



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0507359-6 B1

(22) Data do Depósito: 19/01/2005

(45) Data de Concessão: 10/02/2016

(RPI 2353)



(54) Título: COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO ANTIDEPOLIÇÃO BIOLÓGICA PROCESSO PARA PROTEÇÃO DE ESTRUTURA FEITA PELO HOMEM, ESTRUTURA FEITAS PELO HOMEM BEM COMO SEU USO

(51) Int.Cl.: C09D 5/16

(30) Prioridade Unionista: 03/02/2004 EP 04075343.6, 11/02/2004 US 60/543,281

(73) Titular(es): AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.

(72) Inventor(es): TREVOR SOLOMON, JOHN DAVID SINCLAIR-DAY, ALISTAIR ANDREW FINNIE

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO ANTIDEPosição BIOLÓGICA; PROCESSO PARA PROTEÇÃO DE ESTRUTURA FEITA PELO HOMEM; ESTRUTURA FEITA PELO HOMEM BEM COMO SEU USO".

5 A presente invenção refere-se a uma composição de revestimento antideposição biológica, com boas propriedades de armazenamento, que é adequada como revestimento sobre estruturas feitas pelo homem, imersas em um ambiente aquático, independentemente da sua salinidade.

Estruturas feitas pelo o homem, tais como cascos de barcos,
10 plataformas de perfuração, equipamento de produção de petróleo e tubulações, que estão imersos em água e que tendem à deposição biológica por organismos aquáticos, tais como algas verdes e marrons, cracas, mexilhões e os similares. Tais estruturas são comumente de metal, mas, também compreendem outros materiais estruturais, tais como madeira, fibra de vidro ou concreto. Esta
15 deposição biológica é um inconveniente em cascos de barcos, porque ela aumenta a resistência friccional durante o movimento através da água, a consequência sendo velocidades reduzidas e custos com combustível aumentados. Ela é um inconveniente em estruturas estáticas, tais como as pernas de plataformas de perfuração e de equipamentos de produção de
20 petróleo, em primeiro lugar porque a resistência de camadas espessas de deposição biológica às ondas e correntes pode causar tensões imprevisíveis e potencialmente perigosas na estrutura, e, em segundo lugar, porque a deposição biológica torna difícil inspecionar a estrutura em busca de defeitos, tais como trincamento por tensões e corrosão. Ela é um inconveniente em tubulações, tais
25 como entradas e saídas de água de refrigeração, porque a área de seção reta eficaz é reduzida por deposição biológica, com a consequência de que as velocidades de escoamento são diminuídas. Uma composição de revestimento antideposição biológica, geralmente, será aplicada como um revestimento de topo sobre áreas imersas da estrutura, para inibir o estabelecimento e o
30 crescimento de organismos aquáticos, tais como cracas e algas, em geral, pela liberação de um biocida para os organismos aquáticos.

Tradicionalmente, composições de revestimento antideposição

biológica compreendiam um aglutinante relativamente inerte com um pigmento biocida, que é lixiviado a partir da composição de revestimento. Dentre os aglutinantes que têm sido usados estão as resinas de vinila e colofônia e derivados de colofônia. Resinas de vinila são insolúveis em água e

5 composições de revestimento nelas baseadas usam uma concentração de pigmento elevada, de modo a ter contato entre as partículas de pigmento, para assegurar a lixiviação. Colofônia é uma resina quebradiça dura, que é muito levemente solúvel em água. Têm-se referido às composições de revestimento antideposição biológica baseadas em colofônia como composi-

10 ções de revestimento de matriz solúvel ou que se erodem. O pigmento biocida é muito gradualmente removido por lixiviação da matriz de aglutinante de colofônia em uso, deixando uma matriz de esqueleto de colofônia, que se torna removida por lavagem da superfície do casco, para permitir a lixiviação do pigmento biocida a partir do fundo dentro do filme de composição de re-

15 vestimento.

Muitas composições de revestimento antideposição biológica bem sucedidas, em anos recentes, têm sido composições de revestimento "de copolímero autopolidor", baseadas em um aglutinante polimérico, ao qual porções de triorganoestanho biocida estão quimicamente ligadas e a

20 partir do qual as porções biocidas são gradualmente hidrolisadas em um ambiente aquático. Em tais sistemas de aglutinante, os grupos laterais de um polímero linear são clivados, em uma primeira etapa, por reação no meio aquoso, a estrutura de polímero que permanece se tornando solúvel em água ou dispersável em água como um resultado. Em uma segunda etapa, a

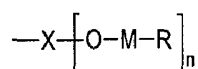
25 estrutura solúvel em água ou dispersável em água na superfície da camada de composição de revestimento no navio é removida por lavagem ou é erodida. Tais sistemas de composição de revestimento são descritos, por exemplo, em GB-A-1 457 590.

Como o uso de triorganoestanho tem sido proibido ao redor do

30 mundo, existe uma demanda por substâncias antideposição biológica alternativas, que possam ser usadas em composições antideposição biológica. Composições de revestimento de copolímero autopolidor, que liberam por-

ções não biocidas, são descritas em EP-A-69 559, EP-A-529 693, WO-A-91/14743, WO-A-91/09915, GB-A-231 070, e JP-A-9-286933.

Composições de revestimento de copolímero autopolidor muito promissoras, que liberam porções não biocidas, são descritas, por exemplo, em EP-A-204 456 e EP-A-779 304. O aglutinante usado nas composições compreende uma cadeia principal acrílica tendo pelo menos um grupo terminal da fórmula:



na qual X representa $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$, $-\overset{\text{S}}{\parallel}{C}-$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{P}-$ ou $-\overset{\text{O}}{\parallel}{P}-$ com dois radicais livres, 

M é um metal selecionado a partir de, por exemplo, zinco, cobre e telúrio; n é

um número inteiro de 1 a 2; R representa um resíduo orgânico selecionado a

partir de $-\overset{\text{S}}{\parallel}{C}-R_1$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R_1$, $-\overset{\text{S}}{\parallel}{C}-R_1$, $-\text{O}-R_1$, $-\text{S}-R_1$ ou $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{S}-R_1$; e R₁ é um resíduo orgânico monovalente.

Usualmente, o aglutinante é misturado com um biocida para organismos aquáticos.

Composições de revestimento antideposição biológica comercialmente bem sucedidas deste tipo muitíssimo comumente compreendem um aglutinante, no qual X é $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$, M é cobre, R representa $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R_1$, e o aglutinante é misturado com óxido cuproso e um composto de zinco biocida, tal como piritiona de zinco.

Mais recentemente, composições de revestimento antideposição biológica têm sido desenvolvidas, nas quais o aglutinante compreende um material de colofônia e uma resina formadora de filme auxiliar, a resina formadora de filme auxiliar compreendendo um polímero formador de filme de funcionalidade de ácido, cujos grupos de ácido estão bloqueados por grupos capazes de hidrólise, dissociação ou troca com espécies marinhas, para deixar um polímero solúvel em água do mar, e, opcionalmente, uma porção de um polímero formador de filme insolúvel em água não hidrolizável. Tais

composições de revestimento são descritas em WO 02/02698.

Entretanto, embora composições de revestimento antideposição biológica com propriedades aceitáveis sejam conhecidas no estado da técnica, ainda há uma demanda por produtos com propriedades aperfeiçoadas.

5 Em primeiro lugar, constatou-se que existe uma demanda por uma composição de revestimento com uma estabilidade de armazenamento de longo prazo aumentada no estado líquido (vida de prateleira).

