acuáticos, presentando, de este modo, un efecto antiincrustante durante un largo periodo de tiempo.

Además, la superficie de la película de recubrimiento antiincrustante está básicamente libre de grietas o pelado incluso después de un largo periodo de tiempo. Por consiguiente, no resulta necesario retirar completamente la película de recubrimiento existente antes de volver a formar una nueva película de recubrimiento. Por tanto, mediante el recubrimiento adicional directo con la composición de la película de recubrimiento antiincrustante, se puede formar eficazmente la película de recubrimiento antiincrustante. Esto hace posible mantener continuamente el rendimiento antiincrustante de una manera sencilla y económica.

## 25 Ejemplos

En lo sucesivo en el presente documento, se proporcionan ejemplos y similares, que aclaran adicionalmente las características de la presente invención. Sin embargo, la presente invención no se limita a estos Ejemplos.

En lo sucesivo en el presente documento, se proporcionan ejemplos y similares, que aclaran adicionalmente las características de la presente invención. Sin embargo, la presente invención no se limita a estos Ejemplos.

En cada uno de los Ejemplos de producción, Ejemplos de producción comparativos, Ejemplos y Ejemplos comparativos, "%" indica "% en masa". La viscosidad se midió 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 (disponible a través de Tosoh Corporation)  
 Columna: TSK-gel Super HZM-M (disponible a través de Tosoh Corporation), dos columnas usadas  
 Caudal: 0,35 ml/min  
 Detector: IR  
 Temperatura del termostato de columna: 40 °C  
 Disolvente de desarrollo: THF

El contenido de materias no volátiles es un valor determinado de conformidad con la norma JIS K 5601-1-2:1999 (ISO 3251:1993) "Testing methods for paint components- Determination of non-volatile matter content" (Métodos de ensayo para componentes de pintura: determinación del contenido de materias no volátiles). Los sólidos es un valor calculado mediante el redondeo del valor del contenido de materias no volátiles obtenido mediante el método anterior a un decimal.

La formulación de cada componente que se muestra en la Tabla 1 está representada en gramos.

### 1. Ejemplo de producción

<Ejemplo de producción 1 (producción de solución que incluye monómero (c)-1)>

En un matraz equipado con un termómetro, condensador de reflujo, agitador y embudo de adición, se cargaron 270 g de monometil éter de propilen glicol (PGM), 96 g de óxido de zinc y 3 g de agua y la mezcla se calentó hasta 75 °C. Posteriormente, se añadió gota a gota durante 3 horas una mezcla de 85 g de ácido acrílico y 300 g de ácido nafténico (índice de acidez de 220 mg de KOH/g). Después de la adición gota a gota, la mezcla se curó adicionalmente durante 2 horas, obteniendo, de este modo, un líquido transparente de color amarillo pálido. El líquido se enfrió, seguido de la adición de PGM, de modo que el contenido de materias no volátiles fuera del 50 %, obteniendo, de este modo, una solución que incluye el monómero (c)-1. Los sólidos de esta solución fueron del 50,5 %.

<Ejemplo de producción 2 (producción de solución que incluye monómero (c)-2)>

## ES 2 970 508 T3

- En un matraz equipado con un termómetro, condensador de reflujo, agitador y embudo de adición, se cargaron 350 g de monometil éter de propilen glicol (PGM), 96 g de hidróxido de cobre y 3 g de agua y la mezcla se calentó hasta 75 °C. Posteriormente, se añadió gota a gota durante 3 horas una mezcla de 70 g de ácido acrílico y 330 g de colofonia hidrogenada (HYPALE CH, disponible a través de ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.). Después de la adición
- 5 gota a gota, la mezcla se curó adicionalmente durante 5 horas, obteniendo, de este modo, un líquido transparente de color verde oscuro. El líquido se enfrió, seguido de la adición de PGM, de modo que el contenido de materias no volátiles fuera del 50 %, obteniendo, de este modo, una solución que incluye el monómero (c)-2. Los sólidos de esta solución fueron del 50,2 %.
- 10 <Ejemplo de producción 3 (producción de solución de copolímero A-1)>
- En un matraz equipado con un termómetro, condensador de reflujo, agitador y embudo de adición, se cargaron 200 g de xileno. En una atmósfera de nitrógeno con agitación a  $85\pm 5$  °C, se añadió gota a gota durante 2 horas una mezcla de 270 g de acrilato de triisopropil sililo, 200 g de metacrilato de metilo, 30 g de acrilato de 2-metoxi etilo y 2,4 g de
- 15 1,1,3,3-tetrametilbutil peroxi-2-etil hexanoato como iniciador de la polimerización. La mezcla de reacción se agitó a la misma temperatura durante 1 hora y, a continuación, se añadieron 0,3 g de 1,1,3,3-tetrametilbutil peroxi-2-etil hexanoato cada 1 hora durante 5 veces, completando, de este modo, la reacción de polimerización. Se añadió xileno de modo que el contenido de materias no volátiles fuera del 50 % y el producto se disolvió para dar el triorganosilil éster que incluía la solución de copolímero A-1. La viscosidad de la solución de copolímero obtenida fue de 300 mPa·s
- 20 (25 °C), el contenido de materias no volátiles fue del 49,5 % y el Mw fue de 47.700.
- <Ejemplo de producción 4 a Ejemplo de producción 9 (producción de soluciones de copolímero A-2 a A-7)>
- Se usaron el disolvente orgánico, el monómero y el iniciador de la polimerización mostrados en la Tabla 1 en la cantidad mencionada en la tabla y la polimerización se realizó mediante procesos similares a aquellos del Ejemplo de
- 25 producción 3, obteniendo, de este modo, soluciones de copolímero A-2 a A-7. Se determinaron el contenido de materias no volátiles, la viscosidad y el peso molecular promedio en peso de cada una de las soluciones de copolímero. Los resultados se muestran en la Tabla 1.
- 30 <Ejemplos de producción 10 a 12 (producción de soluciones de otra resina E-1 a E-3)>
- Se usaron el disolvente orgánico, el monómero y el iniciador de la polimerización mostrados en la Tabla 1 en la cantidad mencionada en la tabla y la polimerización se realizó mediante procesos similares a aquellos del Ejemplo de
- 35 producción 3, obteniendo, de este modo, soluciones de otra resina E-1 a E-3. Se determinaron el contenido de materias no volátiles, la viscosidad y el peso molecular promedio en peso de cada una de las soluciones de resina. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[Tabla 1]

