

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 969 714**

51 Int. Cl.:

C09D 143/04 (2006.01)
C09D 5/14 (2006.01)
C09D 5/16 (2006.01)
C09D 133/04 (2006.01)
C08F 230/08 (2006.01)
C08K 3/01 (2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.04.2019** **PCT/JP2019/015087**
87 Fecha y número de publicación internacional: **17.10.2019** **WO19198630**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.04.2019** **E 19784857 (5)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2023** **EP 3778808**

54 Título: **Composición de revestimiento antiincrustante**

30 Prioridad:

12.04.2018 JP 2018076992

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
22.05.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

WAKU, HIDENORI;
MATSUKI, TAKASHI;
KOBAYASHI, SATOSHI;
OKA, NAGATO;
YASUI, TAKUYA y
ITO, MOTOMICHI

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 969 714 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 revestimiento antiincrustante

Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición de recubrimiento antiincrustante.

5 Técnica anterior

10 Los organismos incrustantes acuáticos, tal como los percebes, los gusanos tubícolas, los mejillones comunes, el briozoo *Bugula neritina*, las ascidias, el alga *Ulva latissima*, las lechugas de mar y el limo, se adhieren a los barcos (especialmente a los fondos de los barcos), a las herramientas de pesca, como las redes de pesca y los accesorios de las redes de pesca, y a las estructuras sumergidas en el agua de mar, como los conductos de agua de las centrales eléctricas, lo que provoca disfunciones, deterioro del aspecto y otros problemas de los barcos y similares.

15 Para evitar estos problemas, se conoce una técnica que forma una película de revestimiento antiincrustante mediante el revestimiento de un barco con una composición de revestimiento antiincrustante y similares, y que permite la liberación controlada de un agente antiincrustante para realizar un rendimiento antiincrustante durante un largo periodo de tiempo (bibliografía de patentes 1). Las bibliografías de patentes 2, 3, 4 y 5 desvelan otras composiciones antiincrustantes.

Lista de citas

Bibliografía de patentes

Bibliografía de patentes 1: JP 2000- 17203 A

Bibliografía de patentes 2: EP 2- 119420 AEP 2 975 095 A1

20 Bibliografía de patentes 3: UUS 2011/172325 A1

Bibliografía de patentes 4: UUS 2011/166253 A1

Bibliografía de patentes 5: UWO 2011/012148 A1

Sumario de la invención

Problema técnico

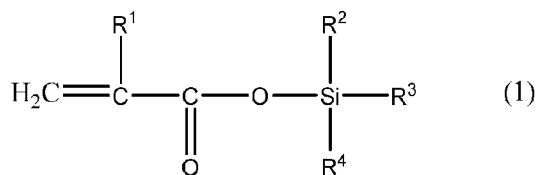
25 En los últimos años, la incrustación por organismos marinos se ha vuelto extremadamente grave debido a los grandes cambios en el medio marino, como el aumento de la temperatura del agua de mar y similares. Además, en zonas de bahías como las de Osaka, Tokio e Ise, en las que fluyen aguas ricas en nutrientes procedentes de ríos, la incrustación causada por los percebes es extremadamente grave. El agua dulce que fluye de los ríos a las bahías reduce el pH del agua de mar y la disolución del revestimiento antiincrustante, lo que provoca una liberación insuficiente del agente antiincrustante. Por lo tanto, aunque se adopte la técnica de la Bibliografía de Patentes 1, existe el problema de que el rendimiento antiincrustante estático no se mantiene durante mucho tiempo.

30 La presente invención se ha realizado teniendo en cuenta las circunstancias antes mencionadas. La presente invención proporciona un copolímero para una composición de revestimiento antiincrustante que puede realizar un excelente rendimiento antiincrustante durante mucho tiempo incluso en una bahía en la cual la adhesión de organismos incrustantes es extremadamente severa y que puede formar una película de revestimiento antiincrustante con una excelente resistencia al agua de mar.

Solución al problema

40 De acuerdo con la presente invención, de acuerdo con la reivindicación adjunta 1, se proporciona una composición de revestimiento antiincrustante, que comprende: un copolímero P; y un agente antiincrustante; en la que: el copolímero P es un copolímero de un monómero (a), un monómero (b), un monómero (c), y un monómero etilénicamente insaturado (d) distinto de los monómeros (a) a (c); el monómero (a) está representado por la fórmula general (1);

[fórmula química I]



en la fórmula general (1), R^1 es un grupo metilo, R^2, R^3 , y R^4 son iguales o diferentes, y cada uno representa un grupo alquilo ramificado C3-C8 o un grupo fenilo; un contenido del monómero (a) es del 25 al 50% en masa con respecto a una masa total de los monómeros (a) a (d); cada uno de los monómeros (b) y (c) es un monómero que tiene un logaritmo común log P del coeficiente de partición n-octanol/agua P de 0,00 a 0,59 y de 0,60 a 0,95; el monómero (c) es un monómero que tiene un solo enlace insaturado. Cada uno de los monómeros (b) y (c) es un monómero diferente al monómero (a). El coeficiente de partición n-octanol/agua P es un valor de la relación de la concentración de partición de una sustancia en cada fase de un sistema de disolvente bifásico formado por n-octanol y agua.

Los inventores de la presente han llevado a cabo estudios intensivos y han descubierto que una película de revestimiento antiincrustante formada mediante el uso de la composición de revestimiento antiincrustante que utiliza un copolímero predeterminado puede realizar un excelente rendimiento antiincrustante durante mucho tiempo incluso en una bahía, donde la adhesión de organismos incrustantes es extremadamente severa y el pH del agua de mar es bajo y tiene una excelente resistencia al agua de mar, completando así la presente invención.

Descripción de realizaciones

A continuación en la presente memoria, se describirá en detalle la presente invención.

1. Composición de revestimiento antiincrustante

Una composición de revestimiento antiincrustante de la presente invención incluye un copolímero P y un agente antiincrustante.

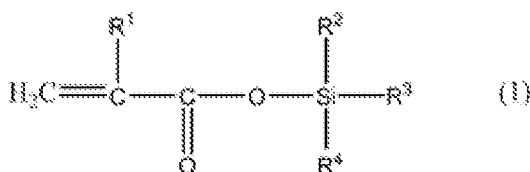
1-1. Copolímero P

El copolímero P es un copolímero de un monómero (a) y un monómero (b), un monómero (c), y un monómero etilénicamente insaturado (d) diferente a los monómeros (a) a (c). Cada uno de los monómeros (b) y (c) es un monómero diferente al monómero (a).

Monómero (a)

El monómero (a) es un monómero de metacrilato de triorganosililo y está representado por la fórmula general (1).

[fórmula química 1]



En la fórmula general (1), R^1 es un grupo metilo, $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ son iguales o diferentes y cada uno representa un grupo alquilo ramificado C3-C8 o un grupo fenilo.