 Adicionalmente, existe uma demanda por uma composição de revestimento antideposição biológica, que possa desempenhar bem em todos os ambientes aquosos, independentemente de salinidade. Isto será elucidado abaixo.

 É prática comum na indústria de construção marinha para navios e outros objetos feitos pelo homem, que eles sejam fabricados em terra ou em uma doca seca flutuante e, então, lançados ou removidos por flutuação depois de se completar a estrutura principal. A fabricação do navio ou de outro objeto feito pelo homem pode, então, ser completada e a estrutura ajustada enquanto ela é imersa em um ambiente aquático. Em muitos países, por exemplo, na Europa, tal como Romênia, ou na China, navios e outros objetos feitos pelo homem são freqüentemente lançados em um ambiente aquático de baixa salinidade ou de água fresca, tal como o Mar Báltico, ou um rio ou estuário de rio. Muitas de tais estruturas, então, freqüentemente, encontrarão uma água oceânica ou outro ambiente aquático com uma salinidade mais elevada durante a sua operação normal. Em alguns casos, a estrutura encontrará mudanças na salinidade do ambiente aquático, por exemplo, quando um navio navega regularmente entre um rio ou estuário de rio e o oceano.

 Constatou-se que composições de revestimento antideposição biológica, que têm bom desempenho em água de oceano, ou em um ambiente aquático de elevada salinidade, não necessariamente têm bom desempenho, e podem ainda ter desempenho muito pobre, em um ambiente aquático de baixa salinidade ou de água fresca.

 Por exemplo, as composições de revestimento antideposição

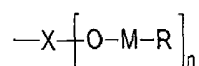
biológica comercialmente bem sucedidas discutidas acima, que compreendem um aglutinante, no qual X é -C=O, M é cobre, R representa -COO-R1, em combinação com óxido cuproso e um composto de zinco biocida, tal como piritiona de zinco, em geral, têm excelentes e duráveis propriedades físicas e mecânicas, quando imersas em um ambiente aquático de água salgada ou contendo algum sal, mas, constatou-se que elas exibem excessivos amolecimento, fratura, empolamento ou delaminação, quando expostas a um ambiente aquático de água fresca ou de baixa salinidade.

Para outro exemplo, as composições de revestimento antideposição biológica baseadas em colofônia, descritas em WO 02/02698 têm propriedades físicas e mecânicas mais pobres quando da imersão em um ambiente aquático de água fresca ou de baixa salinidade, do que em um ambiente aquático de água de oceano ou de elevada salinidade. Adicionalmente, composições de revestimento baseadas em colofônia, em geral, exibem desempenho antideposição biológica menos persistente do que composições de revestimento antideposição biológica autopolidoras livres de colofônia.

De maneira surpreendente, constatou-se que uma composição de revestimento antideposição biológica, que combina uma boa estabilidade de armazenamento de longo prazo no estado líquido (vida de prateleira) com a capacidade de ter bom desempenho em todos os ambientes aquosos, independentemente de salinidade, pode ser conseguida selecionando-se um biocida específico com um teor de metal metálico especificado, sendo que a composição deve ser substancialmente livre de compostos de zinco biocidas e de colofônia.

Conseqüentemente, a presente invenção se refere a uma composição de revestimento antideposição biológica compreendendo

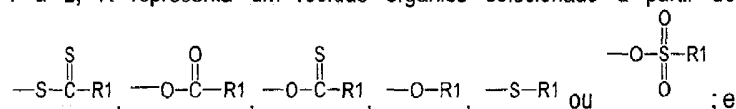
- 20 - 100% em peso, calculado sobre a quantidade total de componentes formadores de filme, de um polímero (A) formador de filme tendo uma cadeia principal acrílica tendo pelo menos um grupo terminal da fórmula:



na qual X representa $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—}$, $\text{—}\overset{\text{S}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—}$, $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{P}}}\text{—}$ ou $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{P}}}\text{—}$ com dois radicais livres,

M é um metal do Grupo Ib, IIa, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, VIa, VIb, VIIa e VIII da Tabela Periódica com uma valência de 2 ou mais e um grau de ionização menor do que aquele do metal de metais alcalinos; n é um número inteiro de

5 1 a 2; R representa um resíduo orgânico selecionado a partir de



R1 é um resíduo orgânico monovalente, e

- 80 - 0% em peso, calculado sobre a quantidade total de componentes formadores de filme, de polímero (B) selecionado a partir de polímeros que são
10 livres de grupos terminais de X—[O—M—R]_n e que seja reativo em água, levemente solúvel em água ou sensível à água, ou insolúvel em água,

- um biocida à base de cobre para organismos aquáticos

caracterizada pelo fato de que a composição de revestimento antedeposição biológica é substancialmente livre de quaisquer compostos de zinco biocidas

15 e substancialmente livre de colofônia, e pelo fato de que o biocida à base de cobre tem um teor de cobre metálico abaixo de 2% em peso, com base no peso total do biocida à base de cobre.

M é um metal do Grupo Ib, IIa, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, VIa, VIb, VIIa e VIII da Tabela Periódica, com uma valência de 2 ou mais e um
20 grau de ionização menor do que aquele do metal de metais alcalinos. O uso de um ou mais de Ca, Mg, Zn, Cu, Te, Ba, Pb, Fe, Co, Ni, Si, Ti, Mn, Al, Bi e Sn é preferido. O uso de um ou mais de Cu, Zn e Te é mais preferido, com o uso de um ou mais de Cu e Zn sendo ainda mais preferido, e o uso de Cu sendo particularmente preferido.

25 De preferência, o polímero (A) formador de filme é um polímero

acrílico, no qual X representa $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—}$, M é cobre e R representa

$\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—R1}$. O polímero acrílico parental tendo um grupo -COOH no lugar

de —X—[O—M—R]_x , de preferência, tem um valor de ácido de 25 - 350 mg de KOH/g. Tais polímeros hidrolizáveis podem ser preparados pelo processo de

EP-A-204456 e EP-A-342276. Muiíssimo de preferência, o polímero hidrolizável tem um teor de cobre de 0,3 - 20% em peso. O polímero (A) formador de filme contendo cobre é, de preferência, um copolímero compreendendo um éster acrílico ou metacrílico, cujo resíduo de álcool inclui um radical de

5 hidrocarboneto volumoso ou um segmento macio, por exemplo, um éster de alquila ramificado tendo 4 ou mais átomos de carbono ou um éster de cicloalquila tendo 6 ou mais átomos, um monoacrilato ou monometacrilato de polialquilenoglicol opcionalmente tendo um grupo de éter de alquila terminal ou um produto de adição de acrilato ou metacrilato de 2-hidróxi-etila com

10 caprolactona, conforme descrito EP-A-779304.