Tabla 1		Ejemplo de producción											
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
		copolímero (A)										otra resina (E)	
disolvente orgánico en el reactor inicial	xileno	200	200	400	300	180	195	200	100	350	350		
	monometil éter de propilen glicol					20			100				
	acrilato de trisopropilsililo	270	120			270		120					
monómero (a)	metacrilato de trisopropilsililo		150	250	180			120					
	metacrilato de tri(2-etilhexil)sililo						200	30					
	acrilato de 2-metoxietilo	30	10	50	40	30		10					
monómero (b)	metacrilato de 2-metoxietilo		100	170	100	20	110	80		250	220		
	acrilato de 2-etoxietilo							10			10		
	metacrilato de 2-etoxietilo							10				5	
monómero (c)	acrilato de 2-(2-etoxietil)etilo							10				5	
	acrilato de etilo					20			300				
	acrilato de n-butilo		20		80		40	20		240	250		
monómero (c)	metacrilato de metilo	200	100	30	40	150	150	90				5	
	metacrilato de isobutilo				60								
	acrilato de ciclohexilo								100			5	
monómero (c)	estireno									10			
	monómero (c)-1								100				
	monómero (c)-2					10							
iniciador de la polimerización	inicial	2,4	4,7	30,0	4,8	2,4	5,0	4,6	1,0	14,8	14,5		
	adición posterior 5 veces	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	0,6	0,4	0,7	0,7	0,8		

(continuación)

Tabla 1		Ejemplo de producción													
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12				
disolvente orgánico añadido después de completar la reacción	xileno	300	300	0	200	300	305	300	300	300	300	300	300	150	150
	temperatura de reacción [°C] (dentro del intervalo de ±5 °C)	90	100	85	85	85	85	85	85	100	85	130	85	85	85
propiedad del copolímero	sólidos [%]	50	50	60	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	peso molecular promedio en peso [Mw]	48.000	52.000	13.000	53.000	48.000	55.000	51.000	8.000	8.000	30.000	35.000	35.000	35.000	35.000
	viscosidad [mPa·s] (25 °C)	300	350	200	350	300	430	360	96	110	150	150	150	150	150
	nombre	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	E-1	E-2	E-3	E-3	E-3	E-3	E-3

<Ejemplo de producción 13 (producción de solución de sal de zinc de colofonia)>

5 En un matraz equipado con un termómetro, un condensador de reflujo y un agitador, se cargaron 240 g de resina de goma disponible a través de China (WW) y 360 g de xileno y se añadieron 120 g de óxido de zinc de modo que todo el ácido de resina de la colofonia formara sal de zinc. La mezcla de reacción se deshidrató a reflujo a presión reducida durante 3 horas a entre 70 y 80 °C. A continuación, la mezcla de reacción se enfrió y se filtró para dar una solución de xileno de sal de zinc de colofonia (líquido transparente de color pardo oscuro, con aproximadamente el 50 % de sólidos). El contenido de materias no volátiles de la solución de xileno obtenida fue del 50,6 %.

10 2. Ejemplos y Ejemplos comparativos (producción de composición de recubrimiento)

Los componentes mostrados en las Tablas 2 a 4 se formularon según la relación (% en masa) que se muestra en las Tablas y se mezclaron y dispersaron con una perla de vidrio que tenía un diámetro de 1,5 a 2,5 mm, produciendo, de este modo, la composición de recubrimiento.

15 3. Ejemplos de ensayo 1 y 2 (ensayo de rotación y ensayo antiincrustante)

Se realizaron los siguientes ensayos con las composiciones de recubrimiento de los Ejemplos y Ejemplos comparativos.

20 <Ejemplo de ensayo 1 (ensayo de rotación)>

25 En el centro de un tanque, se colocó un tambor rotativo con un diámetro de 515 mm y una altura de 440 mm para permitir la rotación del tambor mediante un motor. El tanque también estaba provisto de un aparato de enfriamiento para mantener constante la temperatura del agua de mar y un controlador de pH automático para mantener constante el pH del agua de mar.

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

30 En primer lugar, se formó una película de recubrimiento anticorrosivo mediante la aplicación de un material de recubrimiento anticorrosivo (un A/C a base de vinilo epoxi) sobre una lámina de PVC rígida (71 x 100 x 1 mm), de modo que el espesor después del secado fuera de aproximadamente 50 a 250 µm, seguido de secado. Cada una de las composiciones de recubrimiento antiincrustante obtenidas en los Ejemplos y Ejemplos comparativos se aplicó sobre la película de recubrimiento anticorrosivo, de modo que el espesor después del secado fuera de aproximadamente 300 a 550 µm. El recubrimiento aplicado se secó durante 3 días a 40 °C y se preparó la placa de ensayo que tenía una película de recubrimiento antiincrustante.

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

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

50 12 meses y 24 meses después del ensayo de rotación, se secó la placa de ensayo y se examinó visualmente la superficie de cada película de recubrimiento para evaluar el estado de la película de recubrimiento. La evaluación se realizó del siguiente modo.

A: no se observan defectos.

B: se observan ligeramente grietas muy finas.

