(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 811 952**

(51) Int. CI.:

A01N 59/20 (2006.01)
A01N 43/36 (2006.01)
C09D 5/16 (2006.01)
A01P 1/00 (2006.01)
A01N 25/10 (2006.01)
A01N 25/34 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.01.2015 PCT/EP2015/050077**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **23.07.2015 WO15106984**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.01.2015 E 15701100 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2020 EP 3094180**

(54) Título: **Composición de revestimiento antiincrustante y su uso sobre estructuras artificiales**

(30) Prioridad:

16.01.2014 US 201461964869 P
30.01.2014 EP 14153265

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.03.2021

(73) Titular/es:

AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL BV (100.0%)
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL

(72) Inventor/es:

ANDERSON, COLIN DUDGEON;
THOMPSON, SCOTT PAUL;
LASASSO, FRANK y
MOSS, KATE

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

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 y su uso sobre estructuras artificiales

Esta invención trata de una composición de revestimiento antiincrustante con propiedades deseables, que es adecuada como un revestimiento sobre estructuras artificiales sumergidas en un ambiente acuático. La invención también trata de un procedimiento para proteger una estructura artificial sumergida en un ambiente acuático. La invención también trata de un procedimiento para proteger una estructura artificial sumergida en un ambiente acuático incrustante usando una composición de revestimiento antiincrustante según la invención, y de una estructura artificial sumergida en un ambiente acuático incrustante revestida con una composición de revestimiento antiincrustante según la invención.

Estructuras artificiales tales como cascos de barcos y barcas, boyas, plataformas de perforación, torres de producción de petróleo y tubos que están sumergidos en agua son tendentes a incrustaciones por organismos acuáticos tales como algas verdes y pardas, percebes, mejillones y similares. Comúnmente, estas estructuras son de metal, pero también pueden comprender otros materiales estructurales tales como madera, fibra de vidrio u hormigón. Esta incrustación es una molestia sobre cascos de barcas, debido a que incrementa la resistencia a la fricción durante el movimiento a través del agua, siendo la consecuencia una reducción de las velocidades y un incremento de los costes de combustible. Es un perjuicio sobre estructuras estáticas tales como las patas de plataformas de perforación y torres de producción de petróleo, en primer lugar debido a que la resistencia a las olas y las corrientes de capas espesas de incrustaciones puede provocar estreses impredecibles y potencialmente peligrosos en la estructura y, en segundo lugar, debido a que las incrustaciones hacen difícil inspeccionar la estructura con respecto a defectos tales como agrietamiento por estrés y corrosión. Es un perjuicio en tubos tales como tomas y salidas de agua de refrigeración, debido a que la superficie transversal efectiva se reduce por las incrustaciones, con la consecuencia de que se reducen los caudales. Una composición de revestimiento antiincrustante se aplicará generalmente como una mano final sobre superficies sumergidas de la estructura para inhibir la sedimentación y el crecimiento de organismos acuáticos tales como percebes y algas, generalmente mediante la liberación de un biocida para los organismos acuáticos.

Tradicionalmente, las composiciones de revestimiento antiincrustantes han comprendido un aglutinantes relativamente inerte con un pigmento biocida que se lixivia desde la composición de revestimiento. Entre los aglutinantes que se han usado están las resinas vinílicas y colofonia o derivados de colofonia. Las resinas vinílicas son insolubles en agua y las composiciones de revestimiento basadas en ellas usan una alta concentración de pigmento a fin de tener un contacto entre las partículas de pigmento para asegurar la lixiviación. La colofonia es una resina frágil dura que es muy ligeramente soluble en agua. Las composiciones de revestimiento antiincrustantes basadas en colofonia se han denominado matriz soluble composiciones de revestimiento erosionables. El pigmento biocida se lixivia muy gradualmente de la matriz de aglutinante de colofonia durante el uso, dejando una matriz esquelética de colofonia, que se elimina por lavado de la superficie del casco para permitir la lixiviación del pigmento biocida desde la profundidad de la película de composición de revestimiento.

En los últimos años, muchas composiciones de revestimiento antiincrustantes satisfactorias han sido composiciones de revestimiento de "copolímero autopulidor" basadas en un aglutinante polimérico al que están unidos químicamente restos de triorganoestaño biocidas y del que los restos biocidas se hidrolizan gradualmente en un ambiente acuático. En estos sistemas aglutinantes, los grupos laterales de una unidad de polímero lineal se separan en una primera etapa mediante reacción en el medio acuoso, haciéndose como resultado hidrosoluble o hidrodispersable la red polimérica que permanece. En una segunda etapa, la red hidrosoluble o hidrodispersable en la superficie de la capa de composición de revestimiento sobre el barco se separa por lavado o se erosiona. Estos sistemas de composiciones de revestimiento se describen, por ejemplo, en el documento GB-A-1 457 590.

Como el uso de triorganoestaño se ha prohibido en todo el mundo, existe una necesidad de sustancias antiincrustantes alternativas que se puedan usar en composiciones antiincrustantes.

Se han descrito en la técnica diversas composiciones antiincrustantes alternativas que no contienen triorganoestaño.

El documento WO2005/005516 describe una composición de revestimiento antiincrustante que comprende un copolímero de éster silílico y un ingrediente que tienen propiedades biocidas para organismos acuáticos.

El documento WO2005/075582 describe una composición de revestimiento antiincrustante que comprende un polímero peliculígeno con una cadena principal acrílica en combinación con un biocida basado en cobre.