É preferido para R ser o resíduo de um ácido carboxílico monobásico orgânico, que tenha um ponto de ebulição maior do que 115°C e um valor de ácido entre 50 e 950 mg de KOH/grama. Não há limite superior particular no ponto de ebulição e R pode ser o resíduo de um ácido substancialmente não volátil. Em geral, o material terá uma temperatura de ebulição

15 ou de decomposição abaixo de 500°C. Pode-se referir ao ácido carboxílico monobásico orgânico como um ácido de elevada ebulição. O ácido pode ser alifático, aromático, linear, ramificado, alicíclico ou heterocíclico. É particularmente preferido para R ser o resíduo de um ou mais dos seguintes ácidos:

20 ácido benzóico, ácido salicílico, ácido 3,5-dicloro-benzóico, ácido láurico, ácido esteárico, ácido nitro-benzóico, ácido linoléico, ácido ricinoléico, ácido 12-hidróxi-esteárico, ácido fluoro-acético, ácido púlvico, ácido O-cresotínico, ácido naftol-1-carboxílico, ácido p-óxi-benzóico, ácido cloro-acético, ácido dicloro-acético, ácido naftênico, ácido p-fenil-benzóico, ácido litocólico, ácido

25 fenóxi-acético, ácido 2,4-dicloro-fenóxi-acético, ácido oléico, ácido versático, ácido nicotínico, ácido penicílico e os similares, ou um ácido diterpenóide tendo um esqueleto de abietano, pimarano, isopimarano ou labdano, tal como, por exemplo, ácido abiético, ácido neoabiético, ácido levopimarico, ácido dextropimarico, ácido sandaracopimarico e os similares, os quais podem ser

30 usados individualmente ou em combinação.

O polímero (A) formador de filme, em geral, está presente na composição de revestimento em uma quantidade de pelo menos 3% em pe-

so, de preferência pelo menos 6% em peso, mais preferivelmente pelo menos 10% em peso. Em geral, ele está presente em uma quantidade de, no máximo, 60% em peso, de preferência, no máximo, 50% em peso, mais preferivelmente, no máximo, 45% em peso.

5 O polímero (A) formador de filme pode ser uma assim chamada resina de elevado teor de sólidos. Usando-se uma tal resina, pode ser obtida uma composição de revestimento com um teor de composto orgânico volátil (COV) de não mais do que 400 g/L, de preferência, de menos do que 350 g/L.

10 O polímero (A) formador de filme pode ser preparado como se segue:

i) polimerização de um monômero de ácido orgânico insaturado e de um monômero insaturado adicional e ou reação da resina acrílica resultante com um composto de metal e um ácido monobásico ou reação da resina acrílica com um sal de metal de um ácido monobásico ou

15 ii) reação de um monômero de ácido orgânico insaturado com um composto de metal e um ácido monobásico ou reação de um monômero de ácido orgânico insaturado com um sal de metal de um ácido monobásico e polimerização do monômero insaturado contendo metal resultante com
20 outro monômero insaturado.

Em vista do rendimento mais elevado, o método i) é preferido.

O monômero de ácido orgânico insaturado mencionado acima pode ser selecionado a partir do grupo de compostos insaturados tendo pelo menos um grupo carboxila, por exemplo, ácidos monobásicos insaturados, tais como ácido (met)acrílico; ácidos dibásicos insaturados e seus ésteres de monoalquila, tais como ácido maléico, inclusive de seus ésteres de monoalquila, e ácido itacônico, inclusive seus ésteres de monoalquila; produtos de adição de éster de hidróxi-alquila de ácido monobásico insaturado - ácido dibásico, tal como produto de adição (met)acrilato de 2-hidróxi-etila - ácido maléico, produto de adição de (met)acrilato de 2-hidróxi-etila - ácido ftálico, e
30 produto de adição de (met)acrilato de 2-hidróxi-etila - ácido succínico. Neste relatório descritivo, o termo ácido (met)acrílico é usado para significar qual-

quer um de ácido metacrílico e de ácido acrílico.

O monômero insaturado adicional pode ser selecionado a partir de vários ésteres de ácido (met)acrílico, por exemplo, (met)acrilatos de alquila, as porções de éster dos quais contêm 1 a 20 átomos de carbono, tais como (met)acrilato de metila, (met)acrilato de etila, (met)acrilato de isopropila, (met)acrilato de n-butila, (met)acrilato de ibutila, (met)acrilato de t-butila, (met)acrilato de 2-etil-hexila, (met)acrilato de laurila e (met)acrilato de estearila; (met)acrilatos de alquila contendo hidróxi, as porções de éster dos quais contêm 1 - 20 átomos de carbono, tais como (met)acrilato de 2-hidróxi-propila e (met)acrilato de 2-hidróxi-etila; ésteres de hidrocarboneto cíclicos de ácido (met)acrílico, tais como (met)acrilato de fenila e (met)acrilato de ciclohexila; ésteres de polialquilenoglicol de ácido (met)acrílico, tais como mono(met)acrilato de polietileno glicol e mono(met)acrilato de polietileno glicol com um grau de polimerização na faixa de 2 a 50; (met)acrilato de C₁₋₃-alcóxi-alquila; (met)acrilamida; compostos de vinila, tais como estireno, alfa-metil-estireno, acetato de vinila, propionato de vinila, benzoato de vinila, vinil-tolueno e acrilonitrila; ésteres de ácido crotonico; é diésteres de ácidos dibásicos insaturados, tais como diésteres de ácido maléico e diésteres de ácido itacônico. Dos ésteres acima mencionados de ácido (met)acrílico, as porções de éster são, de preferência, grupos alquila contendo 1 a 8 átomos de carbono, mais preferivelmente um grupo alquila contendo 1 a 6 átomos de carbono. Os compostos específicos preferidos são (met)acrilato de metila, (met)acrilato de etila, (met)acrilato de butila e (met)acrilato de ciclohexila.

Os monômeros de ácido orgânico insaturados acima mencionados e outros monômeros insaturados podem, cada um, ser usados isoladamente ou em uma mistura de duas ou mais espécies.

O polímero (A) formador de filme, de preferência, tem um valor de ácido de 25 a 350 mg de KOH/g. Se o valor de ácido estiver abaixo de 25 mg de KOH/g, a quantidade de sal de metal a estar ligado à cadeia lateral é baixa demais para eficaz as propriedades antideposição biológica e autopolímeras. Se ele estiver acima de 350 mg de KOH/g, a velocidade de hidrólise

será elevada demais, de modo que a vida de serviço do revestimento anti-deposição biológica será fortemente reduzida. Em adição, tal elevado valor de ácido resultará em uma elevação de viscosidade do polímero (A) formador de filme, o que o tornaria menos adequado para uso em revestimentos de baixo COV. Um valor de ácido na faixa de desde 100 a 250 mg de KOH/g é preferido.

O revestimento antideposição biológica compreende um biocida à base de cobre para organismos aquáticos tendo um teor de cobre metálico abaixo de 2% em peso, com base no peso total do biocida à base de cobre.

De preferência, o teor de cobre metálico está abaixo de 1 por cento em peso, mais preferivelmente abaixo de 0,8 por cento em peso, e ainda mais preferivelmente abaixo de 0,7 por cento em peso. Se o biocida à base de cobre tiver um teor de cobre metálico de mais do que 2% em peso, o objeto da presente invenção não será alcançado.

O biocida à base de cobre para organismos aquáticos com o teor de cobre metálico baixo está presente, em geral, em uma quantidade de pelo menos 1% em peso, de preferência pelo menos 5% em peso, mais preferivelmente pelo menos 10% em peso, ainda mais preferivelmente pelo menos 25% em peso, com base no peso total da composição de revestimento.

O biocida à base de cobre, em geral, está presente em uma quantidade de, no máximo, 75% em peso, de preferência, no máximo, 70% em peso, ainda mais preferivelmente, no máximo, 60% em peso, com base no peso total da composição de revestimento.

Exemplos de tal biocida à base de cobre para organismos aquáticos incluem óxido cuproso, tiocianato cuproso, sulfato cuproso ou piritiona de cobre. Estes biocidas à base de cobre podem ser usados isoladamente ou em uma mistura de dois ou mais destes compostos.