55 C: se observan grietas muy finas sobre toda la superficie de la película de recubrimiento.

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

<Ejemplo de ensayo 2 (ensayo antiincrustante)>

60 Cada una de las composiciones de recubrimiento obtenidas en los Ejemplos y Ejemplos comparativos se aplicó sobre ambas superficies de una placa de cloruro de vinilo duro (100 x 200 x 2 mm), de modo que el espesor de una película de recubrimiento seca fuera de aproximadamente 200 µm. El recubrimiento aplicado se secó durante 3 días a temperatura ambiente (25 °C) y se preparó la placa de ensayo que tenía la película de recubrimiento seca con un espesor de aproximadamente 200 µm. Esta placa de ensayo se sumergió a 1,5 m bajo el nivel del mar en Owase City, Mie Prefecture, Japón, y las incrustaciones de la placa de ensayo debidas a objetos adheridos se examinaron cada 6 meses.

El estado de la superficie de la película de recubrimiento se evaluó visualmente de conformidad con los criterios que se muestran a continuación.

- 5 A: los organismos incrustantes, tales como los mariscos o las algas, no se adhieren y el limo apenas se adhiere.  
 B: los organismos incrustantes, tales como los mariscos o las algas, no se adhieren, el limo se adhiere finamente (en la medida en que la superficie de la película de recubrimiento es observable) y el limo se puede retirar cuando se limpia suavemente con un cepillo.  
 10 C: los organismos incrustantes, tales como los mariscos o las algas, no se adhieren, pero el limo se adhiere de manera espesa (en la medida en que la superficie de la película de recubrimiento no es observable) y el limo no se puede retirar incluso cuando se limpia fuertemente con un cepillo.  
 X: se adhieren organismos incrustantes, tales como los mariscos o las algas.

Los resultados se muestran en la Tabla 2 a la Tabla 4.

15 De la Tabla 2 a la Tabla 4, se puede entender que las películas de recubrimiento formadas mediante el uso de las composiciones de recubrimiento de los Ejemplos de la presente invención (Ejemplos 1 a 28) pueden mantener una cantidad de disolución de la película estable en todos los periodos de tiempo y pueden lograr, además, una resistencia al agua, una propiedad antiagrietamiento y una adhesión superiores.

20 Además, resulta evidente que los resultados de los Ejemplos 1 a 28 tienen un rendimiento antiincrustante a largo plazo superior en comparación con los resultados de los Ejemplos comparativos 1 a 4. Se supone que este resultado se ha logrado mediante la combinación del copolímero (A) que tiene un grupo éster de sililo hidrolizable, óxido cuproso (C) y un compuesto de éster (B) adecuado, lo que permite alcanzar el equilibrio entre la cantidad de disolución de la película y la velocidad de disolución del óxido cuproso (C), obteniendo, de este modo, un efecto para suprimir la formación de una capa de estructura.

25 Además, resulta evidente que este efecto se puede mantener incluso cuando se altera la formulación de la composición de recubrimiento (Ejemplos 15 a 28).

[Tabla 2]

componente		Ejemplo								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
copolímero (A)	A-1	31	31	31	31	31	31	31	31	31
compuesto de éster (B)	PAiPr	1								
	DAD		1							
	BAEH			1						
	AADBE				1					
	AAEH					1				
	AADiN						1			
	AzAEH							1		
	DOS								1	
	DEGDB									1
óxido cuproso (C)		45	45	45	45	45	45	45	45	45
otros aditivos (F) [pigmento]	óxido rojo	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	talco	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	óxido de zinc	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	óxido de titanio	1	1	1	1	1	1	1	1	1

(continuación)

componente		Ejemplo								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
otros aditivos (F) [agente deshidratante, agente anticorrosión]	tetraetoxi silano	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	agente tixotrópico de amida alifática	4	4	4	4	4	4	4	4	4
disolvente	xileno	9	9	9	9	9	9	9	9	9
total		100	100	100	100	100	100	100	100	100
Ejemplo de ensayo 1 Ensayo de rotación	cantidad promedio de disolución de la película de recubrimiento después de 12 meses (µm/mes)	4,6	4,7	4,5	4,2	4,0	4,6	3,9	5,2	5,3
	cantidad promedio de disolución de la película de recubrimiento después de 12 a 24 meses (µm/mes)	3,8	4,9	5,0	4,8	4,5	4,2	4,4	5,5	5,7
	evaluación del estado de la película de recubrimiento después de 12 meses	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	evaluación del estado de la película de recubrimiento después de 24 meses	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Ejemplo de ensayo 2 Ensayo antiincrustante	después de 6 meses	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	después de 12 meses	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	después de 18 meses	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	después de 24 meses	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	después de 30 meses	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[Tabla 3]

componente		Ejemplo					Ejemplo comparativo			
		10	11	12	13	14	1	2	3	4
copolímero (A)	A-1	31	31	31	31	31	31	31	31	31
compuesto de éster (B)	P-1783	1								
	m-PAEH		1							
	p-PAEH			1						
	TEHTM				1					
	UL-80					1				
óxido cuproso (C)		45	45	45	45	45	45	45	45	45

ES 2 970 508 T3

(continuación)

componente		Ejemplo					Ejemplo comparativo			
		10	11	12	13	14	1	2	3	4
otros aditivos (F) [pigmento]	óxido rojo	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	talco	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	óxido de zinc	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	óxido de titanio	1	1	1	1	1	1	1	1	1
otros aditivos (F) [plastificante]	DOP						1			
	DINP							1		
	DIDP								1	
	ESBO									1
otros aditivos (F) [agente deshidratante, agente anticorrimiento]	tetraetoxi silano	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	agente tixotrópico de amida alifática	4	4	4	4	4	4	4	4	4
disolvente	xileno	9	9	9	9	9	9	9	9	9
total		100	100	100	100	100	100	100	100	100
Ejemplo de ensayo 1 Ensayo de rotación	cantidad promedio de disolución de la película de recubrimiento después de 12 meses ( $\mu\text{m}/\text{mes}$ )	3,2	4,6	4,8	3,9	3,5	4,7	4,9	4,3	3,8
	cantidad promedio de disolución de la película de recubrimiento después de 12 a 24 meses ( $\mu\text{m}/\text{mes}$ )	3,1	5,1	5,2	3,8	3,7	3,9	4,1	3,7	2,9
	evaluación del estado de la película de recubrimiento después de 12 meses	A	A	A	A	A	A	B	B	C
	evaluación del estado de la película de recubrimiento después de 24 meses	A	A	A	A	A	C	C	C	X
Ejemplo de ensayo 2 Ensayo antiincrustante	después de 6 meses	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	después de 12 meses	A	A	A	A	A	A	B	C	B
	después de 18 meses	A	A	A	A	A	C	C	C	X
	después de 24 meses	A	A	A	A	A	C	X	X	X
	después de 30 meses	A	A	A	A	A	X	X	X	X