El documento US6069189 describe una pintura antiincrustante de color claro y brillante que comprende un percibicida en combinación con un alguicida. En una realización, el acrilato de cobre se describe como polímero peliculígeno. El percibicida es preferiblemente 2-trifluorometil-3-bromo-4-ciano-5-paraclorofenilpirrol. Seanine, Irgarol 1051 y Preventol A4S se usan como alguicida.

El documento EP 2 551 309 A1 describe composiciones de revestimiento antiincrustantes que comprenden un polímero de acrilato de cinc, medetomidina como biocida y 2-(p-clorofenil)-3-ciano-4-bromo-5-trifluorometilpirrol (tralopirilo) como biocida adicional.

Se ha encontrado muy difícil obtener un revestimiento que combine un buen rendimiento antiincrustante contra incrustaciones tanto de algas como de moluscos, durante al menos 12 meses, es decir una temporada de yates, con un acabado muy brillante, y preferiblemente una superficie lisa y nivelada. Se ha encontrado que esto se puede solucionar mediante el suministro de un revestimiento con una composición muy específica.

La invención trata de una composición de revestimiento antiincrustante que comprende un polímero de acrilato de cobre, 2-(p-clorofenil)-3-ciano-4-bromo-5-trifluorometilpirrol (tralopirilo) y un disolvente, estando la composición de revestimiento sustancialmente libre de compuestos biocidas adicionales, en donde el polímero de acrilato de cobre está presente en una cantidad de 60-99% en peso y el tralopirilo está presente en una cantidad de 0,1-30% en peso, calculándose los porcentajes en peso para el polímero de acrilato de cobre y el tralopirilo sobre el peso seco de la composición de revestimiento.

En una realización, la composición de revestimiento comprende 30-80% en peso de disolvente, calculándose el porcentaje en peso de disolvente sobre el peso húmedo de la composición de revestimiento.

En la presente memoria descriptiva, la expresión "calculado sobre el peso seco de la composición de revestimiento" significa que el cálculo se basa en la composición de revestimiento excluyendo el disolvente. Por otra parte, la expresión "calculado sobre el peso húmedo de la composición de revestimiento" significa que el cálculo se basa en la composición de revestimiento incluyendo el disolvente.

El término disolvente abarca los ingredientes que son líquidos a 0-50°C, que no son reactivos con el polímero de acrilato de cobre y que poseen una presión de vapor de más de 0,01 kPa a 25°C o un punto de ebullición de menos de 250°C a 1 atmósfera de presión.

Se ha encontrado que la composición de revestimiento según la invención combina un buen rendimiento antiincrustante contra incrustaciones tanto de algas como de moluscos, durante al menos 12 meses, es decir una temporada de yates, con un acabado muy brillante y, cuando se usa un método de aplicación adecuado, una superficie lisa y nivelada.

La invención se analizará con más detalle posteriormente.

El compuesto 2-(p-clorofenil)-3-ciano-4-bromo-5-trifluorometilpirrol es un biocida conocido como tralopirilo. Está disponible comercialmente bajo el nombre comercial Econea. Se conoce como un percibicida. El uso de tralopirilo en combinación con un compuesto de cobre o cinc como biocida de cobre o cinc adicional se describe en el documento WO2007/088172.

Se ha encontrado que el uso de un polímero de acrilato de cobre en combinación con tralopirilo como biocida, no conteniendo la composición biocidas adicionales, forma una composición de revestimiento que muestra buen rendimiento antiincrustante, no solo contra incrustaciones de moluscos para las que se sabe que el tralopirilo es eficaz, sino también contra incrustaciones con algas. Adicionalmente, la composición de revestimiento según la invención tiene una duración predecible, eliminándose por disolución a una velocidad constante para dar al menos 12 meses de rendimiento. Adicionalmente, el revestimiento según la invención muestra mucho brillo y, dependiendo del método de aplicación, muestra una superficie muy lisa y nivelada.

Se ha encontrado que la adición de biocidas adicionales, en particular piritionato de cinc, afecta perjudicialmente a las propiedades del revestimiento. Por lo tanto, la composición de revestimiento según la invención está sustancialmente libre de componentes biocidas adicionales. Si no se cumple este requisito, no se obtienen los efectos ventajosos de la presente invención. En el contexto de la presente invención, la indicación sustancialmente libre de significa que el componente en cuestión no está presente es una cantidad tal que las propiedades de la composición de revestimiento se vean afectadas negativamente. Dentro del marco de la presente solicitud, un compuesto biocida es un compuesto que se usa en una composición de revestimiento antiincrustante para proporcionar un efecto biocida sobre organismos incrustantes acuáticos.

Para la presente memoria descriptiva, esto significa que la composición de revestimiento comprende menos de 1% en peso de otros biocidas aparte del tralopirilo, más preferiblemente la composición de revestimiento comprende menos de 0,1% en peso de otros biocidas aparte del tralopirilo, calculándose el % en peso basándose en el contenido total de la composición de revestimiento. En una realización, la composición de revestimiento está libre de componentes biocidas adicionales.

Una característica adicional de la presente invención es que la composición según la invención se puede obtener un una baja concentración en volumen de pigmento. Esto forma una superficie lisa brillante.

En una realización, la concentración en volumen de pigmento (PVC) es menor de 30%, en particular menor de 20%, más en particular menor de 15%, aún más en particular menor de 10%. Es posible que la PVC sea inferior, p. ej., menor de 7% o menor de 5%.