Em vista das boas propriedades físicas e antideposição biológica globais, óxido cuproso com um baixo teor de metal é o biocida à base de cobre preferido, para uso na composição de revestimento antideposição biológica de acordo com a presente invenção. Uma vez que o óxido cúprico está freqüentemente presente como uma impureza em óxido cuproso, a

composição de revestimento pode conter uma quantidade de óxido cúprico de até 10 por cento em peso, de preferência, de até 6 por cento em peso, mais preferivelmente de até 3 por cento em peso, com base no peso total de óxido cuproso.

- 5 Em uma modalidade preferida adicional, a composição de revestimento antideposição biológica de acordo com a presente invenção compreende uma mistura de óxido cuproso tendo um teor de cobre metálico abaixo de 2% em peso e piritiona de cobre. Neste caso, óxido cuproso está, de preferência, presente em uma quantidade de 20 - 60% em peso, e piritiona de cobre, de preferência, está presente em uma quantidade de 1 - 15% em peso.

- Conforme indicado acima, a composição de revestimento da presente invenção é substancialmente livre de compostos de zinco biocidas e substancialmente livre de colofônia. Se esta exigência não for atendida, os efeitos vantajosos da presente invenção não são obtidos. No contexto da presente invenção, a indicação substancialmente livre de significa que o componente em questão não está presente em uma quantidade tal que as propriedades da composição de revestimento sejam afetadas de maneira prejudicial.

- 20 Para o presente pedido, isto significa que a composição de revestimento compreende menos do que 1% em peso de colofônia e menos do que 1% em peso de compostos de zinco biocidas, mais preferivelmente a composição de revestimento compreende menos do que 0,1% em peso de colofônia e menos do que 0,1% em peso de compostos de zinco biocidas, a percentagem em peso sendo calculada com base no teor total da composição de revestimento.

- Dentro do quadro do presente pedido, um composto de zinco biocida é um composto de zinco que é usado em uma composição de revestimento antideposição biológica para fornecer um efeito biocida em organismos de deposição biológica aquáticos. Um polímero (A) contendo Zn não é um composto de Zn biocida dentro do quadro da presente invenção.

 Para fins de boa ordem, observa-se que, no contexto do presen-

te relatório descritivo, a expressão livre de colofônia significa livre de colofônia livre, isto é, livre de colofônia não ligada ao polímero (A) ou polímero (B). A presença de colofônia livre conduz a uma redução no desempenho das composições de revestimento antideposição biológica.

5 A composição de revestimento, de preferência, tem uma concentração em volume de concentração de, por exemplo, 15 a 55%, definido como a razão, expressa como porcentagem, do volume total de pigmentos e/ou extensores e/ou de outras partículas sólidas em um produto com relação ao volume total da matéria não volátil.

10 Em adição ao biocida à base de cobre para organismos aquáticos tendo um teor de cobre metálico abaixo de 2% em peso, as composições de revestimento antideposição biológica de acordo com o presente pedido opcionalmente compreendem um ingrediente adicional tendo propriedades biocidas para organismos aquáticos.

15 Além disso, as composições de revestimento antideposição biológica podem compreender um ou mais pigmentos não biocidas, e/ou aditivos, tais como um ou mais agentes de espessamento ou tixotrópicos, um ou mais agentes de umidhecimento, plastificantes, cargas, um veículo líquido, tal como um solvente orgânico, não solvente orgânico ou água, etc, todos como
20 convencionais no estado da técnica.

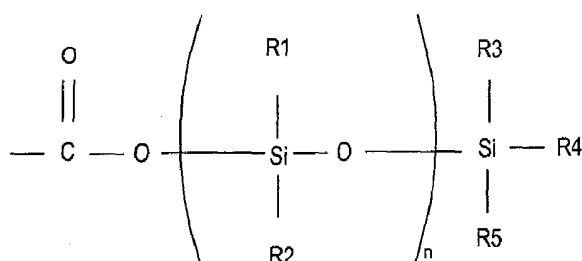
 Em adição ao polímero (A) formador de filme, as composições de revestimento antideposição biológica de acordo com a presente invenção compreendem opcionalmente outro polímero (B) formador de filme. O polímero (B) que está presente em uma quantidade de 80 - 0% em peso, calculada sobre a quantidade total de componentes formadores de filme, é selecionado a partir de polímeros que são livres de grupos terminais de $-X-[O-M-R]_n$, mas, que sejam reativos em água, levemente solúveis em água, sensíveis à água ou insolúveis em água. Pode ser preferido para o polímero (B) ser selecionado a partir de polímeros formadores de filme insolúveis em
25 gua não hidrolisáveis.
30

 Como exemplos de um polímero (B) adequado, que é livre de grupos terminais de $-X-[O-M-R]_n$, mas, que são reativos em água, várias

resinas podem ser mencionadas. Por exemplo, um exemplo de um polímero adequado é um polímero formador de filme de funcionalidade ácida, cujos grupos de ácido estejam bloqueados por grupos amônio quaternários ou grupos fosfônio quaternários. Isto é descrito, por exemplo, em WO 02/02698.

5 Um polímero reativo com água pode, alternativamente, ser um polímero formador de filme compreendendo grupos amônio quaternários e/ou grupos fosfônio quaternários ligados (pendentes) à cadeia principal do polímero. Estes grupos amônio quaternários e/ou grupos fosfônio quaternários estão neutralizados ou, em outras palavras, bloqueados ou capeados
10 por contra-íons. Os contra-íons consistem no resíduo aniônico de um ácido tendo um grupo de hidrocarboneto alifático, aromático ou de alquilarila, compreendendo pelo menos 6 átomos de carbono. Tais sistemas são, por exemplo, descritos em PCT/EP03/007693.

Um exemplo adicional de um polímero reativo com água adequado é um copolímero de éster de silila compreendendo pelo menos uma
15 cadeia lateral tendo pelo menos um grupo terminal da fórmula (I):



na qual n é 0 ou um número inteiro de 1 a 50, e R1, R2, R3, R4 e R5 são, cada um, independentemente, selecionados a partir do grupo consistindo em C₁₋₂₀-alquila opcionalmente substituída, C₁₋₂₀-alcóxi opcionalmente substituído,
20 do, arila opcionalmente substituída e arilóxi opcionalmente substituído.

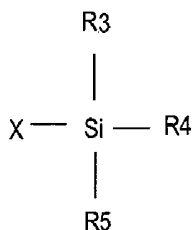
De preferência, pelo menos um dos grupos R1 - R5, no copolímero de éster de silila é metila, isopropila, n-butila, isobutila ou fenila. Mais preferivelmente, n é 0 e R3, R4 e R5 são os mesmos ou diferentes e representam isopropila, n-butila ou isobutila.

25 Um copolímero de éster de silila compreendendo pelo menos

uma cadeia lateral tendo pelo menos um grupo terminal da fórmula (I) acima descrita pode, por exemplo, ser obtido por copolimerização de um ou mais monômeros de vinila polimerizáveis com um ou mais monômeros compreendendo uma ou mais duplas ligações olefinicas e um ou mais dos grupos terminais (I) acima descritos.