[Tabla 4]

componente	Ejemplo													
	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
copolímero (A)	A-1	31	6										5	5
	A-2		9	12,5	21,7	15,19	5,43	24,8	15				5	
	A-3								20,6				5	5
	A-4									15				5
	A-5					2,5								5
	A-6										31			
	A-7											15		
compuesto de éster (B)	PAIPr	1					0,5							0,5
	AADBE				0,5	1			0,5					0,5
	AADIN													
	DEGDB										1	0,5	0,5	0,5
	P-1783		0,5				1				0,5			0,5
	m-PAEH			2,5							1	0,5	0,5	0,5
	p-PAEH	1,5	1,5									0,5		
óxido cuproso (C)	TEHTM				1	1			1	2,5		0,5	0,5	0,5
	UL-80							1				0,5	0,5	0,5
		45	30	30	30	30	45	45	45	30	45	30	30	15
	piritiona de cobre	3	1,5	1,5	1,5	1,5	3	2	3	1,5	3	1,5		
agente anticorrosante (G)	piritiona de zinc											1,5	3	
	rodanuro de cobre							1						
	Zineb							2						
	SeaNine		0,5							0,5		2	2	3
	Econea					1						0,5	0,5	
	medetomidina		0,5	1	1					0,5		0,5	0,5	

componente		(continuación)													
		Ejemplo													
		15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
resina termoplástica (D)	solución de colofonia		7												
	solución de sal de zinc de colofonia		7	14	9,3	9,3	9,3	6,2		6,2	14		2	2	5
	solución de colofonia hidrogenada								1						
	NT-RMZ								7,5				3	4	10
	MP25			1											
	EVA15		0,5												
	TP-217		0,5												
TP-290				0,5											
otra resina (E)	E-1			2,5											2
	E-2					401	16,28								2
	E-3												8,5	8	5
otros aditivos (F) [pigmento]	óxido rojo	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	taíco	2	7	7	7	7	7	2	3	2	7	2	7	7	7
	óxido de zinc	4	14	14	14	14	14	4	2	4	14	4	14	14	14
	óxido de titanio	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
otros aditivos (F) [agente deshidratante, agente anticorrimiento]	tetraetoxi silano	1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1	0,5	1	0,5	1	0,5	0,5	1
	anhidrita de sulfato de calcio										0,5				
	agente tixotrópico de amida alifática	4	2	2	3	3	3	4	3	4	2	4	4	4	4
disolvente	4,5	8,5	8	7,5	8	8	6	5,5	13	9,7	9	4,5	4,5	4,5	4,5
total		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

(continuación)

componente	Ejemplo													
	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
cantidad promedio de disolución de la película de recubrimiento después de 12 meses (µm/mes)	5,1	6,7	6,2	5,9	5,6	6,3	5,3	5,7	6,2	5,4	2,8	6,1	6,4	7,5
	5,7	7,1	6,5	6,1	6,0	5,9	5,7	5,8	6,4	4,9	3,2	6,0	6,7	7,8
	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Ejemplo de ensayo 1 Ensayo de rotación	A	A	B	A	A	B	A	A	B	B	B	B	A	A
	A	B	B	A	A	B	A	A	B	B	B	B	A	B
	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Ejemplo de ensayo 2 Ensayo anticorrosivo	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B

## ES 2 970 508 T3

Los detalles de cada uno de los componentes mencionados en la Tabla 2 a la Tabla 4 son los siguientes.

(Compuesto de éster (B))

5 [Compuesto de éster (3)]

PAiPr: palmitato de isopropilo: nombre comercial "Palmitato de isopropilo" (disponible a través de TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.)

10 DAD: decanoato de decilo: nombre comercial "Decanoato de decilo" (disponible a través de TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.)

BAEH: benzoato de 2-etilhexilo: nombre comercial "Benzoato de 2-etilhexilo" (disponible a través de TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.)

15 [Compuesto de éster (4)]

AADBE: adipato de di(2-butoxietilo): nombre comercial "Adipato de bis(2-butoxietilo)" (disponible a través de TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.)

AAEH: adipato de di(2-etilhexilo): nombre comercial "Adipato de bis(2-etilhexilo)" (disponible a través de TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.)

20 AADiN: adipato de diisononilo: nombre comercial "Adipato de diisononilo" (disponible a través de Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)

AzAEH: azelato de di(2-etilhexilo): nombre comercial "Bis(2-etilhexil)azelato" (disponible a través de TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.)

25 DOS: sebacato de d(2-etilhexilo): nombre comercial "SANSO CIZER DOS" (disponible a través de New Japan Chemical Co., Ltd.)

[Compuesto de éster (5)]

30 DEGDB: dibenzoato de dietilen glicol: nombre comercial "Dibenzoato de dietilen glicol" (disponible a través de TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.)

P-1783: di(2-etilhexanoato) de trietilen glicol: nombre comercial "Proviplast 1783" (disponible a través de SANKO CO., LTD.)