La composición según la invención comprende 0,1-30% en peso de tralopirilo, calculado sobre el peso seco de la composición de revestimiento. Cuando la cantidad de tralopirilo está por debajo de 0,1% en peso, no se obtendrá el efecto antiincrustante de la presente invención. Cuando la cantidad de tralopirilo es demasiado alta, no se obtendrá un efecto antiincrustante adicional, mientras que el coste de la composición de revestimiento se incrementará y el rendimiento adicional se puede ver afectado. Para obtener una composición de revestimiento eficaz, se puede preferir que la cantidad de tralopirilo sea al menos 0,5% en peso, en particular al menos 1% en peso, más en particular al menos 2% en peso, aún más en particular al menos 4% en peso. Por otra parte, para equilibrar el coste y las propiedades de la composición de revestimiento, se puede preferir que la cantidad de tralopirilo sea como mucho 20% en peso, en particular como mucho 15% en peso, más en particular como mucho 12% en peso, aún más en particular como mucho 10% en peso.

La composición de revestimiento según la invención comprende 60-99% en peso de un polímero de acrilato de cobre, calculado sobre el peso seco de la composición de revestimiento. Se puede preferir que la composición comprenda al menos 70% en peso del polímero de acrilato de cobre, en particular al menos 75% en peso, más en particular al menos 85% en peso. El contenido máximo de polímero de acrilato de cobre está determinado por la cantidad mínima de otros componentes, y puede ser como mucho 98% en peso, o como mucho 96% en peso.

En una realización, la composición de revestimiento según la invención comprende 30-80% en peso de disolvente. Cuando la cantidad de disolvente es muy baja, puede ser difícil obtener un revestimiento con alto brillo y, dependiendo del método de aplicación, una superficie lisa y nivelada. La adición de cantidades muy altas de disolventes no es ventajosa, debido a que implica grandes volúmenes de material que no acaban en la composición de revestimiento final. Se puede preferir que la composición de revestimiento comprenda al menos 40% en peso de disolvente, en particular al menos 50% en peso, más en particular al menos 55% en peso. También se puede preferir que la cantidad de disolvente sea como mucho 75% en peso, en particular como mucho 70% en peso, más en particular como mucho 65% en peso. El contenido de disolvente se calcula sobre el peso húmedo de la composición de revestimiento.

En una realización, la composición contiene 0-15% en peso de componentes adicionales, calculado sobre el peso húmedo de la composición de revestimiento, en donde los componentes adicionales son todos los compuestos que no sean disolvente, polímero de acrilato de cobre ni tralopirilo. Se puede preferir que la composición comprenda 0-10% en peso de compuestos adicionales, en particular 0-5% en peso, calculado sobre el peso húmedo de la composición de revestimiento.

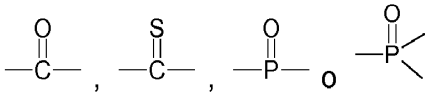
En una realización, la presente invención trata de una composición de revestimiento que comprende 60-99% en peso de un polímero de acrilato de cobre, en particular 70-98% en peso, más en particular 78-98% en peso, y 2-30% en peso de tralopirilo, en particular 2-15% en peso, más en particular 2-10% en peso, aún más en particular 4-10% en peso, en donde los porcentajes de polímero de acrilato de cobre y tralopirilo se calculan sobre el peso seco de la composición de revestimiento, y 40-80% en peso de disolvente, en particular 50-70% en peso de disolvente, más en particular 55-65% en peso de disolvente, y 0-15% en peso de compuestos adicionales, en particular 0-10% en peso, más en particular 0-5% en peso, en donde los porcentajes de disolvente y otros componentes se calculan sobre el peso húmedo de la composición de revestimiento, estando la composición de revestimiento sustancialmente libre de compuestos biocidas adicionales.

En la composición de revestimiento según la invención, se usa un polímero de acrilato de cobre. Polímeros de acrilato de cobre adecuados para el uso en composiciones de revestimiento se conocen en la técnica. Abarcan cobre y una cadena principal acrílica. Acrilatos de cobre adecuados para el uso en composiciones de revestimiento antiincrustantes, se describen, p. ej., en los documentos EP204456 y EP0779304 de Nippon Paint, y el documento WO2005/075582 de Akzo Nobel Coatings International.

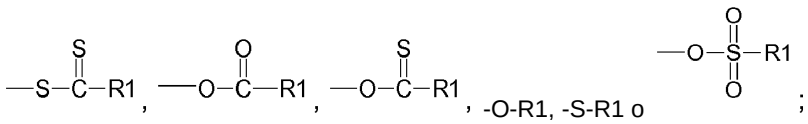
En una realización, el polímero de acrilato de cobre es un compuesto que comprende una cadena principal acrílica que soporta al menos un grupo terminal de la fórmula:

$$-X[O\text{-}M\text{-}R]_n$$

en la que X representa

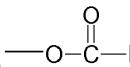


M es cobre, n es un número entero de 1 a 2; R representa un residuo orgánico seleccionado de



y

R1 es un residuo orgánico monovalente.

En una realización preferida, X es y R representa  .

El polímero acrílico original que tiene un grupo -COOH en lugar de -X-[O-M-R]$_x$ tiene preferiblemente un índice de acidez de 25-350 mg de KOH/g. Estos polímeros hidrolizables se pueden preparar mediante los procedimientos de los documentos EP-A-204456 y EP-A-342276. Lo más preferiblemente, el polímero hidrolizable tiene un contenido de cobre de 0,3-20% en peso.

