



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 327 820**

51 Int. Cl.:
C09D 105/00 (2006.01)
C08L 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02708921 .8**
96 Fecha de presentación : **27.03.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1383841**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.01.2004**

54 Título: **Recubrimiento protector.**

30 Prioridad: **28.03.2001 SE 2001101096**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.11.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.11.2009

73 Titular/es: **Lyckeby Coatings AB.**
Corp. ID No. 556646-7311, P.O. Box 354
261 23 Landskrona, SE

72 Inventor/es: **Svensson, Sigfrid**

74 Agente: **Martín Santos, Victoria Sofía**

ES 2 327 820 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

Recubrimiento protector.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones en forma de soluciones acuosas que contienen por lo menos un polisacárido natural o derivados del mismo y por lo menos un compuesto poliamino polimérico. La invención también abarca un procedimiento para la protección temporal de la superficie de un sustrato de la influencia medioambiental que utiliza tales composiciones.

Antecedentes de la invención

Se están desarrollando recubrimientos protectores no tóxicos y seguros para el medio ambiente para sustituir los sistemas que se utilizan en la actualidad, que se basan en productos que se encuentran con inconvenientes toxicológicos y medioambientales, como por ejemplo los acrílicos, uretanos y polímeros epoxi fabricados a partir de químicos basados en el petróleo (ver documento EP 897 964). Se han sugerido previamente recubrimientos temporales con base de agua basados en polisacáridos para la protección de superficies contra la contaminación indeseada (ver documento US 5.017.237). Los polisacáridos son generalmente no tóxicos, biodegradables y no alergénicos. Para poder proteger las superficies de químicos agresivos, como por ejemplo los ácidos y las bases, se pueden incorporar a tales recubrimientos protectores sistemas de tamponamiento, de formación de complejos o de neutralización (ver documento EP 751 837).

Avances recientes han mostrado que la estabilidad de los polisacáridos contra la alteración por acción de los agentes atmosféricos se puede mejorar sustancialmente generando sistemas de recubrimiento en los que el producto de recubrimiento basado en polisacáridos se transforma de líquido a gel en el proceso de secado a un recubrimiento protector en forma de película (ver documento AU 682 594).

Para desarrollar el recubrimiento polisacárido que pueda resistir altas concentraciones de influencia ácida se experimentó que las altas concentraciones de sales de tamponamiento necesarias para generar una alta capacidad de tamponamiento resultaron en la destrucción de las propiedades de película del recubrimiento con relación a, entre otras cosas, la resistencia al agua. El problema que subyace a la presente invención fue por lo tanto encontrar sistemas de neutralización/tamponamiento alternativos con la capacidad suficiente para resultar en la formación de películas con resistencia suficiente a la influencia ambiental.

35 Sumario de la invención

Por consiguiente, la presente invención tiene como un objetivo principal proporcionar composiciones de recubrimiento capaces de formar películas resistentes sobre sustratos a proteger.

Otro objetivo de la invención es proporcionar un sistema de recubrimiento protector no tóxico y medioambientalmente aceptable.

Todavía otro objetivo más de la invención es proporcionar una composición de recubrimiento capaz de formar películas resistentes al agua.

Todavía otro objetivo de la invención es proporcionar un sistema de recubrimiento de sacrificio o reversible para proteger diversos sustratos.

Otro objetivo de la invención es proporcionar un sistema de recubrimiento para la protección de sustratos seleccionados de entre vehículos, como por ejemplo coches, trenes y aviones, estructuras arquitectónicas, estructuras submarinas obteniendo propiedades anticontaminantes, plantones de coníferas para la protección contra el ataque de microbios o de insectos, y artículos de plata o cobre para la protección contra la oxidación y otros tipos de decoloración.

55 Descripción detallada de la invención

Para estos y otros objetivos de la invención que resultarán claros a partir de la siguiente descripción se proporciona una composición que consiste en una solución acuosa que comprende por lo menos un polisacárido natural con un esqueleto β -1,4-glicano seleccionado del grupo que consiste en goma garrofn, goma guar, xilano de esparto, arabinoxilano, Manano de Konjac, celulosa hidroxietilo, celulosa metilcarboximetilo y acetil celulosa o un derivado de los mismos y de por lo menos un compuesto poliamino polimérico, siendo dicha composición capaz de formar una película cuando se aplica sobre un sustrato.