35 [Compuesto de éster (6)]

m-PAEH: isoftalato de di(2-etilhexilo): nombre comercial "Isoftalato de bis(2-etilhexilo)" (disponible a través de TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.)

40 [Compuesto de éster (7)]

p-PAEH: tereftalato de di(2-etilhexilo): nombre comercial "Tereftalato de bis(2-etilhexilo)" (disponible a través de Sigma-Aldrich, Inc.)

45 [Compuesto de éster (8)] (que no forma parte de la invención tal como se concede).

TEHTM: trimelitato de tris(2-etilhexilo): nombre comercial "Trimelitato de tris(2-etilhexilo)" (disponible a través de TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.). El Ejemplo 13 contiene TEHTM y no forma parte de la invención, dado que los ésteres de fórmula/compuesto 8 no forman parte de la invención.

50 [Compuesto de éster (9)]

UL-80: piromelitato de tetra(2-etilhexilo): nombre comercial "UL-80" (disponible a través de ADEKA Corporation)

55 (Óxido cuproso (C))

Óxido cuproso: nombre comercial "NC-301" (disponible a través de NISSIN CHEMCO)

(Resina termoplástica (D))

60 Solución de colofonia: solución de xileno (50 % de sólidos) de colofonia de goma china (WV)

solución de sal de zinc de colofonia: se usó la producida en el Ejemplo de producción 13.

Solución de colofonia hidrogenada: nombre comercial "HYPALÉ CH" (solución de xileno con el 50 % de sólidos, disponible a través de ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)

65 NT-RMZ: solución de sal de zinc de colofonia hidrogenada: nombre comercial "NT-RMZ", con el 65 % de sólidos (disponible a través de Nitto Kasei Co., Ltd.)

MP 25: nombre comercial "Laroflex (nombre comercial registrado) MP 25" (disponible a través de BASF)

Dispersions & Resins)

EVA 15: nombre comercial "Novatec™ EVA LV440" (disponible a través de Japan Polylyene Corporation)

TP-217: nombre comercial "Nichigo-POLYESTER™ TP-217" (disponible a través de The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.)

5 TP-290: nombre comercial "Nichigo-POLYESTER™ TP-290" (disponible a través de The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.)

(Aditivos (F)) [pigmentos]

10 Óxido rojo: nombre comercial "TODA COLOR EP-13D" (disponible a través de Toda Pigment Corp.)

Talco: nombre comercial "CROWN TALC 3S" (disponible a través de Matsumura Sangyo Co., Ltd.)

Óxido de zinc: nombre comercial "Óxido de Zinc II" (disponible a través de Seido Chemical Industry Co., Ltd.)

Óxido de titanio: nombre comercial "FR-41" (disponible a través de FURUKAWA CO., LTD.)

15 (Aditivos (F)) [plastificantes]

DOP: ftalato de dioctilo: nombre comercial "DOP" (disponible a través de Mitsubishi Chemical Corporation)

DINP: ftalato de diisononilo: nombre comercial "Ftalato de diisononilo" (disponible a través de Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)

20 DIDP: ftalato de diisododecilo: nombre comercial "Ftalato de diisododecilo" (disponible a través de Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)

ESBO: aceite de soja epoxidado: nombre comercial "SANZO CIZER E-2000H" (disponible a través de New Japan Chemical Co., Ltd.)

25 (Aditivos (F)) [agente deshidratante, agente anticorrimiento]

Tetraetoxisilano: nombre comercial "Ortosilicato de tetraetilo" (disponible a través de TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.)

30 Agente tixotrópico de amida alifática: nombre comercial "Disparlon A603-20X" (disponible a través de Kusumoto Chemicals, Ltd.)

Anhidrita de sulfato de calcio: nombre comercial "D-1" (disponible a través de NORITAKE CO., LIMITED)

(Agente antiincrustante (G))

35 Piritiona de cobre: nombre comercial "copper Omadine" (disponible a través de Arch Chemical, Inc.)

Piritiona de zinc: nombre comercial "zinc Omadine" (disponible a través de Arch Chemical, Inc.)

Rodanuro de cobre: nombre comercial "Tiocianato cuproso (I)" (disponible a través de Sigma-Aldrich, Inc.)

Zineb: nombre comercial "Zineb" (disponible a través de Sigma-Aldrich, Inc.)

40 Sea Nine: nombre comercial "Sea Nine 211" (4,5-dicloro-2-n-octil-3-(2H)isotiazolina, con el 30 % de sólidos, solución de xileno, disponible a través de Rohm & Haas, Inc.)

Econia: nombre comercial "Econea 028" 2-(p-clorofenil)3-ciano-4-bromo-5-trifluorometil pirrol, disponible a través de JANSSEN PMP)

Medetomidina: nombre comercial "4-(1-(2,3-dimetilfenil)etil)-1H-imidazol" (disponible a través de Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)

45

4. Ejemplo de ensayo 3 (análisis elemental de la capa de película de recubrimiento)

El ensayo de rotación se llevó a cabo durante 18 meses de manera similar al Ejemplo de ensayo 1 (ensayo de rotación). Posteriormente, las placas de ensayo se secaron a 25 °C durante 72 horas. A continuación, se recubrió la pieza de ensayo con un recubrimiento de epoxi de color blanco a base de agua que incluía óxido de titanio, de modo que el espesor de la película seca fuera de aproximadamente 200 a 500 µm, seguido de secado a 25 °C durante 72 horas.

50

La pieza de ensayo después del ensayo de rotación se protegió mediante el proceso mencionado anteriormente y, a continuación, se recortó hasta alcanzar un tamaño óptimo, seguido de corte en sección transversal y pulido de superficie de la misma, y se usó como muestra de medición de SEM-EDS.