El polímero de acrilato de cobre es preferiblemente un copolímero que comprende un éster acrílico o metacrílico cuyo residuo alcohólico incluye un radical hidrocarbonado voluminoso o un segmento blando, por ejemplo un éster alquílico ramificado que tiene 4 o más átomos de carbono o un éster cicloalquílico que tiene 6 o más átomos, un monoacrilato o monometacrilato de polialquilenglicol que tiene opcionalmente un grupo éter alquílico terminal o un aducto de acrilato o metacrilato de 2-hidroxietilo con caprolactona, según se describe en el documento EP-A-779304.

Se prefiere que R sea el residuo de un ácido carboxílico monobásico orgánico que tiene un punto de ebullición mayor de 115°C y un índice de acidez entre 50 y 950 mg de KOH/gramo, en particular entre 100 y 300 mg de KOH/gramo, más en particular entre 150 y 250 mg de KOH/gramo. No existe un límite superior particular sobre el punto de ebullición y R puede ser el residuo de un ácido sustancialmente no volátil. El material tendrá generalmente una temperatura de ebullición o descomposición por debajo de 500°C. El ácido carboxílico monobásico orgánico se puede denominar un ácido de alto punto de ebullición. El ácido puede ser alifático, aromático, lineal, ramificado, alicíclico o heterocíclico. Se prefiere particularmente que R sea el residuo de uno o más de los siguientes ácidos: ácido benzoico, ácido salicílico, ácido 3,5-diclorobenzoico, ácido láurico, ácido esteárico, ácido nitrobenzoico, ácido linoleico, ácido ricinoleico, ácido 12-hidroxiesteárico, ácido fluoroacético, ácido púlvico, ácido O-cresotínico, ácido naftol-1-caboxílico, ácido p-oxibenzoico, ácido cloroacético, ácido dicloroacético, ácido nafténico, ácido p-fenilbenzoico, ácido litocólico, ácido fenoxiacético, ácido 2,4-diclorofenoxiacético, ácido oleico, ácido versático, ácido nicotínico, ácido penicílico y similares, o un ácido diterpenoide que tiene una cadena principal de abietano, pimarano, isopimarano o labdano, tal como, por ejemplo, ácido abiético, ácido neoabiético, ácido levopimárico, ácido dextropimárico, ácido sandaracopimárico, y similares, que se pueden usar individualmente o en combinación.

En una realización, se usa un acrilato de cobre que se puede preparar como sigue:

i) polimerización de un monómero de ácido orgánico insaturado y un monómero insaturado adicional y bien hacer reaccionar la resina acrílica resultante con un compuesto metálico y un ácido monobásico o bien hacer reaccionar dicha resina acrílica con una sal metálica de un ácido monobásico o

ii) hacer reaccionar un monómero de ácido orgánico insaturado con un compuesto metálico y un ácido monobásico o hacer reaccionar un monómero de ácido orgánico insaturado con una sal metálica de un ácido monobásico y polimerizar el monómero insaturado que contiene metal resultante con otro monómero insaturado.

En vista del rendimiento superior, se prefiere el método i).

El monómero de ácido orgánico insaturado mencionado se puede seleccionar del grupo de compuestos insaturados que tienen al menos un grupo carboxilo, por ejemplo ácidos monobásicos insaturados tales como ácido (met)acrílico; ácidos dibásicos insaturados y sus ésteres monoalquílicos, tales como ácido maleico incluyendo sus ésteres monoalquílicos y ácido itacónico incluyendo sus ésteres monoalquílicos; aductos de éster hidroxialquílico de ácido monobásico insaturado-ácido dibásico, tales como aducto de (met)acrilato de 2-hidroxietilo-ácido maleico, aducto de (met)acrilato de 2-hidroxietilo-ácido ftálico y aducto de (met)acrilato de 2-hidroxietilo-ácido succínico. En esta memoria descriptiva, el término ácido (met)acrílico se usa para referirse a cualquiera de ácido metacrílico y ácido acrílico.

El monómero insaturado adicional se puede seleccionar de diversos ésteres de ácido (met)acrílico, p. ej. (met)acrilatos de alquilo, cuyos restos éster contienen de 1 a 20 átomos de carbono, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato

de etilo, (met)acrilato de i-propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de i-butilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de laurilo y (met)acrilato de estearilo; (met)acrilatos de alquilo que contienen hidroxi, cuyos restos éster contienen 1 - 20 átomos de carbono, tales como (met)acrilato de 2-hidroxipropilo y (met)acrilato de 2-hidroxietilo; ésteres hidrocarbonados cíclicos de ácido (met)acrílico, tales como (met)acrilato de fenilo y (met)acrilato de ciclohexilo; ésteres polialquilenglicólicos de ácido (met)acrílico, tales como mono(met)acrilato de polietilenglicol y mono(met)acrilato de polietilenglicol con un grado de polimerización en el intervalo de 2 a 50; (met)acrilato de alcoxi(C_{1-3})-alquilo; (met)acrilamida; compuestos vinílicos tales como estireno, alfa-metilestireno, acetato de vinilo, propionato de vinilo, benzoato de vinilo, viniltolueno y acrilonitrilo; ésteres de ácido crotónico; y diésteres de ácidos dibásicos insaturados, tales como diésteres de ácido maleico y diésteres de ácido itacónico. De los susodichos ésteres de ácido (met)acrílico, los restos éster son preferiblemente grupos alquilo que contienen de 1 a 8 átomos de carbono, más preferiblemente grupos alquilo que contienen de 1 a 6 átomos de carbono. Los compuestos específicos preferidos son (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo y (met)acrilato de ciclohexilo.