Exemplos de monômeros de vinila polimerizáveis adequados, que podem ser copolimerizados com um ou mais monômeros, compreendendo uma ou mais duplas ligações olefinicas e um ou mais grupos terminais (I) acima descritos, incluem ésteres de (met)acrilato, tais como metacrilato de metila, metacrilato de etila, metacrilato de butila, metacrilato de 2-etilhexila, metacrilato de 2-hidróxi-etila e metacrilato de metóxi-etila; ésteres de ácido maléico, tais como maleato de dimetila e maleato de dietila; ésteres de ácido fumárico, tais como fumarato de dimetila e fumarato de dietila; estireno, vinil-tolueno, α -metil-estireno, cloreto de vinila, acetato de vinila, butadieno, acrilamida, acrilonitrila, ácido (met)acrílico, ácido acrílico, metacrilato de isobornila, ácido maléico, e suas misturas. De preferência, uma mistura de (met)acrilato de metila ou (met)acrilato de etila com outro monômero de vinila polimerizável é usada. É possível ajustar a velocidade de polimento do revestimento por uso de uma mistura de um (met)acrilato hidrofóbico e um hidrofílico. Opcionalmente, um comonômero hidrofílico é incluído, tal como (met)acrilato de metóxi-etila ou um derivado de óxido de polietileno mais elevado, tal como (met)acrilato de etóxi-etila, (met)acrilato de propóxi-etila, (met)acrilato de butóxi-etila, um (met)acrilato de éter de monoalquila de polioxietileno glicol, tal como metacrilato de éter de monometila de polioxietileno (n = 8) glicol, ou N-vinil-pirrolidona.

Exemplos de monômeros adequados compreendendo um ou mais duplas ligações olefinicas e um ou mais dos grupos terminais (I) acima descritos, os quais podem ser copolimerizados com um ou mais monômeros de vinila polimerizáveis, incluem monômeros compreendendo um ou mais dos grupos terminais (I), nos quais n = 0, e que podem ser representados pela fórmula (II):



na qual R3, R4 e R5 são conforme definidos acima, X é um grupo de (met)acrilóxi, um grupo maleoilóxi ou um grupo fumaroilóxi.

A preparação dos monômeros (II) pode, por exemplo, ser realizada de acordo com os métodos descritos em EP 0 297 505, ou de acordo com os métodos descritos em EP 1 273 589 e nas referências ali citadas. Exemplos de monômeros derivados de ácido (met)acrílico adequados incluem: (met)acrilato de trimetil-silila, (met)acrilato de trietil-silila, (met)acrilato de tri-n-propil-silila, (met)acrilato de triisopropil-silila, (met)acrilato de tri-n-butil-silila, (met)acrilato de triisobutil-silila, (met)acrilato de tri-terc-butil-silila, (met)acrilato de tri-n-amil-silila, (met)acrilato de tri-n-hexil-silila, (met)acrilato de tri-n-octil-silila, (met)acrilato de tri-n-dodecil-silila, (met)acrilato de trifenil-silila, (met)acrilato de tri-p-metilfenil-silila, (met)acrilato de tribenzil-silila, (met)acrilato de dimetil-fenil-silila, (met)acrilato de dimetil-ciclohexila, (met)acrilato de etil-dimetil-silila, (met)acrilato de n-butil-dimetil-silila, (met)acrilato de t-butil-dimetil-silila, (met)acrilato de di-isopropil-n-butil-silila, (met)acrilato de n-octil-di-n-butil-silila, (met)acrilato de di-isopropil-estearil-silila, (met)acrilato de dicitclohexil-fenil-silila, (met)acrilato de t-butil-difenil-silila, e (met)acrilato de lauril-difenil-silila. De preferência, (met)acrilato de triisopropil-silila, (met)acrilato de tri-n-butil-silila, ou (met)acrilato de triisobutil-silila é usado na preparação do copolímero de éster de silila.

Alternativamente, um tal polímero formador de filme com funcionalidade de ácido reativo com água, cujos grupos de ácido estão bloqueados, pode ser um polímero com funcionalidade de ácido carboxílico. Por exemplo, ele pode ser um copolímero de ácido acrílico ou metacrílico, com um ou mais acrilatos ou metacrilatos de alquila, pelo menos alguns dos grupos de ácido dos quais tenham sido convertidos em grupos da fórmula -COO-M-OH, na qual M é um metal divalente, tal como cobre, zinco, cálcio,

magnésio ou ferro, conforme descrito em GB 2.311.070.

Outro exemplo de um tal polímero formador de ácido com funcionalidade de ácido reativo com água, cujos grupos de ácido estão bloqueados, é um polímero que seja um sal de uma amina. De preferência, ele é
5 um sal de uma amina contendo pelo menos um grupo de hidrocarboneto alifático tendo 8 a 25 átomos de carbono, e um polímero formador de filme com funcionalidade de ácido conforme descrito em EP 0 529 693, o polímero com funcionalidade de ácido, de preferência, sendo um copolímero de adição de um ácido carboxílico olefinicamente insaturado, ácido sulfônico, éster
10 de sulfato ácido, ácido fosfônico ou éster de fosfato ácido, e pelo menos um comonômero olefinicamente insaturado, o ácido carboxílico insaturado, por exemplo, sendo ácido acrílico ou metacrílico, o ácido sulfônico insaturado, por exemplo, sendo ácido 2-acrilamido-2-metil-propano-sulfônico (AMPS), e o polímero formador de filme, de preferência, sendo um copolímero de sulfo-
15 nato de amina contendo unidades de um éster organo-cíclico, conforme descrito em WO 99/37723.

Como um exemplo de um polímero (B) adequado, que seja ligeiramente solúvel em água ou sensível à água, os seguintes compostos podem ser mencionados: polivinil-metil-éter, polivinil-etil-éter, resinas alquídicas,
20 resinas alquídicas modificadas, poliuretanos, resinas de poliéster saturadas e poli-N-vinil-pirrolidonas.

Como um exemplo de um polímero (B) adequado, que seja insolúvel em água, os seguintes compostos podem ser mencionados: resinas alquídicas modificadas, polímeros de epóxi, ésteres de epóxi, uretanos de
25 epóxi, poliuretanos, óleo de linhaça, óleo de rícino, óleo de soja e derivados de tais óleos.

Outros exemplos de resinas ou polímeros insolúveis em água adequados são: polímeros de éter de vinila, por exemplo, um poli(vinil-alquil-éter), tal como polivinil-isobutil-éter, ou um copolímero de um vinil-alquil-éter
30 com um acetato de vinila ou cloreto de vinila, um polímero de éster de acrilato, tal como um homopolímero ou copolímero de um ou mais acrilatos ou metacrilatos de alquila, que, de preferência, contêm 1 a 6 átomos de carbo-

no no grupo alquila, e podem conter um comonômero, tal como acrilonitrila ou estireno, e um polímero de acetato de vinila, tal como poliacetato de vinila ou um copolímero de acetato de vinila e cloreto de vinila.

- Alternativamente, as resinas ou polímero insolúvel em água podem ser uma poliamina, particularmente, uma poliamida tendo um efeito plastificante, tal como uma poliamida de um dímero de ácido graxo ou a poliamida vendida sob a marca comercial "Santiciser".

- Se, em adição ao polímero (A) formador de filme, a composição de revestimento compreender um ou mais polímeros (B), este(s) outro(s) polímero(s) pode(m) formar até 80 por cento em peso da quantidade total de resinas na composição de revestimento.

De preferência, a composição contém 0 - 20% em peso de polímero (B), calculados sobre as resinas totais na composição de revestimento, para obter um revestimento autopolidor de elevada qualidade.

- A quantidade total de componentes formadores de filme presentes na composição de revestimento de acordo com a presente invenção, em geral, é de pelo menos 3% em peso, de preferência, de pelo menos 6% em peso, mais preferivelmente, de pelo menos 10% em peso. Geralmente, ela é de, no máximo, 60% em peso, de preferência, de, no máximo, 50% em peso, mais preferivelmente, de, no máximo, 45% em peso.