55

Como tratamiento previo de la medición de SEM-EDS, la muestra de medición se sometió a deposición de osmio y, a continuación, la observación de SEM de la sección transversal de la pieza de ensayo (tensión de aceleración de 20 kV, aumento de 230 veces) y cartografía de elementos (Cu, Fe y Ti) mediante análisis de EDS se realizaron usando SEM-EDS (JSM-6335F, disponible a través de JEOL Ltd.). Por consiguiente, se obtuvieron una imagen de SEM y una imagen de cartografía de elementos. El tiempo de medición de la cartografía de elementos mediante EDS fue de aproximadamente 12 minutos. Se muestra el intervalo de distribución de cada uno de Cu, Fe y Ti y se muestra cada una de las imágenes, incluyendo la imagen de SEM (cuatro imágenes pequeñas a la izquierda), con superposición (una imagen grande a la derecha), para determinar la presencia o no de una capa (capa de estructura) con elución de Cu derivada del óxido cuproso (C) como agente antiincrustante, seguido de la medición del espesor de tal capa según

60

65

el orden en  $\mu\text{m}$ .

- Los resultados de la medición se muestran en la Fig. 1 y la Fig. 2. La Fig. 1 es un resultado obtenido con la película de recubrimiento elaborada a partir del recubrimiento del Ejemplo 1 y la Fig. 2 es un resultado obtenido con la película de recubrimiento elaborada a partir del recubrimiento del Ejemplo comparativo 1. En la Fig. 1, se forma una capa que no tiene distribución de Cu con un espesor de 11  $\mu\text{m}$  en la capa superficial. Por el contrario, en la Fig. 2, se forma tal capa con un espesor de 24  $\mu\text{m}$ , que es más del doble. Además, el Fe se distribuye en la capa que no tiene distribución de Cu.
- 5
- 10 Se considera que el Cu se deriva del óxido cuproso y el Fe se deriva del óxido rojo. Por lo tanto, se supone que la capa que no tiene distribución de Cu en la capa superficial de la película de recubrimiento es una capa en la que el óxido cuproso (C) como agente antiincrustante se ha eluido de la capa superficial durante el período de ensayo de rotación de 18 meses, dejando, de este modo, óxido rojo, resina y otros componentes como residuos. Este resultado respalda el resultado del ensayo del Ejemplo de ensayo 1 en el ensayo de rotación en el que el estado de la película de recubrimiento se degradó después de 24 meses incluso cuando la película de recubrimiento continúa disolviéndose y el resultado del ensayo del Ejemplo de ensayo 2 en el ensayo antiincrustante en el que la propiedad antiincrustante se degradó después de 18 meses.
- 15

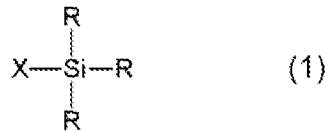
REIVINDICACIONES

1. Una composición de recubrimiento antiincrustante, que comprende:

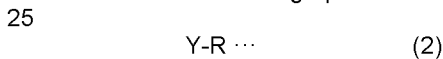
- 5 un copolímero (A);  
 un compuesto de éster (B); y  
 un óxido cuproso (C); en donde:

10 el copolímero (A) es un éster de triorganosililo que incluye un copolímero obtenido a partir de una mezcla de grupo triorganosililo que incluye un monómero (a), un monómero que contiene un átomo de oxígeno (b) y un monómero etilénicamente insaturado (c);  
 el monómero (a) se representa mediante la Fórmula química (1);  
 el monómero (b) se representa mediante la Fórmula química (2);  
 el monómero (c) es un monómero distinto del monómero (a) y el monómero (b) y puede copolimerizarse con el monómero (a) y el monómero (b);  
 15 el compuesto de éster (B) comprende al menos un compuesto de éster representado mediante la Fórmula química (3) a (7) y (9).

[Fórmula química 1]



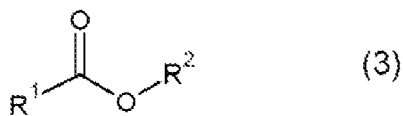
20 en donde tres R son iguales o diferentes entre sí y representan un grupo hidrocarburo C3-C8 ramificado en su posición  $\alpha$  o en su posición  $\beta$ ; y el grupo hidrocarburo es uno alifático o aromático y tiene una estructura lineal, ramificada o de anillo; X representa un grupo acrililoiloxi, grupo metacrililoiloxi, grupo maleinoiloxi, grupo fumariloiloxi o grupo itaconoiloxi;



en donde, R representa un grupo alquilo C2-C10 o un grupo arilo que tiene un átomo de oxígeno; e Y representa un grupo acrililoiloxi, grupo metacrililoiloxi, grupo maleinoiloxi, grupo fumariloiloxi o grupo itaconoiloxi;

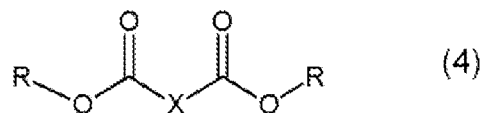
30

[Fórmula química 3]



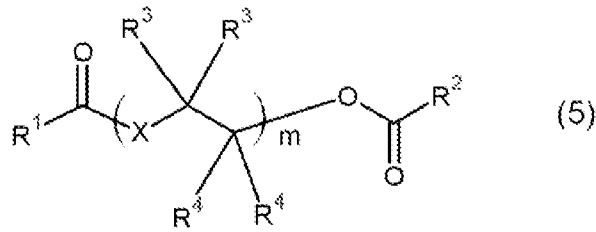
35 en donde cada uno de  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  es un grupo hidrocarburo que puede incluir un heteroátomo, el índice de átomos de carbono de  $\text{R}^1$  es de 2 a 22, el índice de átomos de carbono de  $\text{R}^2$  es de 1 a 22 y el grupo hidrocarburo es uno alifático o aromático y tiene una estructura lineal, ramificada o cíclica;

[Fórmula química 4]



40 en donde cada uno de X y R es un grupo hidrocarburo C1-C22 que puede incluir un heteroátomo y el grupo hidrocarburo es uno alifático o aromático y tiene una estructura lineal, ramificada o cíclica. Los dos R son iguales o diferentes entre sí;