Tal película puede formarse mediante por lo menos la formación parcial de un gel, como por ejemplo por evaporación de un disolvente acuoso.

Como alternativa la composición puede ser capaz de formar dicha película mediante la formación de un gel por enfriamiento a partir de una elevada temperatura y a continuación por evaporación.

ES 2 327 820 T3

En la composición según la invención dicho polisacárido tiene un esqueleto β -1,4-glicano.

El polisacárido se selecciona de entre gomas de plantas, polisacáridos de bacterias y algas. Es particularmente preferente el uso como polisacárido en la composición de una goma de plantas.

Ejemplos de tal goma de plantas son la goma garrofín, goma guar, y ambas se pueden utilizar combinadas. En tal combinación es preferible que la goma garrofín sea el constituyente principal.

El compuesto poliamino polimérico contenido en la composición según la invención se selecciona preferentemente de entre proteínas, polisacáridos y derivados de los mismos con funciones amino, y polímeros alifáticos con funciones amino.

Dicho compuesto poliamino puede estar constituido por un derivado de la celulosa o del almidón soluble que contiene funciones del amino.

Como alternativa dicho compuesto poliamino puede estar constituido por chitosán o por un polímero alifático con funciones amino.

Es particularmente preferible que dicho compuesto poliamino sea una polietileno imina. La relación en peso entre el polisacárido y el compuesto poliamino se encuentra convenientemente en un intervalo de entre aproximadamente 5:1 y 1:5, como por ejemplo de entre aproximadamente 3:1 y aproximadamente 1:3.

En la composición según la invención dicho polisacárido junto con dicho compuesto poliamino están presentes en la solución acuosa en una cantidad no mayor que aproximadamente un 10% en peso.

Huelga decir que el chitosán utilizado como polisacárido no se combinará con el chitosán como compuesto poliamino, y viceversa.

Para obtener un equilibrio óptimo entre por un lado la facilidad de eliminación y por otro lado la resistencia al agua de una película formada a partir de la composición según esta invención, es preferible incluir una cantidad efectiva de un tampón de bajo peso molecular, como por ejemplo una glicina o etanolamina, en la composición. Una cantidad preferente de tal tampón se encuentra en el intervalo de entre aproximadamente un 10% y aproximadamente un 60% en peso, concretamente de entre aproximadamente un 20% y aproximadamente un 50% en peso, y especialmente de entre aproximadamente un 25% y aproximadamente un 40% en peso en base al peso de la composición.

Por consiguiente, tal composición preferente consiste en una solución acuosa que comprende por lo menos un polisacárido natural con un esqueleto β -1,4-glicano seleccionado del grupo que consiste en goma garrofín, goma guar, xilano de esparto, arabinosilano, Manano de Konjac, celulosa hidroxietilo, celulosa metilcarboximetilo y acetil celulosa o un derivado de los mismos, de por lo menos un compuesto poliamino polimérico, y de una cantidad efectiva de un tampón de bajo peso molecular, siendo capaz dicha composición de formar una película cuando se aplica sobre un sustrato. Tal composición preferente puede incluir cualquiera de las características de las reivindicaciones de composición dependientes adjuntas.

La invención también proporciona un procedimiento para la protección temporal de la superficie de un sustrato de la influencia medioambiental. Tal procedimiento radica en la aplicación sobre dicha superficie de una composición como se ha definido anteriormente, permitiendo la evaporación del disolvente acuoso de dicha composición según se aplica para formar una película protectora sobre dicha superficie, con lo que dicha película se puede eliminar mediante un tratamiento con agua. En el procedimiento según la invención se puede eliminar la película con agua que esté a una temperatura superior a la temperatura ambiente y/o con una presión aumentada.

El procedimiento según la invención se puede utilizar para la protección temporal del exterior de un vehículo durante la manipulación y el transporte del mismo.