Los ejemplos del monómero (a) incluyen metacrilato de triisopropilsililo, metacrilato de triisobutilsililo, metacrilato de tri-s-butilsililo, metacrilato de triisoamilsililo, metacrilato de tris(2-etilhexil)sililo, metacrilato de trifenilsililo, metacrilato de diisopropilisobutilsililo, metacrilato de diisopropilisoamilsililo, metacrilato de diisopropil(2-etilhexil)sililo, metacrilato de diisopropilfenilsililo, metacrilato de diisopropilciclohexilsililo, metacrilato de t-butildiisopropilsililo, metacrilato de t-butildiisobutilsililo, metacrilato de t-butildiisoamilsililo, metacrilato de t-butildifenilsililo. Es preferente el metacrilato de triisopropilsililo. Estos monómeros (a) pueden ser utilizados solos, o dos o más de ellos pueden ser utilizados en combinación.

Desde el punto de vista de un rendimiento antiincrustante estático durante mucho tiempo y no causar defectos de la película de revestimiento, el contenido del monómero (a) es de 25 a 50% en masa y particularmente preferentemente de 30 a 50 % en masa con respecto a la masa total de los monómeros (a) a (d).

Monómero (b)

El monómero (b) es un monómero copolimerizable con los monómeros (a), (c) y (d), y tiene 0,00 a 0,59 de logaritmo común log P de coeficiente de partición n-octanol/agua P.

El coeficiente de partición P es el valor de la relación de la concentración de partición de una sustancia en cada fase del sistema disolvente bifásico formado por n-octanol y agua, y log P es el logaritmo común del coeficiente de partición P. Un valor grande de log P significa alta lipofilia (baja hidrofilia). En la presente especificación, log P significa un valor calculado de acuerdo con el procedimiento de fragmentación de Crippen (J. Chem. Inf. Comput. Sci., 27, 21 (1987)). El log P por este procedimiento puede calcularse utilizando, por ejemplo, el programa de ChemDraw Professional 17 Suite fabricado por PerkinElmer, Inc.

Los ejemplos del monómero (b) incluyen ésteres de acrilato tales como 2-[2-(2-hidroxietoxi)etoxi]etilmetacrilato, mono(2-(met)acrilatoiloxietil)succinato, N-(3-dimetilaminopropil)(me)acrilamida, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, 2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi](met)acrilato de etilo, N,N'-dimetil(me)acrilamida, acrilato de 2-(2-metoxietoxi)etilo, ácido acrílico, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de 2-(acetoacetiloxi)etilo, metacrilato de 2-(2-hidroxietoxi)etilo, (met)acrilato de glicidilo, N-vinil-2-pirrolidona, acrilato de 2-metoxietilo, acrilato de 2-[2-(2etoxietoxi)etoxi]etilo y compuestos vinílicos con un grupo funcional como el acetato de vinilo.

El monómero (b) tiene preferentemente un log P de 0,20 a 0,59, y más preferentemente un log P de 0,40 a 0,50, de modo que se obtiene un excelente rendimiento antiincrustante estático durante mucho tiempo, incluso en una bahía en la que la adhesión de organismos incrustantes es extremadamente severa. El valor de log P es, específicamente, por ejemplo, 0,00, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,25, 0,30, 0,35, 0,40, 0,45, 0,50, 0,59, y puede estar en un intervalo entre dos de los valores numéricos ejemplificados en la presente memoria.

Desde el punto de vista de tener un rendimiento antiincrustante estático durante mucho tiempo y no causar defectos de la película de revestimiento, el contenido del monómero (b) es preferentemente de 5 a 30% en masa y más preferentemente de 10 a 25% en masa con respecto a la masa total de los monómeros (a) a (d).

<Monómero (c)>

El monómero (c) es un monómero copolimerizable con los monómeros (a), el monómero (b) y el monómero (d), y tiene un log P de coeficiente de partición n-octanol/agua P de 0,60 a 0,95. Además, el monómero (c) sólo tiene un enlace insaturado.

Los ejemplos del monómero (c) incluyen ésteres de acrilato tales como éter glicídico de acrilato de 4-hidroxibutilo, acrilamida de N-isopropilo, acrilato de 2-(dimetilamino)etilo, acrilato de metilo, acrilato de 2-(2etoxietoxi)etilo, metacrilato de 2-(2-metoxietoxi)etilo, ácido metacrílico, acrilato de 4-hidroxibutilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo, acrilato de 2etoxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de 2-metoxietilo, metacrilato de 2-[2-(2etoxietoxi)etoxi]etilo, N,N'-dietilacrilamida, acrilato de 3-metoxibutilo, acrilato de 2-hidroxibutilo y compuestos vinílicos con un grupo funcional como el acrilonitrilo.

El monómero (c) tiene preferentemente un log P de 0,60 a 0,95 y más preferentemente tiene un log P de 0,70 a 0,90, de modo que se obtiene un excelente rendimiento antiincrustante estático durante mucho tiempo, incluso en una bahía en la cual la adhesión de organismos incrustantes es extremadamente severa. El valor de log P es específicamente, por ejemplo, 0,60, 0,65, 0,70, 0,75, 0,80, 0,85, 0,90, 0,95, y puede estar en un intervalo entre cualquiera de los dos valores numéricos ejemplificados en la presente memoria.

Desde el punto de vista de un rendimiento antiincrustante estático durante mucho tiempo y no causar defectos de la película de revestimiento, el contenido del monómero (c) es preferentemente de 5 a 35% en masa y más preferentemente de 10 a 30% en masa con respecto a la masa total de los monómeros (a) a (d).

<Monómero (d)>

El monómero (d) es un monómero etilénicamente insaturado copolimerizable con los monómeros (a), monómero (b), y el monómero (c).

Los ejemplos del monómero (d) incluyen metacrilato de metilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de fenilo.

<Síntesis del copolímero (P)>

El copolímero (P) de la presente invención puede obtenerse copolimerizando una mezcla de los monómeros (a) a (d). La copolimerización se realiza, por ejemplo, en presencia de un iniciador de polimerización.

El peso molecular promedio en peso (Pm) del copolímero es preferentemente de 5000 a 300 000. Cuando el peso molecular es inferior a 5.000, la película de revestimiento del revestimiento antiincrustante se vuelve frágil y se despega o agrieta con facilidad, y cuando supera los 300.000, la viscosidad de la solución de copolímero aumenta y el manejo

se dificulta. Este Pm es específicamente, por ejemplo, 5000, 10000, 20000, 30000, 40,000, 50000, 60,000, 70,000, 80,000, 90,000, 100,000, 200,000, 300,000, y puede estar en el intervalo entre los dos valores ejemplificados en la presente memoria. El copolímero puede ser un copolímero aleatorio, un copolímero alternante, un copolímero periódico, o un copolímero en bloque de los monómeros (a) a (d).