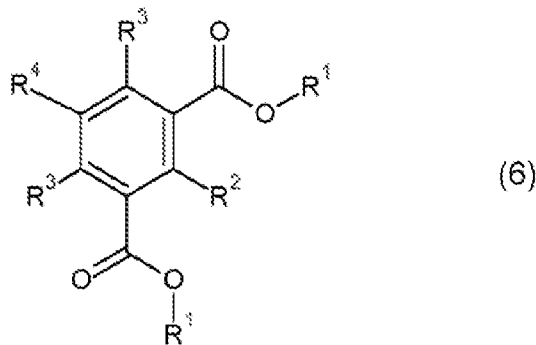
[Fórmula química 5]



5 en donde X es un átomo de oxígeno o un grupo hidrocarburo C1-C22 que incluye un átomo de oxígeno y el grupo hidrocarburo es uno alifático o aromático y tiene una estructura lineal, ramificada o cíclica. Cada uno de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> es un grupo hidrocarburo C1-C22 que puede incluir un heteroátomo y el grupo hidrocarburo es uno alifático o aromático y tiene una estructura lineal, ramificada o cíclica. Cada uno de R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo C1-C22 que puede incluir un heteroátomo y el grupo hidrocarburo es uno alifático o aromático y tiene una estructura lineal, ramificada o cíclica. m es un número entero de 1 a 20. Los dos R<sup>3</sup> son iguales o diferentes entre sí. Los dos R<sup>4</sup> son iguales o diferentes entre sí;

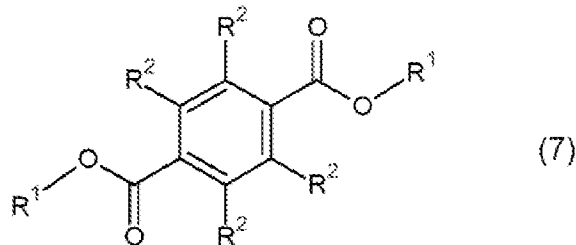
10

[Fórmula química 6]



15 en donde dos R<sup>1</sup> son iguales o diferentes, y cada uno es un grupo hidrocarburo C1-C22 que puede incluir un heteroátomo y el grupo hidrocarburo es uno alifático o aromático y tiene una estructura lineal, ramificada o cíclica. Cada uno de R<sup>2</sup> a R<sup>4</sup> es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo C1-C22 que puede incluir un heteroátomo y el grupo hidrocarburo es uno alifático o aromático y tiene una estructura lineal, ramificada o cíclica. Los dos R<sup>3</sup> son iguales o diferentes entre sí;

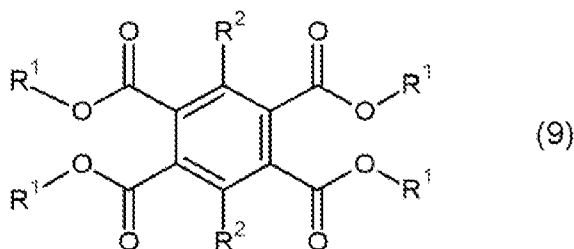
[Fórmula química 7]



20 en donde dos R<sup>1</sup> son iguales o diferentes, y cada uno es un grupo hidrocarburo C1-C22 que puede incluir un heteroátomo y el grupo hidrocarburo es uno alifático o aromático y tiene una estructura lineal, ramificada o cíclica. Cuatro R<sup>2</sup> son iguales o diferentes entre sí, y cada uno es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo C1-C22 que puede incluir un heteroátomo y el grupo hidrocarburo es uno alifático o aromático y tiene una estructura lineal, ramificada o cíclica;

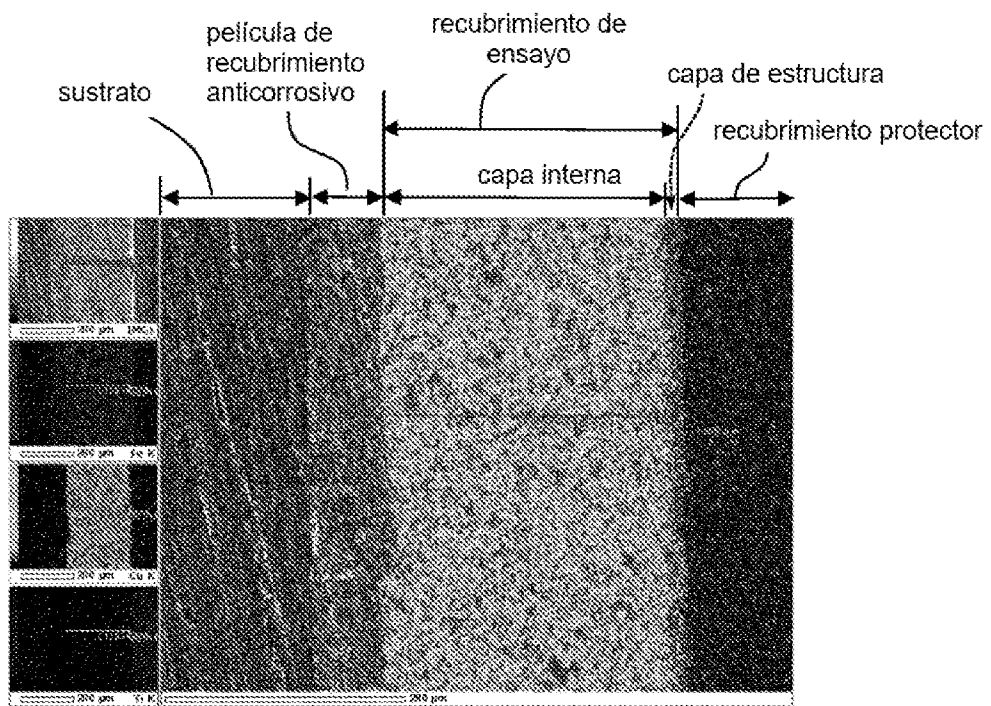
25

[Fórmula química 9]