- A composição de revestimento pode conter outros componentes convencionalmente usados no estado da técnica. Como um exemplo, como plastificantes adequados que podem ser usados na presente invenção, os seguintes materiais podem ser exemplificados: parafinas cloradas, ésteres de fosfato aromáticos, tais como fosfato de triisopropil-fenila, e ésteres de ftalato, tal como ftalato de dioctila. Estes materiais podem ser usados individualmente ou em combinação.

- Os polímeros e outros componente solúveis, formando o aglutinante formador de filme, podem ser misturados em um solvente comum, que forme pelo menos parte do solvente de composição de revestimento, por exemplo, um hidrocarboneto aromático, tais como xileno, tolueno ou trimetil-benzeno, um álcool, tal como n-butanol, um álcool de éter, tais como butóxi-

etanol ou metóxi-propanol, um éster, tais como acetato de butila ou acetato de isoamila, um éter-éster, tais como acetato de etóxi-etila ou acetato de metóxi-propila, uma cetona, tais como metil-isobutil-cetona ou metil-isoamil-cetona, um hidrocarboneto alifático, tal como espírito branco, ou uma mistura
 5 de dois ou mais destes solventes. A composição de revestimento pode, alternativamente, ser à base de água.

A composição de revestimento antideposição biológica de acordo com a presente invenção, adicionalmente, pode compreender pigmentos parcamente solúveis, tendo uma solubilidade em água de 0,5 a 10 partes por
 10 milhão, que não sejam biocidas para organismos aquáticos. Exemplos de tais pigmentos incluem óxido de zinco, sulfato de bário, sulfato de cálcio e dolomita. Misturas de pigmentos biocidas ou não biocidas parcamente solúveis podem ser usados, por exemplo, óxido cuproso, tiocianato cuproso ou piritiônica de cobre, que são pigmentos biocidas altamente eficazes, podem
 15 ser misturados, opcionalmente, com um pigmento solúvel não biocida, tal como óxido de zinco.

Em adição aos biocidas à base de cobre para organismos aquáticos, tendo um baixo teor de cobre metálico, a composição de revestimento antideposição biológica pode conter um ou mais biocidas não metalíferos
 20 para organismos aquáticos, isto é, um ingrediente tendo propriedades biocidas aquáticas, isto é, um biocida, mas, que pode ou não ser um pigmento. Exemplos de tais compostos são dissulfeto de tetrametil-tiuram, metileno bis(tiocianato), captano, trifetil-boro-piridínio, uma isotiazolona substituída, tal como 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona, 2-metiltio-4-t-butilamino-6-
 25 ciclopropilamino-s-triazina, N-3,4-diclorofenil-N',N'-dimetil-uréia ("Diuron"), 2-(tio-cianometiltio)benzotiazol, 2,4,5,6-tetracloro-isoftalonitrila, diclorofluanid, tolilfluânid, 2-(p-clorofenil)-3-ciano-4-bromo-5-trifluorometil pirrol, 3-(benzo(b)tien-2-il)-5,6-diidro-1,4,2-oxatiazina-4-óxido de 3-butil-5-(dibromo-metilideno)-2(5H)-furanona, L-mentol, 5-metil-2-(isopropil)-ciclohexanol, iso-
 30 proturona, tiabenzadol, monoclórato de dodecil-guanidina, clorotolurona, cic-4-[3-(p-terc-butilfenil)-2-metilpropil]-2,6-dimetilmorfolina, fluometurona, folpet, prometrina, clorofenapir, dissulfeto de clorometil-n-octila e 2,3,5,6-

tetracloro-4-(metil-sulfonyl)piridina. Opcionalmente, a composição antideposição biológica compreende um ou mais biocidas com funcionalidade de ácido, por exemplo, ácido (9E)-4-(6,10-dimetilocta-9,11-dienil) furan-2-carboxílico e ácido p-(sulfo-óxi) cinâmico (ácido zostérico), ou um composto de amônio quaternário, tal como cloreto de cetil-piridínio.

Muitos destes biocidas não metalíferos são sólidos e todos parcialmente solúveis em água e podem auxiliar a ação de "autopolimento" da composição de revestimento.

A composição de revestimento pode conter adicionalmente um pigmento que não seja reativo com água e que possa ser altamente insolúvel em água (solubilidade abaixo de 0,5 parte por milhão em peso), tal como dióxido de titânio ou óxido férrico ou um pigmento orgânico, tal como um pigmento de ftalocianina ou azo. Tais pigmentos altamente insolúveis, de preferência, são usados em menos do que 60% em peso do componente de pigmento total da composição de revestimento, muitíssimo de preferência menos do que 40%. A composição de revestimento pode conter adicionalmente espessantes convencionais, particularmente tixotrópicos, tais como sílica, bentonita ou cera de poliamida e/ou estabilizadores, por exemplo, zeólitas ou aminas alifáticas ou aromáticas, tais como deidroabietilamina.

A composição de revestimento da presente invenção é normalmente aplicada como um revestimento de topo. Como tal, ela pode ser aplicada no esquema de revestimento normal para vaso de construção nova. Entretanto, é também possível usá-la como um revestimento de topo na manutenção e no reparo de vasos existentes e ela pode ser também aplicada como um revestimento de topo sobre uma camada de revestimento que contenha material de zinco biocida e/ou um material de colofônia.

Dentro do quadro do presente pedido, um ambiente aquático de água do oceano é um ambiente aquático que tem uma salinidade de aproximadamente 35 unidades de salinidade práticas (psu, uma unidade que se baseia em medições de condutividade), um ambiente aquático de elevada salinidade é um ambiente aquático que tem uma salinidade de entre cerca de 15 e 35 psu, um ambiente aquático de baixa salinidade é um ambiente

aquático que tem uma salinidade de menos do que cerca de 15 psu, e um ambiente aquático de água fresca é um ambiente aquático que contém menos do que cerca de 1000 mg/litro de sólidos dissolvidos totais. Exemplos de ambientes aquáticos de baixa salinidade são estuários de rios e ambientes marinhos semifechados com elevadas entradas de água fresca e troca restrita com água oceânica, tal como o Mar Báltico. Exemplos de ambientes aquáticos de água fresca são rios, lagos e outras águas de superfície.

Exemplos

Preparação de composições A até G

- 10 Os seguintes materiais foram misturados nas partes em peso mencionadas em um dispersador de elevada velocidade, para preparar composições de revestimento antideposição biológica:

Componente	Composição de revestimento						
	A	B	C	D	E	F	G
Resina formadora de filme X	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8	12,2
Plastificante	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,2
Agente tixotrópico	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4
Biocida à base de cobre A	0,0	40,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Biocida à base de cobre B	40,7	0,0	40,7	40,7	40,7	40,7	50,0
Biocida à base de cobre C	4,5	4,5	3,4	2,2	1,1	0,0	0,0
Biocida à base de zinco A	0,0	0,0	1,1	2,2	3,3	4,4	0,0
Pigmentos de coloração	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	3
Solvente	34,3	34,3	34,3	34,3	34,3	34,3	31,2

A resina formadora de filme X é um copolímero de ácido acrílico substancialmente de acordo com o Exemplo de Produção 1 de EP0779304-A1, em que as unidades de ácido acrílico estão bloqueadas por cobre ligado a resíduos de ácido naftênico.

- 20 O biocida à base de cobre A é um pigmento de óxido cuproso tendo um teor de cobre metálico de 2,7% em peso, o biocida à base de cobre B é um pigmento de óxido cuproso tendo um teor de cobre metálico de 0,6% em peso; o biocida à base de cobre C um pigmento de piritiona de cobre essencialmente livre de cobre metálico.