- 5 Los ejemplos del iniciador de la polimerización incluyen compuestos azoicos, tales como 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), dimetil-2,2'-azobisisobutirato, dimetil-2,2'-azobisisobutirato, 2,2'-azobis(N-butil-2-metilpropionamida); peróxidos, tales como el peróxido de benzoílo, peróxido de di-terc-butilo, peroxibenzoato de terc-butilo, peroxiisopropilcarbonato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de t-hexilo, di-t-hexilperóxido, peroxi-2-etilhexilmonocarbonato de t-butilo, di-t-butilperóxido, peroxineodecanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxineodecanoato de 2-amilo, peroxipivalato de t-hexilo, peroxipivalato de t-amilo, peroxi-2-etilhexanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo. Estos iniciadores de la polimerización pueden utilizarse solos, o dos o más de ellos pueden usarse en combinación. Como el iniciador de la polimerización, son preferentes el 2,2'-azobisisobutironitrilo, el 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), el 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), el dimetil-2,2'-azobisisobutirato y el peroxi-2-etilhexanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo. Por el control adecuado de la cantidad de iniciador de la polimerización que se utiliza, se puede ajustar el peso molecular del copolímero P.

Como el procedimiento de polimerización, se puede mencionar la polimerización en solución, la polimerización en masa, la polimerización en emulsión, la polimerización en suspensión, la polimerización en dispersión no acuosa y similares. Entre ellas, en vista de la capacidad de obtener el copolímero simplemente con precisión, son preferentes la polimerización en solución y la polimerización en dispersión no acuosa.

En la reacción de polimerización, se puede utilizar el disolvente orgánico que sea necesario. Como el disolvente orgánico, por ejemplo, pueden mencionarse disolventes de hidrocarburos aromáticos, como el xileno, y el tolueno; disolventes de hidrocarburos alifáticos tales como hexano, heptano, y alcoholes minerales; disolventes de ésteres, como el acetato de etilo, el acetato de butilo, el acetato de isobutilo, el acetato de metoxipropilo, acetato de 2-metoxi-1-metiletilo; disolventes alcohólicos, como el alcohol isopropílico, el alcohol butílico, el éter monometílico de propilenglicol y similares; disolventes etéreos, como el dioxano, el éter dietílico, el éter dibutílico y similares; disolventes cetónicos, como la metil etil cetona, la metil isobutil cetona, y ciclohexanona; y similares. Entre ellos, los disolventes de hidrocarburos aromáticos son particularmente preferentes, y el xileno es más preferente. Estos disolventes pueden utilizarse solos, o dos o más de ellos pueden usarse en combinación.

La temperatura de reacción en la reacción de polimerización puede controlarse adecuadamente en función del tipo de iniciador de la polimerización utilizado y similares. La temperatura de reacción suele ser de 60 a 150°C, preferentemente de 70 a 140°C. El tiempo de reacción en la reacción de polimerización puede controlarse adecuadamente en función de la temperatura de reacción y similares, y suele ser de aproximadamente 4 a 10 horas.

La reacción de polimerización se realiza preferentemente en una atmósfera de gas inerte, como el nitrógeno gaseoso o el argón gaseoso.

1-2. Agente antiincrustante

Como el agente antiincrustante se puede mencionar, por ejemplo, un producto químico inorgánico y un producto químico orgánico.

Como el producto químico inorgánico se puede mencionar, por ejemplo, el óxido cuproso, el tiocianato cuproso (nombre genérico: rodanuro de cobre), el polvo de cobre y similares. Entre ellos, son particularmente preferentes el óxido cuproso y el rodanuro de cobre. Desde el punto de vista de la estabilidad a largo plazo, el óxido cuproso tratado superficialmente con glicerina, sacarosa, estearato, laurato, lecitina, aceite mineral y similares es más preferente.

Como el producto químico orgánico pueden mencionarse, por ejemplo, el 2-mercaptopiridin-N-óxido de cobre (nombre genérico: piritiona de cobre), 2-mercaptopiridin-N-óxido de cinc (nombre genérico: piritiona de cinc), etilenbis(ditiocarbamato) de cinc (nombre genérico: zineb), 4,5-dicloro-2-n-octil-3-isotiazolona (nombre genérico: Seaine 211), 3,4-diclorofenil-N,N-dimetilurea (nombre genérico: Diuron), 2-metiltio-4-t-butilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina (nombre genérico: Irgarol 1051), 2-(p-clorofenil)-3-ciano-4-bromo-5-trifluorometilpirrol (nombre genérico: ECONEA 28), -4-[1-(2,3-dimetilfenil)etil]-1H-imidazol (nombre genérico: Medetomidina).

Estos agentes antiincrustantes pueden usarse solos, o pueden usarse dos o más de ellos en combinación.

1-3. Otros aditivos

Además, si es necesario, la resina para revestimiento antiincrustante de la presente invención se añade con un regulador de la elución, un plastificante, un pigmento, un colorante, un agente antiespumante, un agente deshidratante, un agente tixotrópico, un disolvente orgánico y similares para obtener el revestimiento antiincrustante.

Como el regulador de elución, se pueden ejemplificar los ácidos monocarboxílicos y sus sales, como la colofonia, los derivados de la colofonia, el ácido nafténico, el ácido cicloalquenilcarboxílico, el ácido bicicloalquenilcarboxílico, el

ácido versático, el ácido trimetilisobutenilciclohexenocarboxílico y sus sales metálicas, o las resinas de hidrocarburos alicíclicos mencionadas anteriormente. Estos disolventes pueden utilizarse solos, o dos o más de ellos pueden utilizarse en combinación.

5 Como los derivados de la colofonia, se pueden ilustrar la colofonia hidrogenada, la colofonia desproporcionada, la colofonia modificada con ácido maleico, la colofonia formilada, la colofonia polimerizada y similares.

Como la resina de hidrocarburo alicíclico pueden mencionarse, por ejemplo, Quintone 1500, Quintone 1525L, Quintone 1700 (nombre del producto, disponible en Zeon Corporation) y similares como producto disponible en el mercado.

10 Como el plastificante, se pueden utilizar ésteres de fosfato, ésteres de ftalato, ésteres de adipato, ésteres de sebacato, aceite de soja epoxidado, polímero de alquil vinil éter, polialquilenglicoles, pentasulfuro de t-nonil, petrolato, polibuteno, tris(2-etilhexil) trimellitate, aceite de silicona, parafina líquida, parafina clorada y similares. Estos disolventes pueden utilizarse solos, o dos o más de ellos pueden utilizarse en combinación.