Los susodichos monómeros de ácido orgánico insaturados y otros monómeros insaturados se pueden usar cada uno solos o en una mezcla de dos o más especies.

El polímero de acrilato de cobre tiene preferiblemente un índice de acidez de 25 a 350 mg de KOH/g. Si el índice de acidez está por debajo de 25 mg de KOH/g, la cantidad de sal metálica que se va a ligar a la cadena lateral es demasiado baja para unas propiedades antiincrustantes y autopulidoras eficaces. Si está por encima de 350 mg de KOH/g, la velocidad de hidrólisis será demasiado alta de modo que la vida útil del revestimiento antiincrustante se reduce mucho. Se prefiere que el polímero de acrilato de cobre tenga un índice de acidez en el intervalo de 25 a 150 mg de KOH/g, más específicamente 60-80 mg de KOH/g.

Si así se desea, la composición de revestimiento antiincrustante puede comprender uno o más pigmentos no biocidas, y/o aditivos tales como uno o más agentes espesantes o tixotrópicos, uno o más agentes humectantes, plastificantes, cargas, un portador líquido tal como un disolvente orgánico, un no disolvente orgánico o agua, etc., todos como es convencional en la técnica.

Como un ejemplo, como plastificantes adecuados que se pueden usar en la presente invención, se pueden ejemplificar los siguientes materiales: parafinas cloradas y ésteres de fosfato aromáticos tales como fosfato de triisopropilfenilo. Estos materiales se pueden usar individualmente o en combinación.

La composición de revestimiento antiincrustante según la presente invención puede comprender adicionalmente uno o más pigmentos conocidos en la técnica. Pigmentos adecuados incluyen óxido de cinc, sulfato de bario, sulfato cálcico, dolomita, dióxido de titanio, óxido férrico y pigmentos orgánicos tales como ftalocianina o un pigmento azoico.

La composición de revestimiento puede contener adicionalmente espesantes convencionales, particularmente tixótropos tales como sílice, bentonita o cera de poliamida y/o estabilizantes, por ejemplo zeolitas o aminas alifáticas o aromáticas tales como deshidroabietilamina.

Según se analiza anteriormente, en una realización, la composición de revestimiento según la invención comprende un disolvente. Disolventes adecuados son agua y disolventes orgánicos. El agua se puede preferir por razones medioambientales. Cuando se usa agua, el polímero de acrilato de cobre estará presente en la forma de una emulsión, y la composición de revestimiento contendrá emulsionantes como es conocido en la técnica. Los disolventes orgánicos se pueden preferir por razones de fabricación. Disolventes orgánicos adecuados son conocidos en la técnica e incluyen hidrocarburos aromáticos tales como xileno, tolueno y trimetilbenceno, alcoholes tales como n-butanol, eteralcoholes tales como butoxietanol o metoxipropanol, ésteres tales como acetato de butilo o acetato de isoamilo, ésteres de éter tales como acetato de etoxietilo o acetato de metoxipropilo, cetonas tales como metil-isobutil-cetona o metil-isoamil-cetona, hidrocarburos alifáticos tales como bencina mineral, o una mezcla de dos o más de estos disolventes.

La composición de revestimiento se puede fabricar mediante métodos conocidos en la técnica. En general, el método abarca combinar los diversos componentes de la composición de revestimiento en un disolvente que es un disolvente orgánico o agua.

La invención también trata de un procedimiento para proteger una estructura artificial sumergida en un ambiente acuático incrustante en el que la estructura se reviste con una composición de revestimiento antiincrustante como la descrita anteriormente.

Ejemplos de estructuras artificiales que se puede proveer del revestimiento según la invención incluyen cascos de barcos y barcas, boyas, plataformas de perforación, torres de producción de petróleo y tubos. Pueden estar hechos de metal, hormigón, madera, fibra de vidrio o plástico.
El revestimiento se puede proporcionar sobre las estructuras artificiales usando métodos conocidos en la técnica. Ejemplos de métodos adecuados incluyen aplicación con rodillo, pulverización y aplicación con brocha. Se prefiere la aplicación a través de pulverización, ya que conduce a una aplicación más lisa, dando como resultado un brillo superior.

La composición de revestimiento de la presente invención se aplica normalmente como una mano final sobre estructuras artificiales. Como tal, se puede aplicar en el esquema de revestimiento normal para estructuras nuevas. Sin embargo, también es posible usarla como mano final en el mantenimiento y la reparación de estructuras existentes. En una realización, se proporciona como una mano final sobre una capa de revestimiento que contiene cobre y/o cinc biocidas y/o un material de colofonia.

La invención también trata de una estructura artificial sumergida en un ambiente acuático incrustante revestida con una composición de revestimiento antiincrustante según la invención. Para más detalles sobre la estructura artificial y la composición de revestimiento, se hace referencia a lo que se indica anteriormente.

El revestimiento antiincrustante puede tener un grosor después del curado de, p. ej., de 75 a 150 micras, en particular 90-120 micras.

En una realización, la estructura artificial usada en la presente invención es un casco de barco o barca, en particular un casco de barco o barca de fibra de vidrio o plástico.

Se apunta que las realizaciones de la composición de revestimiento descritas en la presente se pueden combinar entre sí de modos claros para el experto. Esto se aplica a todas la propiedades y composiciones. Todas las realizaciones y propiedades descritas para el revestimiento también son aplicables al procedimiento para proteger estructuras artificiales, y a las estructuras artificiales proporcionadas con el mismo.