O biocida à base de zinco A é um pigmento de piritiona de zinco.

O solvente era uma mistura de xileno, butanol, metil-isobutilcetona e butóxi-propanol, e a resina formadora de filme A foi preparada em solvente antes de se misturar com os outros componentes da composição

5 de revestimento.

Acima, a Composição de Revestimento A está de acordo com a invenção, enquanto que as Composições de Revestimento B até G são comparativas.

Exemplo 1 - o efeito de teor de cobre metálico no biocida de cobre

10 Recipientes de 250 mL individuais foram enchidos com a Composição de Revestimento A e com a Composição de Revestimento B, os recipientes foram selados e colocados em um forno de armazenamento a 45°C, e a estabilidade das composições de revestimento foi monitorada periodicamente. Depois de 1 mês, a Composição de Revestimento B exibiu
15 pesada sedimentação e aglomeração de pigmentos e a composição de revestimento não mais era adequada para aplicação. Ao contrário, a Composição de Revestimento A mostrou somente leve sedimentação de pigmentos depois de 6 semanas. O pigmento sedimentado foi facilmente redisperso por agitação com uma espátula e a composição de revestimento ainda era ade-
20 quada para aplicação.

Este resultado demonstra que a composição de revestimento antedeposição biológica, tendo um teor de cobre metálico de 2% em peso, com base no peso total de biocida à base de cobre, tem estabilidade de armazenamento intensificada.

25 Exemplo 2 - o efeito de compostos de zinco biocidas em desempenho em água fresca

(a) Abrandamento de água fresca

Revestimentos de teste foram preparados por vazamento das Composições de Revestimento A, C, D, E e F por sobre painéis de vidro (a-
30 proximadamente 15 cm x 10 cm) desgordurados separados, usando-se um aplicador em barra. Os filmes de revestimento foram secados sob condições ambientes antes da testagem. A dureza do revestimento foi determina-

da subseqüentemente pelo método de amortecimento de pêndulo de König descrito em ISO 1522. A dureza foi quantificada como o número de oscilações do pêndulo para se amortecer de 6° para 3°.

- Os revestimentos foram, então, imersos em água fresca a 23°C durante 21 dias e a dureza foi determinada de novo, imediatamente quando da remoção da água e antes que o revestimento tivesse se secado.

Os resultados são mostrados na tabela abaixo.

(b) Assimilação de água

- Revestimentos de teste foram preparados por vazamento de Composições de Revestimento A, C, D, E e F por sobre lâminas de vidro (aproximadamente 2 cm x 5 cm) desengorduradas previamente pesadas e separadas usando-se um aplicador de cubo. Os filmes de revestimento foram secados sob condições ambientes e as lâminas revestidas secadas foram pesadas para determinar o peso de filme de composição de revestimento aplicado. As lâminas revestidas foram, então, imersas em água fresca a 23°C durante 7 dias. As lâminas foram, então, pesadas novamente, imediatamente quando da remoção da água e antes que o revestimento tivesse secado, para se determinar a assimilação de água, expressa como uma porcentagem do peso original do filme seco.

- Os resultados são mostrados na tabela abaixo:

	Composição de Revestimento				
	A	C	D	E	F
Dureza de pêndulo de König antes de imersão em água fresca (número de oscilações)	12	12	11	11	11
Dureza de pêndulo de König depois de imersão em água fresca (número de oscilações)	15	15	10	9	8
Assimilação de água (% em peso)	10,4	26,8	45,0	49,7	46,1

Estes resultados mostram que a presença do biocida à base de zinco tem um efeito prejudicial sobre as propriedades de filme das composições de revestimento, quando imersas em um ambiente de água fresca, e

conduz à assimilação de água excessiva e amolecimento indevido do revestimento.

Exemplo 3 - Efeito da presença de piritiona de cobre

- Como um teste de desempenho antideposição biológica, a
- 5 Composição de Revestimento A e a Composição de Revestimento G foram aplicadas a pranchas de compensado de madeira, que tinham sido previamente tratadas com revestimento com uma camada de base anticorrosiva comercial, e as pranchas foram imersas nas águas naturais do Rio Yealm, em Newton Ferrers, Devon, Inglaterra; do Rio Crouch em Burnham-on-
- 10 Crouch, Essex, Inglaterra; e no Johor Strait, em Changi, Singapura. Os filmes de composição de revestimento foram periodicamente avaliados para sedimentação de organismos de deposição biológica e classificados segundo uma escala de 0 a 100, na qual 0 indica severos estabelecimento e crescimento de animais de corpos duros e macios, algas e limo recobrimdo todo
- 15 o filme de composição de revestimento, e 100 indica que o filme de composição de revestimento está livre de deposição biológica. Os resultados são mostrados na seguinte tabela.

	Composição de Revestimento A			Composição de Revestimento B		
	Singapura	Devon, RU	Essex, RU	Singapura	Devon, RU	Essex, RU
Desempenho antideposição biológica em 1 mês	100	100	100	100	100	100
Desempenho antideposição biológica em 3 meses	68	80	68	48	52	64
Desempenho antideposição biológica em 10 meses	68	92	68	20	4	20
Desempenho antideposição biológica em 14 meses	40	52	40	20	4	20

- Estes resultados mostram que as composições de revestimento da presente invenção exibem superior desempenho antideposição biológica,
- 20 quando piritiona de cobre é incluída na formulação.

Exemplo 4 - o efeito dos compostos de zinco biocida sobre desempenho em água salgada

Revestimento de teste foram preparados por vazamento das Composições de Revestimento A e F por sobre painéis de vidro (aproximamente 15 cm x 10 cm) desengordurados separados, usando-se um aplicador em barra. Os filmes de revestimento foram secados sob condições ambientes antes da testagem. A dureza do revestimento foi determinada subsequente pelo método de amortecimento de pêndulo de König descrito em ISO 1522. A dureza foi quantificada como o número de oscilações do pêndulo para se amortecer de 6° para 3°.

Os revestimentos foram, então, imersos em água do mar a 23°C durante 14 dias e a dureza foi determinada de novo, imediatamente quando da remoção da água e antes que o revestimento tivesse se secado.

Os resultados são mostrados na seguinte tabela:

	Composição de Revestimento	
	B	F
Dureza de pêndulo de König antes de imersão em água do mar (número de oscilações)	12	11
Dureza de pêndulo de König depois de imersão em água do mar (número de oscilações)	13	12

Estes resultados mostram que, ao contrário dos resultados de imersão em um ambiente de água fresca, a presença do biocida à base de zinco não tem um efeito prejudicial sobre as propriedades do filme das composições de revestimento, quando imersas em um ambiente de água do mar, e não conduz ao amolecimento indevido do revestimento.

Exemplo 5 - Modalidades adicionais da presente invenção

Os seguintes materiais foram misturados, nas partes em peso mencionadas, em um dispersador de elevada velocidade, para preparar composições de revestimento antedeposição biológica:

Componente	Composição de Revestimento		
	H	I	J
Resina formadora de filme X	0,0	17,6	0,0
Resina formadora de filme Y	14,8	0,0	14,5
Plastificante	3,6	4,6	3,6
Agente tixotrópico	0,5	0,6	0,5
Biocida à base de cobre A	0,0	0,0	0,0
Biocida à base de cobre B	0,0	0,0	0,0
Biocida à base de cobre C	4,6	9,4	4,5
Biocida à base de cobre D	0,0	0,0	40,6
Biocida à base de cobre E	0,0	19,8	0,0
Biocida à base de zinco A	0,0	0,0	0,0
Óxido de zinco	39,3	0,0	0,0
Pigmentos de coloração	6,3	7,9	6,2
Solvente	30,9	40,1	36,1

A resina formadora de filme Y é um copolímero de ácido acrílico substancialmente equivalente à resina formadora de filme X, na qual as unidades de ácido acrílico estão bloqueadas por zinco ligado a resíduos de ácido naftênico.

