



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

## (12) PATENTSCHRIFT A5

619 482

(21) Gesuchsnummer: 13530/75

(73) Inhaber:  
Biomarine Handelsgesellschaft AG, Vaduz (LI)

(22) Anmeldungsdatum: 17.10.1975

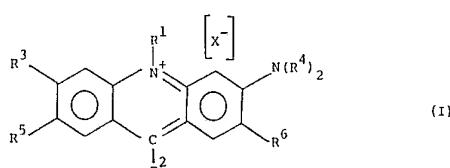
(72) Erfinder:  
Erfinder hat auf Nennung verzichtet

(24) Patent erteilt: 30.09.1980

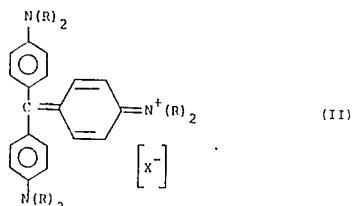
(74) Vertreter:  
Dr. A.R. Egli & Co., Patentanwälte, Zürich(45) Patentschrift  
veröffentlicht: 30.09.1980

## (54) Anstrichmittel für Unterwasseroberflächen.

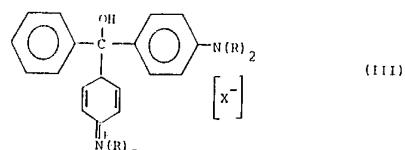
(57) Das neue Anstrichmittel enthält in einer Harzgrundmasse mindestens ein metallisches Gift sowie zur Verbesserung der Wirksamkeit des Giftes zusätzlich mindestens eine der folgenden Verbindungen:  
A) ein Salz der Formel (I)



B) ein Salz der Formel (II)



C) ein Salz der Formel (III)



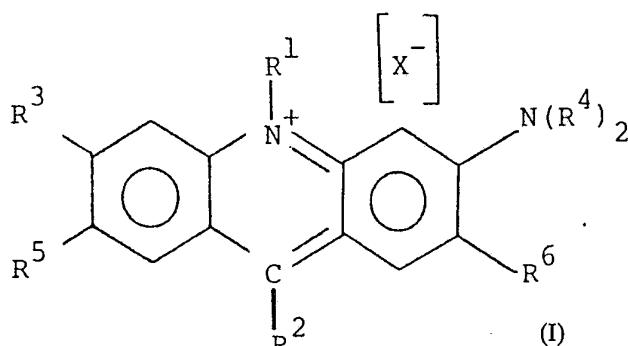
D) oder  
ein Kupferkomplex eines  $\beta$ -Alkylaminoalkylats der Formel IV,  $R^1\text{-NH-}R^2\text{-CO-O-Cu-O-CO-R}^2\text{-NH-}R^1$ . Die Spezifikationen für  $R^1$  bis  $R^6$  und für X sind im Patentanspruch I gegeben.

Das Anstrichmittel eignet sich vorzüglich zum Schutz von Unterwasseroberflächen, insbesondere Schiffsböden. Die inhibierende Wirkung von Bakterien auf die metallhaltigen Gifte wird durch die Zusätze (I) bis (IV) im Gegensatz zu bekannten Anstrichmitteln weitgehendst aufgehoben.

## PATENTANSPRÜCHE

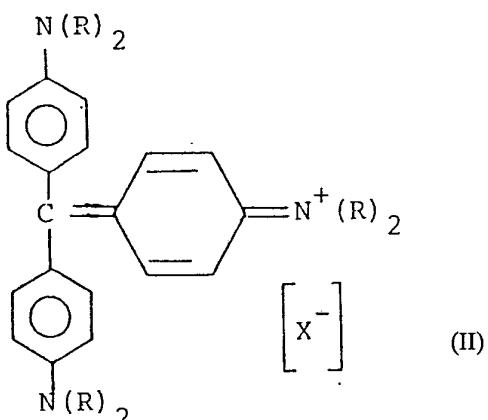
1. Anstrichmittel für Unterwasseroberflächen, das in einer Harzgrundmasse mindestens ein metallisches Gift in Form von Cu(I)- oder Zn(II)-Oxid oder einer Organozinnverbindung enthält, dadurch gekennzeichnet, dass es zudem mindestens eine der folgenden Verbindungen enthält:

(I) ein Salz der Formel (I)