La presente invención se aclarará mediante los siguientes Ejemplos, sin limitarse a los mismos o por los mismos.

Ejemplos

En los ejemplos, se proporciona tralopirilo como biocida , proporcionado bajo el nombre comercial Econea.

La resina de acrilato de cobre tiene las siguientes propiedades: Tiene una cadena principal acrílica que soporta al menos un grupo terminal de la fórmula I anterior, en la que X es , M es cobre, n es 1 y R es un residuo derivado de ácido nafténico. El residuo tiene un índice de acidez de 200 mg de KOH/gramo. La resina tiene un índice de acidez de 66-72 mg de KOH/gramo.

En lo siguiente, la composición del revestimiento se proporciona como % en peso, calculado sobre la composición de revestimiento húmeda. La concentración en volumen de pigmento (PVC) está en % en volumen sobre el volumen seco del revestimiento.

La indicación "ingredientes" adicionales representa tixótropos y pigmentos de color y, en algunos casos coaglutinantes tales como resina hidrocarbonada y/o colofonia. Se usaron composiciones comparables en las composiciones de revestimiento que se comparan.

Ejemplo 1

Este ejemplo muestra el efecto de la composición según la invención, que comprende solamente tralopirilo como biocida, en comparación con una composición que comprende CuSCN y N'-terc-butil-N-ciclopropil-6-(metiltio)-1,3,5-triazino-2,4-diamina (Irgarol 1051).

Se prepararon composiciones de revestimiento mediante mezcladura a alta velocidad de los constituyentes mencionados en la tabla 1a.

Tabla 1a

	Composición 1 según la invención	Composición comparativa A
Biocida	7,8% en peso Econea	22,3% en peso de CuSCN y 2,2% en peso de Irgarol 1051
Polímero de acrilato de cobre	31,8% en peso	27,6% en peso
Disolvente	58,2% en peso	44,4% en peso
Otros componentes	2,2% en peso	3,5% en peso
CONCENTRACIÓN EN VOLUMEN DE PIGMENTO	14,6%	28,6%

Se revistieron a rodillo paneles con la composición de revestimiento y se mantuvieron durante 12 meses en agua marina unidas a una balsa situada en West Palm Beach, Florida. Después de 12 meses, se determinó la cobertura incrustante del panel. La Tabla 1b da los porcentajes del panel que estaban, respectivamente, limpios, cubiertos con limo, cubiertos con algas y cubiertos con moluscos.

Tabla 1b

	Composición 1 según la invención	Composición comparativa A
% limpio	99%	10%
% limo	0	0
% algas	0	0
% moluscos	1%	90%

Como se puede observar a partir de la Tabla 1b, ninguna de las composiciones mostraba incrustaciones por limo ni algas. Sin embargo, la composición comparativa sufría gravemente de incrustaciones por moluscos, mientras que la composición según la invención estaba casi completamente limpia.

Ejemplo 2

Este ejemplo muestra el efecto de la presencia de tralopirilo en una composición de revestimiento de acrilato de cobre, en comparación con una composición que no contiene tralopirilo.

Se prepararon composiciones de revestimiento mediante mezcladura a alta velocidad de los constituyentes mencionados en la tabla 2a.

Tabla 2a

	Composición 2 según la invención	Composición comparativa B
Biocida	1,0% en peso Econea	0
Polímero de acrilato de cobre	31,0% en peso	31,4% en peso
Disolvente	56,7% en peso	57,3% en peso
Otros componentes	11,3% en peso	11,3% en peso
CONCENTRACIÓN EN VOLUMEN DE PIGMENTO	3,8%	2,2%

Se revistieron a rodillo paneles con la composición de revestimiento y se mantuvieron durante 10 meses en agua marina en Burnham, Reino Unido. Después de 10 meses, se determinó la cobertura incrustante del panel. La Tabla 2b da los porcentajes del panel que estaban, respectivamente, limpios, cubiertos con limo, cubiertos con algas y cubiertos con moluscos.

Tabla 2b

	Composición 2 según la invención	Composición comparativa B
% limpio	20%	5%
% limo	80%	0
% algas	0	10%
% moluscos	0	85%

Como se puede observar a partir de la Tabla 2b, la composición según la invención mostraba un 20% de superficie limpia. La composición comparativa sufría gravemente de incrustaciones por moluscos, y adicionalmente algunas incrustaciones por algas, y mostraba una superficie menos limpia que la composición según la invención. También se debe apuntar que la composición según la invención es eficaz a concentraciones en volumen de pigmento muy bajas.

Ejemplo 3

Este ejemplo compara una composición de la invención con una composición que comprende adicionalmente piritionato de cinc.

Se prepararon composiciones de revestimiento mediante mezcladura a alta velocidad de los constituyentes mencionados en la tabla 3a.

Tabla 3a

	Composición 3 según la invención	Composición comparativa C
Biocida	4,0% en peso Econea	2,0% en peso Econea y 2,0% en peso Piritionato de cinc
Polímero de acrilato de cobre	17% en peso	17% en peso
Disolvente	55% en peso	55% en peso
Otros ingredientes	24% en peso	24% en peso
CONCENTRACIÓN EN VOLUMEN DE PIGMENTO	7,72%	7,72%

Se revistieron a rodillo paneles con la composición de revestimiento y se mantuvieron durante 8 meses en agua marina unidos a una balsa situada en aguas brasileñas. Después de 8 meses, se determinó la cobertura incrustante del panel. La Tabla 3b da los porcentajes del panel que estaban, respectivamente, limpios, cubiertos con limo, cubiertos con algas y cubiertos con moluscos

Tabla 3b

	Composición 3 según la invención	Composición comparativa C
% limpio	20%	n.d.
% limo	80%	10%
% algas	0	n.d.
% moluscos	10%	60%

n.d. indica no determinado. Parecía que el revestimiento comparativo C se había desprendido de un tercio del panel después de 8 meses de inmersión, haciendo imposible una determinación significativa de los porcentajes limpio, limo y algas.