De manera alternativa, el procedimiento según la invención se puede utilizar para la protección de una estructura submarina para protegerla del crecimiento de organismos submarinos.

Como alternativa el procedimiento según la invención también se puede utilizar para la protección de pláctos del ataque de microbios e insectos.

Otro uso del procedimiento según la invención es para la protección de objetos de plata u otros objetos de metal de la decoloración.

La composición según la invención puede contener adicionalmente un sistema de tamponamiento, como por ejemplo mantener un pH en la composición en el intervalo de entre aproximadamente 5 y aproximadamente 9.

Antes de entrar en ejemplos específicos que ilustran la invención más detalladamente puede resultar útil un debate más general sobre los dos componentes principales de la composición según la invención, es decir, el polisacárido por un lado y el compuesto poliamino polimérico por otro. En la siguiente descripción se hace referencia principalmente

ES 2 327 820 T3

a las polietileno iminas como compuesto poliamino polimérico, pero hay que reseñar que la invención no se restringe en modo alguno a dichos compuestos poliamino poliméricos.

El descubrimiento de que los polisacáridos y las polietileno iminas conjuntamente pueden formar geles es en la medida del conocimiento de los solicitantes de la presente invención, nuevo y novedoso. Aunque la invención no se limitará a ninguna teoría o mecanismo de reacción en concreto la formación del gel se debe probablemente a una conformación tridimensional del polisacárido para contar con la unión hidrógeno. También podrían estar implicadas fuerzas electrostáticas.

Los estudios han demostrado que la goma garrofín, un β -1,4-manano que contiene cadenas laterales de D-galactopiranosas unidas por enlaces α a la posición 6 aproximadamente a 25% de los residuos de D-manopiranosas, a una concentración de 1,5% (p/v) puede dar un gel suelto junto con polietileno imina (1,2%, p/v, en agua).

A diferencia de esta goma guar, que tiene la misma estructura que la goma garrofín excepto porque contiene aproximadamente doble cantidad de cadenas laterales de D-galactopiranosas, no formaba un gel a las concentraciones mencionadas anteriormente. Sin embargo, en el momento de la concentración de la mezcla de goma guar y polietileno imina se formó un gel antes de la formación de una película disolvente.

Estos descubrimientos sugieren que la formación del gel depende de las interacciones entre el esqueleto β -1,4-manano y las moléculas de polietileno imina y que demasiadas cadenas laterales alteran esta interacción.

Puesto que la conformación de la celulosa (β -1,4-glucano) y un β -1,4-manano se parece en que ambos tienen una estructura de conformación en lazo, resultó sorprendente descubrir que los derivados solubles en agua de la celulosa también podían interactuar para formar geles con la polietileno imina.

Otros varios polisacáridos con conformaciones en lazo, como por ejemplo los galactoglucomanos hemicelulósicos que consisten en un esqueleto de residuos de glucopiranosil y manopiranosil unidos por enlaces β -D-1,4 que se pueden sustituir en la posición 6 por un único residuo de α -D-galactopiranosil y amiloides que son xiloglucanos con una cadena principal que consiste en residuos de glucopiranosil unidos por enlaces β -D-1,4 que se pueden sustituir por unidades de 2-O- β -D-galactopiranosil-D-xilopiranosil unidas por enlaces α a la posición 6 de las unidades de glucopiranosil.

También se esperan conformaciones en lazo similares para el xilano de esparto, los arabinoxilanos y los 4-O-metilglucoronoxilanos que tienen todos unos esqueletos β -1,4-D-xilopiranosil.

Los polisacáridos precursores celulosa, manano o xilano son básicamente insolubles en agua pero la introducción de cadenas laterales de monosacáridos o disacáridos o sustituyentes incrementará su solubilidad en agua. Otros sustituyentes pueden tener un efecto similar. De esta manera el glucomanano unido por enlaces β -D-1,4 (manano de nuez de tagua) es insoluble en agua mientras que el Manano de Konjac que contiene aproximadamente un grupo acetil por cada diez residuos glicosilo es moderadamente soluble en agua.