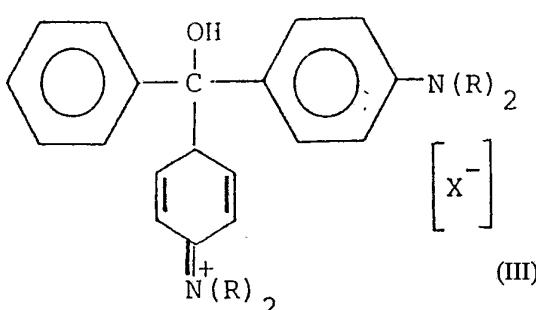
worin R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Methyl, R<sup>2</sup> Wasserstoff, Methyl, Phenyl, p-Aminophenyl, o-Hydroxycarbonylphenyl, p-Dimethylaminophenyl oder p-Diäthylaminophenyl, R<sup>3</sup> Wasserstoff, Amino, Dimethylamino oder Diäthylamino, R<sup>4</sup> Wasserstoff, Methyl oder Äthyl, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> Wasserstoff, Methyl oder Brom und X<sup>-</sup> ein Anion bedeuten,

(II) ein Salz der Formel (II)

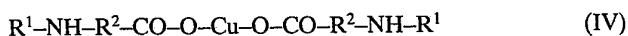


worin R Wasserstoff, Methyl oder Äthyl und X<sup>-</sup> ein Anion bedeuten,

(III) ein Salz der Formel (III)



worin R Methyl oder Äthyl und X<sup>-</sup> ein Anion bedeuten und  
(IV) ein Kupferkomplex eines β-Alkylaminoalkylats der Formel (IV)



worin R<sup>1</sup> C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> mit n eine ganze Zahl von 12 bis 22, und R<sup>2</sup> O oder C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> mit n eine ganze Zahl von 2 bis 4, bedeuten, und X<sup>-</sup> ein Anion ist.

2. Anstrichmittel gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Verbindung der Formel I, II oder III, worin X Chlorid, Sulfat/2, Nitrat, Formiat, Acetat, Tallat oder Mesylat (H<sub>3</sub>C-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) bedeutet, enthält.

10 3. Anstrichmittel gemäss Patentansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es ausserdem mindestens eine der folgenden Verbindungen enthält:

A) einen Alkyloborater der Formel (A)



worin R C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> mit n eine ganze Zahl von 12 bis 22 bedeutet,  
B) ein Alkylammoniumsulfamat der Formel (B)



worin R C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> mit n eine ganze Zahl von 12 bis 16 bedeutet  
und

C) ein Alkylaminalkylat der Formel (C)



worin R<sub>1</sub> C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> mit n eine ganze Zahl von 12 bis 16 und R<sub>2</sub> C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> mit n eine ganze Zahl von 2 bis 4 bedeuten.

30 4. Verfahren zur Herstellung des Anstrichmittels gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Verbindung der Formeln (I) bis (IV) mit der Harzgrundmasse und dem metallischen Gift vermischt wird.

5 5. Verfahren gemäss Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Harzgrundmasse ausserdem mindestens eine der Verbindungen der Formeln (A) bis (C) zugemischt wird.

6. Verwendung des Anstrichmittels gemäss Patentanspruch 1 zum Schutz von Unterwasseroberflächen gegen Bewuchs mit Meeresorganismen.

40 7. Verwendung gemäss Patentanspruch 6 zum Schutz von Schiffsaussenböden.

45 Die vorliegende Erfindung betrifft Anstrichmittel für Unterwasseroberflächen sowie deren Verwendung.

Anstrichmittel, die metallische Giftsubstanzen enthalten, sind bekannt.

Die Wirksamkeit solcher Anstrichmittel zur Verhinderung 50 des Wachstums von Schleim, Algen, Rankenfusskrebsen (Entenmuscheln) und anderen Organismen beruht auf der fortschreitenden Auslaugung des giftigen Metallions aus dem Anstrichmittel, wobei für die anhaltende toxische Wirkung weiteres Metall verfügbar bleibt. Theoretisch sollte das Schutzmittel so lange wirksam bleiben, bis die Gesamtmenge des Metalls erschöpft ist.

Es wurde jedoch festgestellt, dass die bekannten Schutzanstriche bereits vorher unwirksam werden, und es wurde ferner festgestellt, dass dies darauf beruht, dass im Wasser Schwefel 60 produzierende Bakterien vorhanden sind, die Kupfer- bzw. Zinkoxyd in das entsprechende Sulfid überführen, d.h. in eine Form, in der die Verbindungen gegen Rankenfusskrebs und dergleichen nicht mehr wirksam sind. Es wird angenommen, dass dies auf der durch die Bakterien verursachten Reduktion 65 von Sulfationen, die im Seewasser vorhanden sind, zu Sulfidionen beruht.