15 Como el agente deshidratante, por ejemplo, pueden mencionarse el sulfato de calcio, adsorbentes sintéticos a base de zeolita, ortoésteres, silicatos, tales como el tetrametoxisilano y el tetraetoxisilano, isocianatos, carbodiimidas, carbodimidazol y similares. Estos disolventes pueden utilizarse solos, o dos o más de ellos pueden utilizarse en combinación.

2. Procedimiento para la fabricación de una composición de revestimiento antiincrustante

La composición de revestimiento antiincrustante de la presente invención puede fabricarse, por ejemplo, mezclando y dispersando una mezcla en solución que contenga el polímero P, el agente antiincrustante, otros aditivos y similares, mediante el uso de un dispersante.

20 En cuanto a la solución de mezcla, los ingredientes como el copolímero, el agente antiincrustante y similares se disuelven o dispersan preferentemente en el disolvente. Como disolvente, puede utilizarse el disolvente orgánico anterior.

25 Como el dispersante, por ejemplo, se puede utilizar adecuadamente un dispersante que se puede usar como micropulverizador. Por ejemplo, se puede utilizar un homomezclador, un molino de arena, un molino de bolas, y similares. Además, la solución mezclada puede mezclarse y dispersarse utilizando un recipiente equipado con un agitador que contenga cuentas de vidrio para mezclar y dispersar.

3. Procedimiento para el tratamiento antiincrustante, película de revestimiento antiincrustante, y objeto revestido

30 En el procedimiento para tratamiento antiincrustante de la presente invención está caracterizado por que se forma una película de revestimiento antiincrustante mediante la composición de revestimiento antiincrustante anteriormente explicada sobre la superficie de un objeto que se somete a revestimiento. El procedimiento para 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 revestimiento antiincrustante, de forma que la superficie de la película de revestimiento se renueva continuamente.

35 Los ejemplos de objetos en los que se puede formar una película de revestimiento incluyen barcos (en particular, fondos de barcos), herramientas de pesca, estructuras sumergidas en agua de mar, y similares.

40 El espesor de la película de revestimiento antiincrustante puede seleccionarse adecuadamente en función del tipo de objeto sobre el que se va a formar la película de revestimiento, la velocidad de navegación de un barco, la temperatura del agua de mar y otros aspectos 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 suele ser de 50 a 700 μm , y preferentemente de 100 a 600 μm .

Ejemplos

A continuación, se proporcionan ejemplos y similares, que aclaran aún más las características de la presente invención. La presente invención, sin embargo, no se limita a estos ejemplos.

45 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 utilizando un viscosímetro Brookfield. El peso molecular promedio en peso (Pm) se determinó mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) (utilizando un estándar de poliestireno). La GPC se realizó en las siguientes condiciones.

Equipamiento: HLC-8220 GPC (disponible en Tosoh Corporation)

50 Columna: TSK-gel Super HZM-M, se usaron dos columnas

Caudal: 0,35 ml/min

Detector: RI

Temperatura del termostato de la columna: 40 °C

Disolvente de desarrollo: THF

5 El contenido en materia no volátil es un valor determinado de acuerdo con la norma JIS K 5601-1-2:1999 (ISO 3251:1993) "procedimientos de ensayo para los componentes de la pintura - Determinación del contenido de materia no volátil".

Log P en las Tablas 1 a 4 es un valor obtenido utilizando el programa de ChemDraw Professional 17 Suite fabricado por PerkinElmer, Inc.

La formulación entre de cada componente mostrado en las Tablas se representa en gramos.

10 <Ejemplo de producción 1 (producción de copolímero P1)>

En un matraz de cuatro cuellos equipado con termómetro, condensador de reflujo, agitador y embudo de goteo, se cargaron 61 g de xileno (disolvente inicial), se introdujo gas nitrógeno y se agitó el disolvente inicial mientras se mantenía a 88°C. Se añadió una solución mixta de 30 g de un monómero (a), 31 g de metacrilato de metilo, 4 g de acrilato de n-butilo, 15 g de acrilato de 2-metoxietilo, 20 g de metacrilato de 2-metoxietilo, 0,8 g de 1,1,3,3-tetrametilbutilperoxi-2-etilhexanoato (adición inicial) gota a gota a lo largo de 3 horas mientras se mantenía la temperatura a 88°C. A continuación, tras agitar a 88°C durante 1 hora, se añadieron 0,1 g de 1,1,3,3-tetrametilbutilperoxi-2-etilhexanoato (adición posterior) 3 veces cada hora. Tras agitar a la misma temperatura durante 2 horas, se añadieron 39 g de xileno (disolvente de dilución) y la mezcla se enfrió a temperatura ambiente para obtener una solución de copolímero P1. El contenido en materia no volátil, el Pm, y la viscosidad de P1 se muestran en la Tabla 1.

<Ejemplos de producción 2 a 40, Ejemplos de producción comparativos 1 a 10>

25 Se utilizaron los monómeros, iniciadores de polimerización y disolventes mostrados en las Tablas 1 a 4, y se llevó a cabo una reacción de polimerización mediante procedimientos similares a los del Ejemplo 1 bajo cada condición de temperatura de reacción, obteniéndose así soluciones de copolímero P2 a P40 y T1 a T10. El contenido en materia no volátil, el Pm, y la viscosidad de P2 a P40 y de T1 a T10 se muestran en las Tablas 2 a 4. Los valores numéricos de las cantidades compuestas en las tablas son partes en masa. Además, la proporción del monómero (a) en las tablas muestra el % en masa del monómero (a) con respecto al 100 % en masa de la masa total de los monómeros (a) a (d).

Tabla 1

Tabla 1

componente	Ejemplo de producción												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
disolvente inicial	61	51	61	61	61	61	61	61	61	38	38	38	38
monómero (a)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	40	40	40	40
monómero (b)	15	15	15							5	5	5	
monómero (c)													
monómero (d)													
proporción de monómero (a)	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	40%	40%	40%	40%
iniciador de polimerización	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	1,0	1,0	1,0	1,0
post adición 3 veces	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
disolvente de dilución	38	38	38	39	38	39	38	39	38	62	62	62	62

temperatura de reacción [°C] (dentro de ±3°C)	88	88	88	88	88	88	88	88	88	85	85	85	85
	50.6	49.7	50.5	49.6	49.5	49.9	49.9	49.7	49.9	49.5	49.5	49.5	49.4
	760	590	610	880	890	600	600	520	920	595	480	670	430
	53900	49800	51600	50400	50300	50800	50800	52100	50100	51000	49300	52100	50400
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12
propiedades físicas de la solución de copolímero	contenido de materia no volátil [%]												
	viscosidad [mPa·s] (25°C)												
	peso molecular promedio en número (Pn)												
	solución												
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12
													P13