A modo de ejemplo, la celulosa se puede hacer soluble en agua añadiendo sustituyentes, como por ejemplo hidroxietil, metilcarboximetil o grupos acetilo.

Otros polisacáridos también son capaces de formar geles con la polietileno imina siempre que tengan una conformación adecuada en solución o puedan interactuar electrostáticamente o mediante unión hidrógeno. De esta manera, se ha descubierto que las pectinas que contienen grupos carboxilo y los polisacáridos que contienen grupos sulfato podrían formar geles con las polietileno iminas y otros compuestos poliamino poliméricos, probablemente debido a interacciones electrostáticas.

La presente invención se basa en la capacidad de los polisacáridos de formar por lo menos parcialmente una estructura de gel con un compuesto poliamino polimérico, como por ejemplo polietileno imina, al evaporar una mezcla en un disolvente acuoso adecuado. A continuación se permite que la mezcla gelificada se seque en una película sólida. Si tal evaporación del disolvente tiene lugar a una temperatura elevada se reforzará la película resultante y la película será más resistente a la exposición del agua.

Otros compuestos poliamino, como por ejemplo quitosán, polilisina y polímeros modificados por introducción de grupos amino, por ejemplo dietilaminoetil celulosa, dietilaminoetil almidón y dietilaminoetil dextrano, también son capaces de formar geles con un β -1,4-glicano apropiado.

La presente invención será a continuación ilustrada adicionalmente más detalladamente mediante ejemplos no limitativos. En estos ejemplos las cifras y los porcentajes se refieren al peso a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo 1

A una solución acuosa que contiene un 0,375% (p/v) de goma garrofín y un 1,125% (p/v) de goma guar se añadió Lupasol SK, MW 2000 000 (BASF), para dar una concentración final de 1,8% (p/v). La mezcla se mezcló bien y se ajustó el pH a 8. La solución viscosa resultante se aplicó a placas de ensayo lacadas (0,5 L/m²).

ES 2 327 820 T3

Se utilizaron tres procedimientos de secado:

1. Secado forzado en un horno a 70°C durante 20 minutos.
- 5 2. Secado forzado utilizando un calentador de infrarrojos durante 10 minutos.
3. Secado a temperatura ambiente durante 20 horas.

El recubrimiento se secó a temperaturas altas (1 y 2) y se hizo muy fuerte y resistente al rayado.

10 El rociado de los recubrimientos con agua a temperatura ambiente durante 1 hora resultó en cierta dilatación de los recubrimientos (más evidente en el recubrimiento secado mediante el procedimiento 3), pero los recubrimientos resultaron básicamente resistentes a esta exposición de agua a temperatura ambiente.

15 Se sometieron a ensayo los recubrimientos según las recomendaciones para ensayos de Volvo AB incluyendo un ensayo con ácido sulfúrico acuoso al 1% y una suspensión acuosa de pancreatinina en agua al 50% a temperaturas de hasta 80°C.

20 Después de eliminar los recubrimientos (agua a alta presión a 100 bares y 80°C) no se observó ningún efecto destructivo en las áreas recubiertas de la placa de ensayo lacada. Se pudo observar ocasionalmente cierto empañamiento (absorción de agua) en los lugares donde se habían añadido las soluciones de ensayo. Un corto procedimiento de calentamiento pudo eliminar fácilmente estos puntos velados.

Ejemplo 2

25 Se disolvieron los galactomananos goma guar y goma garrofín en proporciones 75:25 (p/p) en agua (2,2% a 90°C) y se dejaron enfriar hasta los 40°C. Se añadió a la solución resultante polietileno imina, Lupasol P, MW 750 000 (BASF) a una concentración de 3,6% (p/v). Tras un cuidadoso mezclado, se ajustó el pH a 8,0 mediante la adición de ácido acético. La solución resultante se roció sobre una superficie de metal lacada (0,3 l/m²) y se dejó secar. Durante el
30 proceso de secado la solución cambió a gel antes de formar una película. Se obtuvieron resultados similares utilizando el procedimiento experimental como en Ejemplo 1.