Das erfindungsgemäss Anstrichmittel für Unterwasseroberflächen, das in einer Harzgrundmasse mindestens ein

metallisches Gift in Form von Cu(I)- oder Zn(II)-Oxid oder einer Organozinnverbindung enthält, ist im Patentanspruch 1 definiert.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann das Schutzmittel zur Steigerung der Wirkksamkeit zusätzlich mindestens ein aktives Schädlingsbekämpfungsmittel der nachstehenden Verbindungen enthalten, nämlich:

(A) Alkyloboratester der Formel A,  $B(OR)_3$ , worin R  $C_nH_{2n+1}$  (worin n eine ganze Zahl von 12 bis 22 ist), bedeutet,

(B) Alkylammoniumsulfamate der Formel B,

$R(NH_3^+)SO_3^- \cdot NH_2$ , worin R  $C_nH_{2n+1}$  (worin n eine ganze Zahl von 12 bis 16 ist) bedeutet, oder

(C) Alkylaminalkylate der Formel C,  $R_1-NH_2-CO-O-R_2$ , worin  $R_1 C_nH_{2n+1}$  (worin n eine ganze Zahl von 12 bis 16 ist) und  $R_2 C_nH_{2n+1}$  (worin n eine ganze Zahl von 2 bis 4 ist) bedeuten.

Im folgenden werden an Hand von Beispielen bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung näher erläutert. Falls nicht anders angegeben, sind alle Angaben in «Teilen» Gewichtsangaben.

#### Beispiel 1

Es wurde ein Schutzanstrich hergestellt, indem in

12 Teilen Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymer  
 12 Teilen Xylool  
 26 Teilen 4-Methylpentanon-(2)  
 2 Teilen Tributoxyäthylphosphat  
 1,5 Teilen «Acridin-Orange» (C.I. 46005)  
 0,5 Teilen Boratester des Stearylacetylalkohols  
 0,7 Teilen polymeres Dispergiermittel  
 1,8 Teilen Schleimharz

die beiden folgenden Verbindungen dispergiert wurden:

42 Teile Cuprooxyd  
 1,5 Teile Dimagnesiumtrisilikat

100,0 Teile Anstrichmittel

Oberflächen, die mit dem obigen Schutzanstrich versehen worden waren, ergaben unter Bedingungen, unter denen starker Bewuchs auftrat, einen mindestens um 6 Monate längeren Schutz gegen Bewuchs mit Meereslebewesen als mit den bisher bekannten Schutzanstrichen erzielbar ist.

#### Beispiel 2

Es wurde ein Schutzanstrich hergestellt, indem in

6,5 Teilen Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymer  
 12,5 Teilen Xylool  
 3 Teilen Schleimharz  
 19 Teilen 4-Methylpentanon-(2)  
 1 Teilen Tritolyphosphat

3 Teilen «Brilliantgrün-Farbbase»  
 4,5 Teilen destilliertes Tallöl, Fraktion 25–30  
 0,7 Teilen polymeres Dispergiermittel  
 die folgende Verbindung dispergiert wurde:  
 5 49,8 Teile Cuprooxyd

100,0 Teile Anstrichmittel

Dieser Schutzanstrich schützt damit überzogene Oberflächen unter schwierigen Bedingungen, unter denen starker Bewuchs durch Meereslebewesen auftreten müsste, mindestens 6 Monate lang gegen Bewuchs.

#### Beispiel 3

Es wurde ein Schutzanstrich hergestellt, indem in

15 4,5 Teilen Schleimgummi (gum rosin)  
 5,5 Teilen Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymer  
 12,4 Teilen Xylool  
 17,8 Teilen 4-Methylpentanon-(2)  
 2 Aethylamylketon  
 20 1 Teilen «Acridin orange» (C.I. 46005)  
 1,5 Teilen Morpholin  
 2 Teilen Tributoxyäthylphosphat

die folgende Verbindung dispergiert wurde:  
 25 53,3 Teile Cuprooxyd

100,0 Teile Anstrichmittel

Dieser Schutzanstrich schützt damit überzogene Oberflächen unter schwierigen Bedingungen, unter denen starker Bewuchs durch Meereslebewesen auftreten müsste, mindestens 8 Monate lang gegen Bewuchs.

#### Beispiel 4

Es wurde ein Schutzanstrich hergestellt, indem in

35 5,5 Teilen Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymer  
 4,5 Teilen Schleimharz  
 1,8 Teilen mehrbas-Terpensäure-Polymer  
 10,9 Teilen Xylool  
 1,6 Teilen Tritolyphosphat  
 40 1,7 Teilen Kristallviolettbase  
 4,9 Teilen destilliertes Tallöl, Fraktion 25–30  
 1,5 Teilen Aethylamylketon  
 14,0 Teilen 4-Methylpentanon-(2)  
 1,2 Teilen polymeres Dispergiermittel  
 45 die folgende Verbindung dispergiert wurde:  
 53,0 Teile Cuprooxyd

100,0 Teile Anstrichmittel

Dieser Schutzanstrich schützt damit überzogene Oberflächen unter schwierigen Bedingungen, unter denen starker Bewuchs durch Meereslebewesen auftreten müsste, mindestens 7 Monate lang gegen Bewuchs.