O biocida à base de cobre D é um pigmento de óxido cuproso tendo um teor de cobre metálico abaixo de 0,001% em peso. O biocida à base de cobre E é um pigmento de tiocianato de cobre, que é essencialmente livre de cobre metálico.

10 Assimilação de Água

Medições de assimilação de água foram realizadas para as Composições de Revestimento H, I e J, conforme descrito no Exemplo 2 (b).

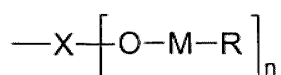
	H	I	J
Assimilação de água (% em peso)	0,1	4,9	16,0

Estes resultados ilustram adicionalmente a utilidade das composições de revestimento da presente invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de revestimento antideposição biológica compreendendo

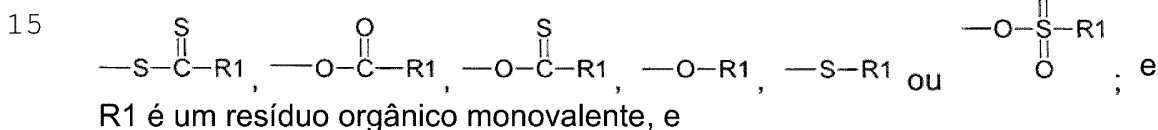
- 20 - 100% em peso, calculado sobre a quantidade total de componentes formadores de filme, de um polímero (A) formador de filme tendo uma cadeia principal acrílica tendo pelo menos um grupo terminal da fórmula:



na qual X representa



- M é um metal do Grupo Ib, Iia, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Via, VIb, VIIa e VIII da Tabela Periódica com uma valência de 2 ou mais e um grau de ionização menor do que aquele do metal de metais alcalinos; n é um número inteiro de 1 a 2; R representa um resíduo orgânico selecionado a partir de

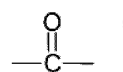


- 80 - 0% em peso, calculado sobre a quantidade total de componentes formadores de filme, de polímero (B) selecionado a partir de polímeros que são livres de grupos terminais de X-[O-M-R]_n e que seja reativo em água, levemente solúvel em água, sensível à água ou insolúvel em água, um biocida à base de cobre para organismos aquáticos caracterizada pela composição de revestimento antideposição biológica ser substancialmente livre de quaisquer compostos de zinco biocidas e substancialmente livre de colofônia, e pelo biocida à base de cobre ter um teor de cobre metálico abaixo de 2% em peso, com base no peso total do biocida à base de cobre.

2. Composição de revestimento antideposição biológica, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por M ser Cu, Zn ou Te.

3. Composição de revestimento antideposição biológica, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada por o polímero

(A) formador de filme ser um polímero acrílico, no qual X representa



M ser cobre e R representar $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{O}-C-R_1$, sendo que R₁ é um resíduo orgânico monovalente.

4. Composição de revestimento antideposição biológica, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo biocida à base de cobre para organismos aquáticos compreender óxido cuproso, tendo um teor de cobre metálico abaixo de 2% em peso, com base no peso total do óxido cuproso.

5. Composição de revestimento antideposição biológica, de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo óxido cuproso ter um teor de cobre metálico abaixo de 1% em peso, com base no peso total do óxido cuproso.

6. Composição de revestimento antideposição biológica, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo biocida à base de cobre para organismos aquáticos compreender piritiona de cobre.

7. Composição de revestimento antideposição biológica, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo biocida à base de cobre para organismos aquáticos compreender uma combinação de óxido cuproso tendo um teor de cobre metálico abaixo de 2% em peso, com base no peso total do óxido cuproso, e piritiona de cobre.

8. Composição de revestimento antideposição biológica, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo polímero (A)

formador de filme ser um polímero de ácido acrílico, no qual X representa $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—}$, M é cobre e R é o resíduo de um ácido carboxílico monobásico orgânico, que tem um ponto de ebulição maior do que 115°C e um valor de ácido entre 50 e 950 mg de KOH/grama, sendo que o biocida à base de cobre para organismos aquáticos compreende uma combinação de óxido cuproso tendo um teor de cobre metálico abaixo de 2% em peso, com base no peso total do óxido cuproso e piritiona de cobre.

9. Processo para proteção de estrutura feita pelo homem imerso em um ambiente aquático de deposição biológica, caracterizado por a estrutura ser revestida com uma composição de revestimento antideposição biológica conforme definida em qualquer uma das reivindicações anteriores.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por o ambiente aquático ser um ambiente aquático de baixa salinidade.

5 11. Estrutura feita pelo homem, imersa em um ambiente aquático de deposição biológica, caracterizada por ser revestida com uma composição de revestimento conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 8.

12. Uso de estrutura feita pelo homem, conforme definida na reivindicação 11, caracterizado por a dita estrutura estar imersa em um ambiente aquático de baixa salinidade.

10 13. Uso de estrutura feita pelo homem, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por a dita estrutura estar imersa em um ambiente aquático de baixa salinidade durante parte de sua vida e em um ambiente aquático salino durante parte de sua vida.

RESUMO

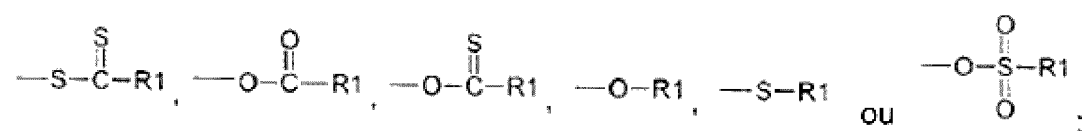
Patente de Invenção: **"COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO ANTIDEPOLIÇÃO BIOLÓGICA; PROCESSO PARA PROTEÇÃO DE ESTRUTURA FEITA PELO HOMEM; ESTRUTURA FEITA PELO HOMEM BEM COMO SEU USO".**

A presente invenção refere-se a uma composição de revestimento antideposição biológica compreendendo 20 a 100% em peso, calculado sobre a quantidade total de componentes formadores de filme, de um polímero (A) formador de filme tendo uma cadeia principal acrílica tendo pelo menos um grupo terminal da fórmula:



na qual X representa $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$, $-\overset{\text{S}}{\parallel}{C}-$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{P}-$ ou $-\overset{\text{O}}{\parallel}{P}-$,

M é um metal do Grupo Ib, Iia, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Via, VIb, VIIa e VIII da Tabela Periódica com uma valência de 2 ou mais e um grau de ionização menor do que aquele do metal de metais alcalinos; n é um número inteiro de 1 a 2; R representa um resíduo orgânico selecionado a partir de



R1 é um resíduo orgânico monovalente, e

- 80 a 0% em peso, calculado de polímero (B)

- um biocida à base de cobre para organismos aquáticos caracterizada pelo fato de que a composição de revestimento antideposição biológica é substancialmente livre de quaisquer compostos de zinco biocidas e substancialmente livre de colofônia, e pelo fato de que o biocida à base de cobre tem um teor de cobre metálico abaixo de 2% em peso, com base no peso total do biocida à base de cobre.