Como se puede observar a partir de la Tabla 3b, la composición según la invención mostraba 20% de superficie limpia, estaba completamente libre de algas y mostraba muchos menos moluscos (solo 10%) que la composición comparativa C. Además, el revestimiento estaba intacto y no mostraba evidencia de pulido a su través. Sin embargo, la composición comparativa se eliminaba por pulido demasiado rápidamente, lo que la hace inadecuada para uso comercial.

Ejemplo 4

Además del Ejemplo 3 anterior, este ejemplo investiga el efecto del piritionato de cinc sobre la vida útil del revestimiento antiincrustante.

Se prepararon composiciones de revestimiento mediante mezcladura a alta velocidad de los constituyentes mencionados en la tabla 4a.

Tabla 4a

	Composición 4 según la invención	Composición comparativa D
Biocida	6,0% en peso de Econea	6,0% en peso de piritionato de cinc
Polímero de acrilato de cobre	36,9% en peso	36,9% en peso
Disolvente	53,0% en peso	53,0% en peso
Otros ingredientes	4,1% en peso	4,1% en peso
CONCENTRACIÓN EN VOLUMEN DE PIGMENTO	9,9%	9,5%

Se revistieron a rodillo paneles con la composición de revestimiento y se mantuvieron durante 13 meses en agua marina en Newton Ferrers, Reino Unido. Después de 13 meses, parecía que todavía estaba presente 100% del revestimiento sobre el panel según la invención. En contraste, sobre el panel provisto de la composición de revestimiento comparativa, solo permanecía 15% del revestimiento. Aparentemente, el uso de piritionato de cinc afecta negativamente a las propiedades del revestimiento antiincrustante.

Ejemplo 5

Este ejemplo compara una composición de la invención con una composición que comprende una resina de acrilato de sililo en lugar de una resina de acrilato de cobre.

Se prepararon composiciones de revestimiento mediante mezcladura a alta velocidad de los constituyentes mencionados en la tabla 5a.

Tabla 5a

	Composición 5 según la invención	Composición comparativa E
Biocida	4,0% en peso de Econea	3,0% en peso de Econea
Polímero de acrilato de cobre	36,1% en peso	0
Polímero de acrilato de sililo	0	47,3% en peso
Disolvente	58,2% en peso	48,4% en peso
Otros ingredientes	1,7% en peso	0,3% en peso
CONCENTRACIÓN EN VOLUMEN DE PIGMENTO	7,0%	3,8%

El polímero de acrilato de sililo es Polyace NSP-100 disponible comercialmente de Nitto Kasei.

Se revistieron a rodillo paneles con la composición de revestimiento y se mantuvieron durante 8 meses en agua marina en Newton Ferrers, Reino Unido. Después de 8 meses, se determinó la cobertura incrustante del panel. La Tabla 5b da los porcentajes del panel que estaban, respectivamente, limpios, cubiertos con limo, cubiertos con algas y cubiertos con moluscos

Tabla 5b

	Composición 5 según la invención	Composición comparativa E
% limpio	100%	0
% limo	0	70%
% algas	0	20%
% moluscos	0	10%

Como se puede observar a partir de la Tabla 5b, la composición según la invención mostraba 100% de superficie limpia. En contraste, la composición comparativa que comprende acrilato de sililo en lugar de acrilato de cobre muestra una fuerte incrustación y 0% de superficie limpia.

Ejemplo 6

Este ejemplo compara una composición de la invención con una composición que comprende una resina de acrilato de cinc en lugar de una resina de acrilato de cobre.

Se prepararon composiciones de revestimiento mediante mezcladura a alta velocidad de los constituyentes mencionados en la tabla 6a.

Tabla 6a

	Composición 6 según la invención	Composición comparativa F
Biocida	4,0% en peso de Econea	4,0% en peso de Econea
Polímero de acrilato de cobre	36,1% en peso	0
Polímero de acrilato de cinc[1]	0	47,3% en peso
Disolvente	58,2% en peso	47,9% en peso
Otros ingredientes	1,7% en peso	0,8% en peso
CONCENTRACIÓN EN VOLUMEN DE PIGMENTO	7,0%	5,4%

[1]El polímero de acrilato de cinc es RC4343 disponible comercialmente de International paint.

Se revistieron a rodillo paneles con la composición de revestimiento y se mantuvieron durante 8 meses en agua marina en Newton Ferrers, Reino Unido. Después de 8 meses, se determinó la cobertura incrustante del panel. La Tabla 6b da los porcentajes del panel que estaban, respectivamente, limpios, cubiertos con limo, cubiertos con algas y cubiertos con moluscos

Tabla 6b

	Composición 6 según la invención	Composición comparativa F
% limpio	80%	0
% limo	20%	0
% algas	0	50%
% moluscos	0	50%

Como se puede observar a partir de la Tabla 6b, la composición según la invención mostraba 80% de superficie limpia. En contraste, la composición comparativa que comprende acrilato de cinc en lugar de acrilato de cobre muestra 0% de superficie limpia.