Ejemplo 3

35 A una solución acuosa de 1,5% (p/v) de goma garrofín se añadió Lupasol P a una concentración final de 1,2% (p/v) y se mezcló bien la mezcla. El pH de la solución se ajustó a 12. La solución resultante se aplicó a la solución a placas de ensayo lacadas (0,25 L/m²) y se sumergieron en las aguas costeras de las costas este y oeste de Suecia. Tras 3 meses se inspeccionaron las placas de ensayo en busca del crecimiento de percebes y algas y se descubrió que el crecimiento de estos organismos se había reducido significativamente. La suciedad acumulada y el recubrimiento
40 pudieron eliminarse fácilmente con agua a alta presión.

Ejemplo 4

45 A una solución acuosa de 1,5% (p/v) de goma garrofín se añadió Lupasol P a una concentración final de 1,2% (p/v) y se mezcló bien la mezcla. El pH de la solución se ajustó a 13. La solución resultante se roció sobre los tallos de plántones de coníferas (de 1,5 años de edad) a una distancia de 15 centímetros de las raíces y hacia arriba. En un ensayo de arena que consistía en 10 plántones tratados y 10 plántones no tratados se introdujeron 20 gorgojos del pino (*Hylobius abietis*). Tras una semana se inspeccionaron los plántones en busca de daños causados por el gorgojo del pino. Se descubrió que el gorgojo del pino había matado 9 de los plántones no protegidos mientras que sólo se
50 habían infligido daños menores en los plántones que habían sido rociados con la solución que contenía la goma garrofín/Lupasol P.

Ejemplo 5

55 A una solución acuosa de goma garrofín (1% p/v) se añadió Lupasol P a una concentración final de 1,2% (p/v), el pH se ajustó a 8 y se mezcló bien la mezcla. Se aplicó la solución resultante sobre una araña de luces de plata y tras 6 meses todavía seguía sin verse afectada mientras que una araña de luces idéntica no protegida se había vuelto negra pardusca.

Ejemplo 6

60 A una solución acuosa de goma garrofín (2%, p/v) se añadió Lupasol P (1,2%, p/v) neutralizado con ácido acético y glicina (1,5%, p/v) y se mezcló bien la solución resultante. A continuación se roció la solución (0,3 litros por metro cuadrado), utilizando un rociador sin aire a una presión de 150 bares, sobre una placa de ensayo lacada con barniz para coches. A continuación se secó la placa de ensayo rociada en un horno a 70°C durante 30 minutos. A continuación se demostró que la placa de ensayo recubierta era estable a la lluvia simulada mediante el rociado de la placa de ensayo con agua a temperatura ambiente durante una hora. A continuación se añadió a la placa de ensayo recubierta una gota de ácido sulfúrico acuoso (1%, p/v) y en otra área una gota de hidróxido de sodio acuoso M (concentración molar)

ES 2 327 820 T3

y a continuación se colocó la placa de ensayo en un horno a 80°C durante 30 minutos. Se dejó enfriar la placa de ensayo hasta la temperatura ambiente y se eliminó el recubrimiento con agua (90°C) a una presión de 150 bares. No se encontró ningún daño sobre la superficie lacada al inspeccionarla.

5 En otro ensayo la placa de ensayo recubierta se calentó a 80°C durante 6 días en un horno y tras enfriarla se eliminó el recubrimiento con agua (90°C) a una presión de 150 bares. No se observó ningún daño sobre la superficie lacada al inspeccionarla.

Ejemplo 7

10 A una solución acuosa de goma garrofín y goma guar (1:3, 2%, p/v) se añadió Lupasol P neutralizado con ácido acético (1,2%, p/v) y glicina (1,5%, p/v) y se mezcló bien la mezcla resultante. Se utilizó esta solución para recubrir paneles de ensayo como se ha descrito en Ejemplo 1. El ensayo de los paneles recubiertos dio esencialmente el mismo resultado que el presentado en Ejemplo 1.