Tabla 2

Tabla 2

Componente		Ejemplo de producción															
disolvente inicial	xilano	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27		
	metacriato de triisopropililo	38	38	38	38	38	32	32	32	32	32	32	32	32	32		
	acrilato de 2-metoxietilo	40	40	40	40	40	50	50	50	50	50	50	50	50	50		
	Log $\bar{P} = 0.48$						30	30	30								
	acrilato de hidroxipropilo	5	5							30	30	30					
monómero (a)	Log $\bar{P} = 0.44$																
	2-(acetoxiacetoxi)metacriato de etilo			5	5	5							30	30	30		
	Log $\bar{P} = 0.27$																
	metacriato de 2-metoxietilo			35			5			5			5				
	Log $\bar{P} = 0.83$																
monómero	metacriato de hidroxipropilo	35			35			5			5			5			
	Log $\bar{P} = 0.79$																
	acrilato de tetrahidrofurano		35			35			5			5			5		
	Log $\bar{P} = 0.78$																
	metacriato de metilo	13	16	11	12	16	15	15	15	9	8	11	6	7	9		
proporción de monómero (a)	acrilato de n-butilo	7	4	9	8	4				6	7	4	9	8	6		
		40%	40%	40%	40%	40%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%		
	adición inicial	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		
	post adición 3 veces	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
	xilano	62	62	62	62	62	68	68	68	68	68	68	68	68	68		

temperatura de reacción [°C] (dentro de ±3°C)		85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85
propiedades físicas de la solución de copolímero	contenido de materia no volátil [%]	49,5	49,5	49,7	49,7	49,6	49,8	49,8	49,6	49,6	49,6	49,7	49,7	49,6	49,6	49,6	49,6	49,6	49,6
	viscosidad [mPa·s] (25°C)	525	445	520	520	610	450	265	270	225	300	320	310	305	275	290			
	peso molecular promedio en número (P _n)	51200	49400	52100	52100	50900	50400	51200	51800	50400	49600	50400	50300	50100	49700	49900			
	solución	P14	P15	P16	P16	P17	P18	P19	P20	P21	P22	P23	P24	P25	P26	P27			

Tabla 3

componente		Ejemplo de producción												
		28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
disolvente inicial	xileno	61	38	32	73	73	73	46	46	46	38	38	38	38
	monómero (a)	30	40	50	36	36	36	48	48	48	60	60	60	60
monómero (b)	acrilato de 2-metoxietilo	15	5	8	18	17	17	6	6	6	10	36	15	36
	Log P = 0.48													
	acrilato de hidroxipropilo Log P = 0.44													
	2-(acetoxiacetoxi)metacrilato de etilo													
	Log P = 0.27													
	metacrilato de 2-metoxietilo					24			42			6	34	
monómero	Log P = 0.83													
	metacrilato de hidroxipropilo													
	Log P = 0.79													
	acrilato de tetrahidrofurfuro						24			42				6
	Log P = 0.78													
	acrilato de 2-(2-etoxietox)etilo	10	20	24	12			24			29			
	Log P = 0.67													
	metacrilato de metilo	42	35	18	50	37	37	42	19	22	21	18	6	18
monómero (c)	acrilato de n-butilo	3			3.6	5	5		5	2			5	
proporción de monómero (a)		30%	40%	50%	30%	30%	30%	40%	40%	40%	50%	50%	50%	50%

Tabla 3

temperatura de reacción [°C] (dentro de ±3°C)	88	85	88	88	88	88	88	88	88	85	85	85	85	85
propiedades físicas de la solución de copolímero	49.9	49.7	49.7	60.3	59.7	59.7	59.8	60.1	60.1	60.1	59.5	60.0	60.5	60.5
viscosidad [mPa·s] (25°C)	650	457	230	850	795	750	520	820	760	380	370	400	430	430
peso molecular promedio (Pm)	50600	51700	50300	23600	21200	25500	22300	22300	24000	28400	24400	26800	26100	26100
solución	P28	P29	P30	P31	P32	P33	P34	P35	P36	P37	P38	P39	P40	P40

Tabla 4

Componente		Ejemplo de producción									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
disolvente inicial	xileno	50	50	48	51	52	37	50	50	40	70
monómero (a)	3,4,4'-trifenilazobenzofenona	30	40	50	30	40	50	30	50	55	20
monómero (b)	acrilato de 2-metoxietilo	15	5	30						30	20
	Log P = 0,48										
	acrilato de hidroxipropilo								40		
	Log P = 0,44										
monómero	2-(acetoxacetiloxi)metacrilato de etilo	20	35	5							
	Log P = 0,27										
	metacrilato de 2-metoxietilo				15	5	30			5	20
	Log P = 0,83										
	metacrilato de hidroxipropilo										
monómero (d)	Log P = 0,79										
	acrilato de tetrahidrofurfuro				20	35	5	35			
	Log P = 0,78										
	metacrilato de metilo	31	15	15	27	16	10	29	10	10	40
proporción de monómero (a)	acrilato de n-butilo	4	5		8	4	5	6			
		30%	40%	50%	30%	40%	50%	30%	50%	55%	20%
	iniciador de polimerización	1,0	1,0	1,0	0,8	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	post adición 3 veces	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
disolvente de dilución	xileno	50	50	52	39	48	63	50	50	60	30

Tabla 4

<Ejemplo de producción 41 (producción de solución de sales de cinc de colofonia)>

- 5 En un matraz equipado con un termómetro, un condensador de reflujo y un agitador, se cargaron 240 g de colofonia de goma china (WW) y 360 g de xileno, y además se añadieron 120 g de óxido de cinc para que todos los ácidos resínicos de dicha colofonia formaran sal de cinc, y la mezcla se sometió a reflujo y se deshidrató a presión reducida a 70-80°C durante 3 horas. A continuación, la mezcla se enfrió y se filtró para obtener una solución de xileno de sal de cinc de colofonia (líquido transparente de color marrón oscuro, 50% de sólidos). El contenido en materia no volátil de la solución obtenida fue del 50,2 %.

<Ejemplo de producción 42 (producción de solución de sales de cinc de colofonia hidrogenada)>

- 10 En un matraz equipado con un termómetro, un condensador de reflujo y un agitador, se cargaron 240 g de HYPALÉ CH (colofonia de goma hidrogenada) y 360 g de xileno, y además se añadieron 120 g de óxido de cinc para que todos los ácidos resínicos de dicha colofonia formaran sal de cinc, y la mezcla se sometió a reflujo y se deshidrató a presión reducida a 70-80°C durante 3 horas. A continuación, la mezcla se concentró, se enfrió y se filtró para obtener una solución de xileno de sal de cinc de colofonia hidrogenada (líquido transparente de color marrón oscuro, 65% de sólidos). El contenido en materia no volátil de la solución obtenida fue del 65,1 %.