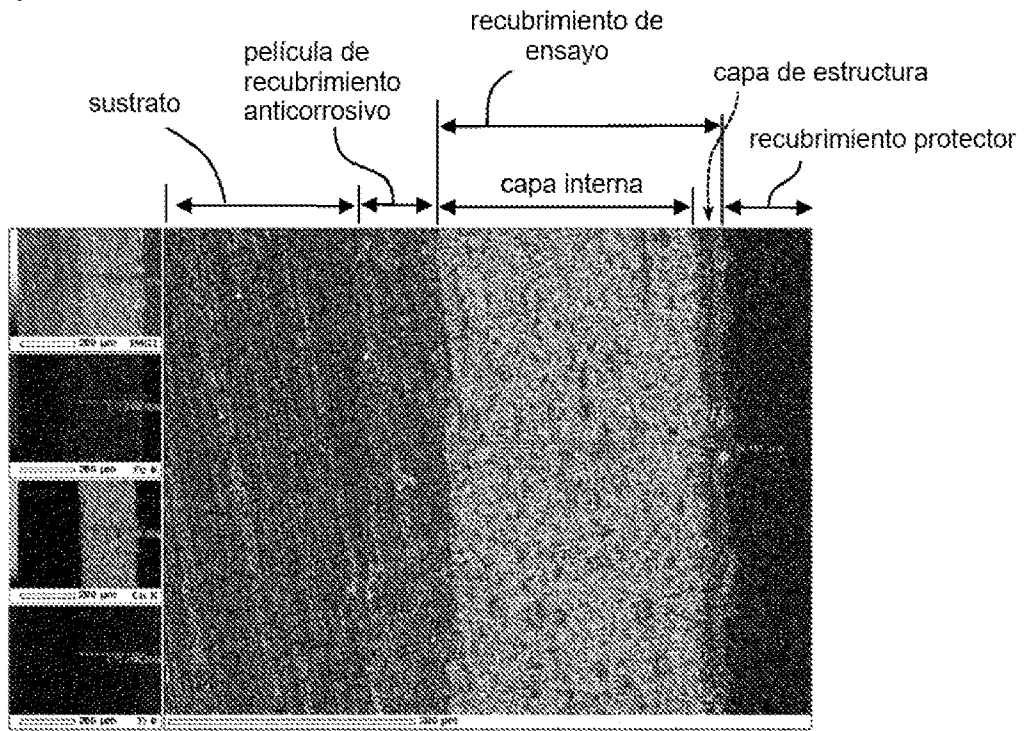
- 5 en donde cuatro R<sup>1</sup> son iguales o diferentes, y cada uno es un grupo hidrocarburo C1-C22 que puede incluir un heteroátomo y el grupo hidrocarburo es uno alifático o aromático y tiene una estructura lineal, ramificada o cíclica. Dos R<sup>2</sup> son iguales o diferentes entre sí, y cada uno es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo C1-C22 que puede incluir un heteroátomo y el grupo hidrocarburo es uno alifático o aromático y tiene una estructura lineal, ramificada o cíclica.
- 10 2. La composición de recubrimiento antiincrustante de la reivindicación 1, en donde el compuesto de éster (B) comprende el compuesto de éster representado mediante la Fórmula química (7).
3. La composición de recubrimiento antiincrustante de la reivindicación 2, en donde R<sup>2</sup> de la Fórmula química (7) es un átomo de hidrógeno.
- 15 4. La composición de recubrimiento antiincrustante de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el compuesto de éster (B) comprende el compuesto de éster representado mediante la Fórmula química (6).
5. La composición de recubrimiento antiincrustante de la reivindicación 4, en donde de R<sup>2</sup> a R<sup>4</sup> de la Fórmula química (6) son un átomo de hidrógeno.
- 20 6. La composición de recubrimiento antiincrustante de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el compuesto de éster (B) comprende el compuesto de éster representado mediante la Fórmula química (9).
- 25 7. La composición de recubrimiento antiincrustante de la reivindicación 6, en donde R<sup>2</sup> de la Fórmula química (9) es un átomo de hidrógeno.
8. La composición de recubrimiento antiincrustante de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el compuesto de éster (B) comprende el compuesto de éster representado mediante la Fórmula química (4).
- 30 9. La composición de recubrimiento antiincrustante de la reivindicación 8, en donde X en la Fórmula química (4) es un grupo alquileo C2-C16.
10. La composición de recubrimiento antiincrustante de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el compuesto de éster (B) comprende el compuesto de éster representado mediante la Fórmula química (5).
- 35 11. La composición de recubrimiento antiincrustante de la reivindicación 10, en donde X en la Fórmula química (5) es un átomo de oxígeno y R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> en la Fórmula química (5) son átomos de hidrógeno.
- 40 12. La composición de recubrimiento antiincrustante de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el compuesto de éster (B) comprende el compuesto de éster representado mediante la Fórmula química (3).
13. La composición de recubrimiento antiincrustante de la reivindicación 12, en donde R<sup>1</sup> de la Fórmula química (3) tiene un anillo aromático.
- 45 14. La composición de recubrimiento antiincrustante de la reivindicación 12, en donde R<sup>1</sup> de la Fórmula química (3) es un grupo hidrocarburo alifático que puede incluir un heteroátomo.
- 50 15. Un objeto recubierto que tiene una película de recubrimiento antiincrustante sobre una superficie del mismo, formándose la película de recubrimiento antiincrustante usando la composición de recubrimiento antiincrustante de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

Fig. 1



capa interna: 234,375  $\mu\text{m}$   
capa de estructura: 11,209  $\mu\text{m}$

Fig. 2



capa interna: 208,899 µm  
capa de estructura: 24,457 µm