15 Ejemplo 8

A una solución acuosa de goma garrofín (2%, p/v) se añadió Lupasol P, neutralizado con ácido acético (1,2%, p/v) y etanolamina neutralizada con ácido acético (1,5%, p/v) y se mezcló bien la mezcla resultante. Se utilizó la solución para recubrir paneles de ensayo como se ha descrito en Ejemplo 1 y los paneles recubiertos se sometieron a ensayo como se ha descrito en Ejemplo 1. Los ensayos dieron resultados similares a los descritos en Ejemplo 1.

Referencias citadas en la descripción

25 *Esta lista de referencias citadas por el solicitante es solamente para conveniencia del lector. La misma no forma parte del documento de patente europea. A pesar de que se ha tenido mucho cuidado durante la recopilación de las referencias, no deben excluirse errores u omisiones y a este respecto la OEP se exime de toda responsabilidad.*

30 Documentos de patente citados en la descripción

- EP 897964 A
- EP 751837 A
- US 5017237 A
- AU 682594

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Composición que consiste en una solución acuosa que comprende por lo menos un polisacárido natural con un esqueleto β -1,4-glicano seleccionado del grupo que consiste en goma garrofín, goma guar, xilano de esparto, arabinosilano, Manano de Konjac, celulosa hidroxietilo, celulosa metilcarboximetilo y acetil celulosa o un derivado de los mismos y de por lo menos un compuesto poliamino polimérico, siendo dicha composición capaz de formar una película cuando se aplica sobre un sustrato.
2. Composición según la reivindicación 1, capaz de formar dicha película mediante por lo menos la formación parcial de un gel.
3. Composición según la reivindicación 1 ó 2, capaz de formar dicha película por evaporación de un disolvente acuoso.
4. Composición según la reivindicación 1 ó 2, capaz de formar dicha película mediante la formación de un gel por enfriamiento a partir de una temperatura elevada y a continuación por evaporación.
5. Composición según la reivindicación 1, donde dicho polisacárido con un esqueleto β -1,4-glicano es goma garrofín, goma guar o una combinación de ambas.
6. Composición según la reivindicación 5, donde dicha combinación contiene goma garrofín como constituyente principal.
7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho compuesto poliamino polimérico se selecciona de entre proteínas, polisacáridos y derivados de los mismos con funciones amino, y polímeros alifáticos con funciones amino.
8. Composición según la reivindicación 7, donde dicho compuesto poliamino es un derivado de la celulosa o del almidón soluble que contiene funciones del amino.
9. Composición según la reivindicación 7, donde dicho compuesto poliamino es chitosán o un polímero alifático con funciones amino.
10. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho compuesto poliamino es polietileno imina.
11. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la relación en peso entre dicho polisacárido y dicho compuesto poliamino está en el intervalo de entre aproximadamente 5:1 y 1:5.
12. Composición según la reivindicación 11, donde dicha relación es de entre aproximadamente 3:1 y 1:3.
13. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho polisacárido junto con dicho compuesto poliamino están presentes en la solución acuosa en una cantidad no mayor que aproximadamente el 10% en peso.
14. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que contiene adicionalmente un sistema de tamponamiento.
15. Composición según la reivindicación 14, donde el pH está en el intervalo de entre aproximadamente 5 y aproximadamente 9.
16. Procedimiento para la protección temporal de la superficie de un sustrato de la influencia medioambiental, que comprende la aplicación sobre dicha superficie de una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, permitiendo la evaporación del disolvente acuoso de dicha composición según se aplica para formar una película protectora sobre dicha superficie, siendo dicha película eliminable mediante un tratamiento con agua.
17. Procedimiento según la reivindicación 16, donde dicha agua tiene una temperatura por encima de la temperatura ambiente.
18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 17, donde dicha agua se proporciona a una presión incrementada.
19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18 para la protección temporal del exterior de un vehículo durante su manipulación y transporte.
20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18 para la protección de una estructura submarina para protegerla del crecimiento de organismos submarinos.

ES 2 327 820 T3

21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18 para la protección de plantones del ataque de microbios ó insectos.

5 22. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18 para la protección de objetos de plata de la decoloración.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65