- 15 **<Ejemplos 1 a 47, Ejemplos de Comparación 1 a 11>**

Se utilizaron soluciones de copolímero obtenidas en los Ejemplos de Producción anteriores, y las composiciones de revestimiento antiincrustante de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos se formularon mediante la proporción de contenido mostrada en las Tablas 5 a 10.

Tabla 5

Componente	Ejemplo										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
solución de copolímero (P)	P1	25,8									
	P2		25,8								
	P3										
	P4		25,8								
	P5			25,8							
	P6				25,8						
	P7					25,8					
	P8						25,8				
	P9							25,8			
	P10								25,8		
	P11									25,8	
agente antiincrustante	óxido cuproso	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37
	patrona de cobre	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

Tabla 5

otros aditivos		0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
	parafina clorada												
	ácido tris (2-etilhexil) trimaltico	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
	solución de sales de cinc de colofonia	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	solución de colofonia de goma	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	solución de colofonia hidrogenada	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	solución de sales de cinc de colofonia hidrogenada	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4
	óxido rojo	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	talco	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
	óxido de cinc	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	óxido de titanio	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Silicato de etilo 28	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
	yeso arbitrio	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	Disparador A603-20X	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
	Disparador 4200-20	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
disolvente	xileno	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
suma		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Ejemplo de prueba 1 prueba de rotación	6 meses	pH 8,0-8,2	23,7	24,1	24,2	23,9	24,4	24,2	27,3	27,4	27,7	28,6	28,9
		pH 7,7-7,9	23,4	23,5	23,9	23,1	24,3	23,5	28,9	26,3	26,9	27,5	27,5
	9 meses	pH 8,0-8,2	37,1	39,1	38,9	38,5	39,0	38,4	42,1	40,8	43,5	41,9	42,4
		pH 8,0-8,2	36,8	38,0	37,9	38,1	37,6	37,9	41,3	39,7	42,3	41,1	41,3

Ejemplo de prueba 2 prueba de anticorrosión	Bahía de Osaka	6 meses	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	Bahía de Ise	12 meses	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		6 meses	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		12 meses	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Ejemplo de prueba 3 prueba de resistencia al agua de mar	Bahía de Osaka	6 meses	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	Bahía de Ise	12 meses	A	A	A	A	A	B	B	A	A	A
		6 meses	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		12 meses	A	A	A	A	A	B	B	B	A	A

Tabla 6

componente	Ejemplo											
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	
solución de copolímero (P)	P12	25,8										
	P13		25,8									
	P14			25,8								
	P15				25,8							
	P16					25,8						
	P17						25,8					
	P18							25,8				
	P19								25,8			
	P20									25,8		
	P21										25,8	
	P22										25,8	
agente antiincrustante	óxido cuproso	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	
	partícula de cobre	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	

Tabla 6

otros azúfcos	parafina clorada															0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8			
	ácido tris (2-etihexil) trimellítico															0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4			
	solución de sales de cinc de colofonia															2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2			
	solución de colofonia de goma															1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1			
	solución de colofonia hidrogenada															1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1			
	solución de sales de cinc de colofonia hidrogenada															5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4			
	óxido rojo															4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4			
	talco															10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10			
	óxido de cinc															5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5			
	óxido de titanio															0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5			
	Silicato de etilo 28															0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4			
	yeso anhídrido															1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2			
	Disparton A603-20X															0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4			
	Disparton 4200-20															0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3			
	disolvente	xileno															2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8		
suma															100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0				
Ejemplo de prueba 1 prueba de rotación	5 meses		pH 8,0~8,2															28,5	29,1	29,3	29,3	33,4	33,3	33,7	49,0	49,4	49,2	49,5	49,5
			pH 7,7~7,9															28,4	28,2	28,3	28,6	30,8	32,1	32,0	48,4	48,2	47,8	47,6	47,6
	9 meses		pH 8,0~8,2															43,3	42,7	42,1	44,3	49,2	49,9	50,0	72,7	73,1	74,0	75,2	75,2
			pH 7,7~7,9															42,2	41,5	40,9	43,2	47,5	48,6	48,5	71,7	70,1	71,3	72,7	72,7

[illegible]

Tabla 7

componente	Ejemplo												
	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33		
solución de copolímero (P)	P1												
	P3					25							
	P10						25						
	P12							25					
	P19								25				
	P21									25			
	P23	25,8										25	
	P24		25,8										
	P25			25,8									
	P26				25,8								
agente antiincrustante	P27					25,8							
	óxido cuproso	37	37	37	37	37							
	pirrona de cobre	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	Tiocianato de cobre (I)						1	1	1	1	1	1	1
	Zinc						1	1	1	1	1	1	1
	Sea Mine						1	1	1	1	1	1	1
	Ecinea						6	6	6	6	6	6	6
	medetonidina						0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

otros aditivos	parafina clorada	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	ácido tris (2-ethylhexil) trimellítico	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	solución de sales de cinc de colofonia	2	2	2	2	2	2	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8
	solución de colofonia de goma	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	solución de colofonia hidrogenada	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	solución de sales de cinc de colofonia hidrogenada	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	14	14	14	14	14	14
	óxido rojo	4	4	4	4	4	4	10	10	10	10	10	10
	talco	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	óxido de cinc	5	5	5	5	5	5	9	9	9	9	9	9
	óxido de titanio	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	7	7	7	7	7	7
	Silicato de alio 28	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	yeso anhidro	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	Disparión A603-20X	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Disparión 4200-20	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
disolvente	xileno	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
suma		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Ejemplo de prueba 1 prueba de rotación	6 meses	pH 8,0~8,2											
		pH 7,7~7,9											
	9 meses	pH 8,0~8,2											
		pH 7,7~7,9											

Ejemplo de prueba 2 prueba de anticorrosión	Bahía de Osaka	6 meses	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		12 meses	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	Bahía de Ise	6 meses	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		12 meses	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Ejemplo de prueba 3 prueba de resistencia al agua de mar	Bahía de Osaka	6 meses	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		12 meses	A	A	B	B	A	A	A	A	A	A	A
	Bahía de Ise	6 meses	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		12 meses	A	A	B	B	A	A	A	A	A	A	A

Tabla 8

componente		Ejemplo											
		34	35	36	37	38	39	40	41	42	43		
solución de copolímero (P)	P28	25,8											
	P29		25,8										
	P30			25,8									
	P31				25,8								
	P32					25,8							
	P33						25,8						
	P34							25,8					
P35								25,8					
P36									25,8				
P37										25,8			
agente antimicrobiana	óxido cuproso	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	
	pirrona de cobre	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	

Tabla 8

[illegible]