Ejemplo 7

Este ejemplo compara una composición de la invención con una composición que comprende 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotizolin-3-ona (SeaNine 211) como biocida en lugar de tralopirilo.

Se prepararon composiciones de revestimiento mediante mezcladura a alta velocidad de los constituyentes mencionados en la tabla 7a.

Tabla 7a

	Composición 7 según la invención	Composición comparativa G
Biocida	5,2% en peso de Econea	5,8% en peso de SeaNine 211
Polímero de acrilato de cobre	27,6% en peso	27,6% en peso
Disolvente	65,3% en peso	65,4% en peso
Otros ingredientes	1,9% en peso	1,3% en peso
CONCENTRACIÓN EN VOLUMEN DE PIGMENTO	12,1%	16,0%

Se revistieron a rodillo paneles con la composición de revestimiento y se mantuvieron durante 12 meses en agua marina en Oyster Bay, Nueva York. Después de 12 meses, se determinó la cobertura incrustante del panel. La Tabla 7b da los porcentajes del panel que estaban, respectivamente, limpios, cubiertos con limo, cubiertos con algas y cubiertos con moluscos

Tabla 7b

	Composición 7 según la invención	Composición comparativa G
% limpio	50%	0
% limo	40%	0
% algas	10%	30%
% moluscos	0	70%

Como se puede observar a partir de la Tabla 7b, la composición según la invención mostraba 50% de superficie limpia. En contraste, la composición comparativa que comprende SeaNine 211 en lugar de tralopirilo muestra 0% de superficie limpia.

REIVINDICACIONES

1. Composición de revestimiento antiincrustante que comprende un polímero de acrilato de cobre, 2-(p-clorofenil)-3-ciano-4-bromo-5-trifluorometilpirrol (tralopirilo) y disolvente, estando la composición de revestimiento sustancialmente libre de compuestos biocidas adicionales, en donde el polímero de acrilato de cobre está presente en una cantidad de 60-99% en peso y el tralopirilo está presente en una cantidad de 0,1-30% en peso, calculándose los porcentajes en peso para el polímero de acrilato de cobre y el tralopirilo sobre el peso seco de la composición de revestimiento.

2. Composición de revestimiento antiincrustante según la reivindicación 1, que comprende 30-80% en peso de disolvente, calculándose el porcentaje en peso de disolvente sobre el peso húmedo de la composición de revestimiento.

3. Composición de revestimiento antiincrustante según la reivindicación 1 o 2, en la que la cantidad de tralopirilo es al menos 0,5% en peso y/o como mucho 20% en peso, calculándose los porcentajes en peso para el tralopirilo sobre el peso seco de la composición de revestimiento.

4. Composición de revestimiento antiincrustante según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de revestimiento comprende al menos 70% en peso de polímero de acrilato de cobre y/o como mucho 98% en peso, calculándose los porcentajes en peso para el polímero de acrilato de cobre sobre el peso seco de la composición de revestimiento.

5. Composición de revestimiento antiincrustante según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de revestimiento comprende al menos 40% en peso de disolvente y/o como mucho 75% en peso, calculándose el porcentaje en peso del disolvente sobre el peso húmedo de la composición de revestimiento.

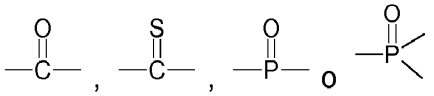
6. Composición de revestimiento antiincrustante según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición comprende 0-15% en peso de componentes adicionales, en donde los componentes adicionales son todos los compuestos que no son disolvente, polímero de acrilato de cobre ni tralopirilo, calculándose los porcentajes en peso de los componentes adicionales sobre el peso húmedo de la composición de revestimiento.

7. Composición de revestimiento antiincrustante según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de revestimiento tiene una concentración en volumen de pigmento (PVC) de menos de 30%.

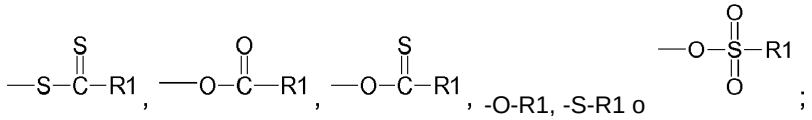
8. Composición de revestimiento antiincrustante según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el polímero de acrilato de cobre tiene una cadena principal acrílica que soporta al menos un grupo terminal de la fórmula:

$$-X[O\text{-}M\text{-}R]_n$$

en la que X representa

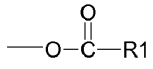


M es cobre, n es un número entero de 1 a 2; R representa un residuo orgánico seleccionado de



y

R1 es un residuo orgánico monovalente.

9. Composición de revestimiento antiincrustante según la reivindicación 8, en la que X representa y R representa  , en donde R1 es un residuo orgánico monovalente.

10. Procedimiento para proteger una estructura artificial sumergida en un ambiente acuático incrustante, en el que la estructura se reviste con una composición de revestimiento antiincrustante según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que la composición de revestimiento se aplica a través de pulverización.

12. Estructura artificial sumergida en un ambiente acuático incrustante revestida con una composición de revestimiento antiincrustante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

13. Estructura artificial según la reivindicación 12, que es un casco de barco o barca, en particular un casco de barco o barca de fibra de vidrio o plástico.

14. Estructura artificial según la reivindicación 12 o 13, en la que el revestimiento antiincrustante tiene un grosor después del curado de 75 a 150 micras.