Ejemplo de prueba 2 prueba de antimicrobiología	Bahía de Osaka	6 meses	A	A	A	A	A	A	A	A
		12 meses	A	A	A	A	A	A	A	A
	Bahía de Ise	6 meses	A	A	A	A	A	A	A	A
		12 meses	A	A	A	A	A	A	A	A
Ejemplo de prueba 3 prueba de resistencia al agua de mar	Bahía de Osaka	6 meses	A	A	A	A	A	A	A	A
		12 meses	A	A	A	A	A	A	A	A
	Bahía de Ise	6 meses	A	A	A	A	A	A	A	A
		12 meses	A	A	A	A	A	A	A	A

Tabla 9

componente		Ejemplo													
		38	39	40	41	42	43	44	45	46	47				
solución de copolímero (P)	P10				10										
	P28				15										
	P29					25									
	P30						25								
	P31							15							
	P32								15						
	P33									15					
	P35										15				
	P37							10							
	P38	25,8							10						
	P39		25,8							10					
	P40			25,8							10				
agente antiincrustante	óxido cuproso	37	37	37	3	3	3	3	3	3	3				
	pirrona de cobre	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2				
	Tiocianato de cobre (I)				1	1	1	1	1	1	1				
	Zineb				1	1	1	1	1	1	1				
	Sea Nine				1	1	1	1	1	1	1				
	Econea				3	3	3	3	3	3	3				
	metolomidina				0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1				

Tabla 9

aditivos		parafina clorada			0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
disolvente	ácido tris (2-ethylhexil) trimelítico	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	aceite de soja epoxidado	0,5	0,5			0,5	0,5		0,5	0,5		0,5	0,5
	solución de sales de cinc de colofonia	2	2	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8
	solución de colofonia de goma	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	solución de colofonia hidrogenada	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	solución de sales de cinc de colofonia nitrogenada	5,4	5,4	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
	óxido rojo	4	4	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	talco	9	9	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	óxido de cinc	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
	óxido de titanio			7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
	Silicato de esta 28	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	yeso anhidro	1	1	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	Disparador A603-20X	0,1	0,1	0,1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Disparador 4200-20	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
	xileno	1,0	1,0	1,0	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
suma		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	
Ejemplo de prueba 1 prueba de rotación	6 meses		50,1	48,3	53,2	29,3	28,3	46,1	20,8	29,2	30,7	45,7	45,7
			49,7	47,5	52,1	28,7	27,8	45,1	19,7	28,6	29,6	44,7	44,7
	9 meses		62,3	60,2	78,4	47,8	60,1	78,0	40,9	43,1	41,7	65,4	65,4
			61,1	59,7	77,7	46,2	59,3	76,9	39,5	42,8	40,8	64,2	64,2

Ejemplo de prueba 2 prueba de antincrustación	Bahía de Osaka	6 meses	A	A	A	A	A	A	A	A
		12 meses	A	A	A	A	A	A	A	A
	Bahía de Ise	6 meses	A	A	A	A	A	A	A	A
		12 meses	A	A	A	A	A	A	A	A
Ejemplo de prueba 3 prueba de resistencia al agua de mar	Bahía de Osaka	6 meses	A	A	A	A	A	A	A	A
		12 meses	A	A	A	A	A	A	A	A
	Bahía de Ise	6 meses	A	A	A	A	A	A	A	A
		12 meses	A	A	A	A	A	A	A	A

Tabla 10

componente	Ejemplo comparativo										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
solución de copolímero	T1	25,8									
	T2	25,8									
	T3		25,8								
	T4			25,8							
	T5				25,8						
	T6					25,8					
	T7						25,8				
	T8							25,8			
	T9								25,8		25
	T10									25,8	
agente antiincrustante	iónido cuproso	37	37	37	37	37	37	37	37	37	
	pirrona de cobre	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	Tiocianato de cobre (I)										1
	Zincó										1
	Sea line										1
	Econea										8
	medetomidina										0,1

[illegible]

Ejemplo de prueba 2 prueba de antiincrustación	Bahía de Osaka	6 meses	A	A	A	C	B	B	A	A	C	A	
	Bahía de Ise	12 meses	A	A	A	C	C	C	A	C	C	C	
		6 meses	A	A	A	C	C	C	A	C	C	C	
		12 meses	A	A	A	C	C	C	A	C	C	C	
Ejemplo de prueba 3 prueba de resistencia al agua de mar	Bahía de Osaka	6 meses	B	B	B	A	A	A	B	A	A	A	
	Bahía de Ise	12 meses	C	C	C	A	A	A	C	A	A	A	
		6 meses	B	B	B	A	A	A	A	B	A	A	A
		12 meses	C	C	C	A	A	A	A	C	A	A	A
*La película de revestimiento se disolvió por completo.													

Los detalles de los agentes antiincrustantes y otros aditivos de las Tablas 5 a 10 son los siguientes.

<Agente antiincrustante>

- óxido cuproso: nombre del producto "NC-301" (disponible en NISSIN CHEMCO LTD.)
- piritiona de cobre: nombre del producto "copper Omadine" (disponible en Arch Chemical, Inc.)
- 5 Tiocianato de cobre (I): nombre del producto "Tiocianato de cobre (I)" (disponible en Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
- Zineb: nombre del producto "Zineb" (disponible en Sigma-Aldrich, Inc.)
- Sea Nine: nombre del producto "Sea Nine 211" (4,5-dicloro-2-n-octil-3-isotiazolina, 30% de sólidos, solución de xileno, disponible en Rohm & Haas, Inc.)
- 10 Econia: nombre del producto "Econea 028" (2-(p-clorofenil)3-ciano-4-bromo-5-trifluorometilpirrol, disponible en JANSSEN PMP)
- medetomidina: nombre del producto "4-(1-(2,3-Dimetilfenil)etil)-1H-imidazol" (disponible en Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)

Otros aditivos

- 15 parafina clorada; nombre del producto "EMPORA A-40S" (disponible en Tosoh Corporation)
- ácido tris (2-etilhexil) trimelítico: nombre del producto "ácido tris(2-etilhexil)trimelítico" (disponible en TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.)
- solución de sales de cinc de colofonia: Se utilizó la producida en el Ejemplo de Producción 41.
- solución de colofonia de goma : solución en xileno (50 % de sólidos) de colofonia de goma china (WW)
- 20 solución de colofonia hidrogenada: solución de xileno (50% de sólidos) de nombre de producto "HYPALE CH" (disponible en ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)
- solución de sales de cinc de colofonia hidrogenada: Se utilizó la producida en el Ejemplo de Producción 42.
- óxido rojo: nombre del producto "Bengarakingyoku" (disponible en Morishitabengara Corporation)
- talco: nombre del producto "CROWN TALC 3S" (disponible en matsumura sangyo Co., Ltd.)
- 25 óxido de cinc: nombre del producto "óxido de cinc II" (disponible en Seido Chemical Industry Co., Ltd.)
- óxido de titanio: nombre del producto "FR-41" (disponible en FURUKAWA CO., LTD.)
- Silicato de etilo 28: tetraetoxisilano: nombre del producto "Silicato de etilo 28" (disponible en COLCOAT CO., LTD.)
- yeso anhidro: nombre del producto "D-1" (NORITAKE CO., LIMITED)
- 30 Disparlon A603-20X: agente tixotrópico de amida: nombre del producto "Disparlon A603-20X" (disponible en Kusumoto Chemicals, Ltd.)
- Disparlon 4200-20: agente tixotrópico de óxido de polietileno: nombre del producto "Disparlon 4200-20" (disponible en Kusumoto Chemicals, Ltd.)

<Ejemplo de prueba 1 (Prueba de disolución de la película de revestimiento (prueba giratoria))>

- 35 Un tambor giratorio con un diámetro de 515 mm y una altura de 440 mm se fijó al centro del depósito de agua para que pudiera girar mediante un motor. Además, se prepararon dos probadores giratorios con equipados con un dispositivo de refrigeración para mantener constante la temperatura del agua de mar, y un controlador del pH automático para mantener constante el pH del agua de mar.
- Se preparó una placa de prueba de acuerdo con el procedimiento siguiente.
- 40 En primer lugar, se aplicó un revestimiento antioxidante (epoxi vinilo A/C) sobre una placa de titanio (71 × 100 × 0,5 mm) y se secó de forma que el espesor de la película tras el secado fuera de aproximadamente 100 µm. A continuación, cada una de las composiciones de revestimiento obtenidas en los Ejemplos y Ejemplos comparativos se aplicó sobre la película de revestimiento antioxidante de forma que el espesor tras el secado fuera de aproximadamente 200 µm.

Las placas de prueba se prepararon por secado a 40°C durante 3 días. Se prepararon dos placas de ensayo idénticas para cada composición de revestimiento.

5 La placa de prueba preparada se fijó al tambor giratorio del dispositivo giratorio del dispositivo anterior de modo de entrar en contacto con el agua de mar, y el tambor giratorio se hizo girar a una velocidad de 20 nudos. Durante la rotación, la temperatura del agua de mar se mantuvo a 25°C, el pH de la primera unidad se mantuvo entre 7,7 y 7,9, el pH de la segunda unidad se mantuvo entre 8,0 y 8,2, y el agua de mar se sustituyó cada dos semanas.

10 El espesor inicial de la película y el espesor restante de la película después de 6 meses y 9 meses se midieron con un microscopio láser de medición de forma VK-X100 fabricado por Keyence Corporation, y a partir de la diferencia de los espesores de la película, se calculó el espesor de la película de revestimiento disuelta para obtener la cantidad de película de revestimiento disuelta. Los resultados se muestran en las Tablas 5 a 10. Los valores numéricos de las tablas son las cantidades totales disueltas al cabo de 6 y 9 meses, respectivamente.

<Ejemplo de prueba 2 (prueba de antiincrustación)>

15 Cada una de las composiciones de revestimiento antiincrustante obtenidas en los Ejemplos y Ejemplos comparativos se aplicó sobre ambas caras de una placa de cloruro de vinilo duro (100×200×2 mm) de modo que el espesor de la película de revestimiento tras el secado fuera de aproximadamente 200 µm, y se secó a temperatura ambiente durante 3 días para obtener una placa de prueba. Esta placa de prueba se sumergió durante 12 meses a 2,0 m por debajo del nivel del mar en la bahía de Osaka y la bahía de Ise, donde la adherencia de los organismos incrustantes es extremadamente severa, y se observaron incrustaciones en la placa de prueba causadas por la adherencia después de 6 meses y 12 meses. La evaluación se determinó de acuerdo con los siguientes criterios, observando visualmente el estado de la superficie de la película de revestimiento. Los resultados se muestran en las Tablas 5 a 10.

A: Nivel en el que no se adhieren organismos incrustantes como moluscos y algas y se adhiere limo

B: Nivel en el que los organismos incrustantes, como los moluscos y las algas, se adhieren a parte de la superficie

C: Nivel en el que los organismos incrustantes, como los moluscos y las algas, se adhieren a toda la superficie

25 <Ejemplo de prueba 3 (prueba de resistencia al agua de mar)>

El estado de la película de revestimiento se observó al mismo tiempo en la misma placa de ensayo que en el Ejemplo de prueba 2 y se evaluó de acuerdo con los siguientes criterios. Los resultados se muestran en las Tablas 5 a 10.

A: No se observaron ampollas, grietas ni peladuras en la película de revestimiento.

B: Se observaron ampollas en la película de revestimiento.

30 C: Se observaron ampollas, grietas y peladuras en la película de revestimiento.

<Discusión>

En todos los Ejemplos, se obtuvieron buenos resultados en los Ejemplos de Prueba 1 a 3.

35 En los Ejemplos comparativos 1 a 8 que utilizan un copolímero que tiene sólo uno de los monómeros (b) y (c) y los Ejemplos comparativos 9 a 11 que utilizan el copolímero que tiene un contenido fuera del intervalo de 25 a 50% en masa con respecto al contenido total de los monómeros (a) a (d), no se obtuvieron buenos resultados en al menos uno de los Ejemplos de prueba 1 a 3.

REIVINDICACIONES

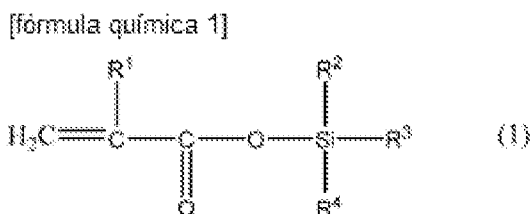
1. Una composición de revestimiento antiincrustante, que comprende:

un copolímero P; y

un agente antiincrustante; en el que:

5 el copolímero P es un copolímero de un monómero (a), un monómero (b), un monómero (c), y un monómero etilénicamente insaturado (d) diferente a los monómeros (a) a (c);

el monómero (a) está representado por la fórmula general (1):



10 en la fórmula general (1), R^1 es un grupo metilo, R^2 , R^3 y R^4 son iguales o diferentes, y cada uno representa un grupo alquilo ramificado C3-C8 o un grupo fenilo;

un contenido del monómero (a) es del 25 al 50% en masa con respecto a una masa total de los monómeros (a) a (d);

15 cada uno de los monómeros (b) y (c) es un monómero diferente al monómero (a) y tiene un logaritmo común $\log P$ (calculado de acuerdo con la descripción) de coeficiente de partición n-octanol/agua P de 0,00 a 0,59 y de 0,60 a 0,95, en el que el coeficiente de partición n-octanol/agua P es un valor de la relación de la concentración de partición de una sustancia en cada fase de un sistema de disolvente bifásico formado por n-octanol y agua; y

el monómero (c) es un monómero que sólo tiene un enlace insaturado.