



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 044**

51 Int. Cl.:  
**B63B 59/04** (2006.01)  
**B08B 17/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07747352 .8**  
96 Fecha de presentación : **16.03.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1996453**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.12.2008**

54 Título: **Revestimientos de fibra antivegetativa para construcciones marinas.**

30 Prioridad: **21.03.2006 EP 06111501**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**04.04.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**04.04.2011**

73 Titular/es: **MATERIALS INNOVATION CENTRE B.V.**  
**Navona 56**  
**2134 BE Hoofddorp, NL**

72 Inventor/es: **Breur, Hendrik Jacobus Arie**

74 Agente: **Tomás Gil, Tesifonte Enrique**

ES 2 356 044 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Revestimientos de fibra antivegetativa para construcciones marinas.

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a un material revestido de fibra marino, que impide que organismos vegetativos no deseados se peguen y crezcan en estructuras sumergidas que entran en contacto con agua, especialmente agua marina.

10 La invención también pertenece a la preparación de tal material revestido de fibra marino, y a una hoja revestida de fibra aplicable para hacer una construcción marina antivegetativa.

**Antecedentes de la invención**

15 En estructuras bajo el agua y en cascos de barco que son expuestos a mar y/o agua dulce, la fijación y el crecimiento de organismos marinos causan pérdidas económicas severas debido a la fricción aumentada y por lo tanto consumo aumentado de combustible, o la resistencia aumentada a ondas o corrientes (para estructuras estáticas tales como costa afuera equipos perforador), y debido a la disminución del tiempo de operación posible. Usuarios generalmente más importantes de barcos han intentado resistir la vegetación pintando cáscaras con pintura que contiene por ejemplo 20 cobre o tributiltina, un compuesto basado en estaño. Estas pinturas son altamente tóxicas y las sustancias tóxicas se filtran en el agua, matando la vida marina.

A lo largo de los años diferentes tipos de pinturas antivegetativas sin biocida se han introducido en el mercado para corresponderse con las necesidades crecientes de alternativas medioambientalmente aceptables. Algún interés 25 es también dado a revestimientos de fibra. Plantando pinos o fibras finas en una superficie de material marino, se evita el asentamiento de organismos vegetativos. Las fibras flexibles naturalmente oscilan en el agua, así creando una superficie oscilante tipo piel, mientras se dice que las esporas, zoosporas u organismos larvarios o zoosporas de algas y crustáceos generalmente resultan en material relativamente duro y que difícilmente oscila.

30 Según b.T. Watermann *et al.* "Bioassays and selected chemical analysis of biocide-free antifouling agents" *Chemosphere* 60 (2005) 1530-1541, un recubrimiento de fibra típicamente consiste en fibras cortas en un modelo denso (200-500 fibras/mm<sup>2</sup>). Primero, un adhesivo es aplicado, que sirve como pegamento para la fijación de fibras. Las fibras son entonces cargadas electrostáticamente y pulverizadas en el estrato adhesivo mojado de modo que ellas permanecen perpendicularmente orientadas en el adhesivo.

35 EP-A-312.600 se refiere a un material marino revestida de fibra tipo piel que impide la fijación de algas y crustáceos, caracterizándose el material por que está cubierto de varios pelos compuestos de una fibra fina de 5 denieres o menos. Una unidad de denier es a veces usada para expresar la finura de un hilo, e iguala a la masa de g por 9 km de hilo. Se menciona en EP-A-312.600 de modo que un denier superior a 5 no es deseable, debido a que la fibra oscilaría 40 menos en agua y además produciría una superficie desigual, que atraería la fijación de algas y crustáceos. En cambio, enseña el uso de fibras de 1.5 denier o menos, debido a cuestiones de efecto, facilidad de producción, cuestiones económicas y facilidad de manejo. El efecto de estas pequeñas fibras sobre la adherencia de algas y crustáceos se cree que se refiere a las propiedades oscilantes de las fibras. La capacidad de los pelos de oscilar por la onda y corriente de la marea sería controlada por la longitud y espesor de los pelos.

45 Además, EP-A-353.095 divulga una hoja antivegetativa que comprende elementos de fibra que miden aproximadamente 10-300  $\mu\text{m}$  de diámetro y aproximadamente 10-30 mm de largo. Los elementos de fibra son relativamente largos y la proporción de espesor respecto a la longitud es seleccionada tal como para obtener una superficie flexible tipo piel que permita movimientos oscilantes libres en agua.

50 WO-A-93/25432 enseña el uso de congregación de fibras con una alta densidad de, fibras finas cortas, para anti-vegetación de construcciones marinas. Menciona una densidad de 50-300 fibras/mm<sup>2</sup>, un espesor de fibra inferior a 0.1 mm, y una longitud de pila de 0.5-5 mm, pero es silencioso en cualquier otra propiedad física de la congregación de fibra, y en el proceso de obtención de tales fibras. Está al menos claro que con técnicas y materiales corrientes no 55 es posible producir fibras que tengan combinaciones de densidades y espesores en todas partes de las gamas mencionadas allí. La densidad mínima de 50 fibras/mm<sup>2</sup>, y la densidad mínima preferida de 150 fibras/mm<sup>2</sup> indica que son propuestas fibras muy cortas y finas, del orden de máximo 1 mm en longitud y un espesor más pequeño que 10 denieres.

60 Ninguno de estos revestimientos oscilantes existentes tipo piel previenen completamente la fijación y crecimiento de percebes, algas, crustáceos y similares.

Especialmente el crecimiento de algas y otra especies vegetativas blandas no pueden ser reducidas a eficiencia similar en cuanto a lo conseguido por ejemplo con pinturas biocida.

65

## Descripción de la invención

Es un objeto de la invención proporcionar un material marino revestido de fibra con propiedades antivegetativas mejoradas, sin requerir ningún material biocida, y protegiendo dicho material revestido de fibra la construcción marina sumergida de que se asienten todo tipo de organismos.

Se ha descubierto ahora que la eficacia del recubrimiento antivegetativo se puede mejorar por selección de fibras con un espesor de  $50\ \mu\text{m}$  o más, preferiblemente  $60\ \mu\text{m}$  o más, una longitud de fibra de al menos 3 mm, y conteniendo el recubrimiento pelos de fibras con una densidad inferior a 40 fibras/ $\text{mm}^2$ . Por comparación, un espesor de  $60\ \mu\text{m}$  corresponde a aproximadamente 30 denieres. La selección de fibras relativamente cortas y gruesas crea una superficie, que está mejor caracterizada por ser "tipo espina", mejor que los revestimientos de fibra tipo piel hoy en día aplicados. A diferencia las instrucciones en la técnica, es observado que la eficacia de la tecnología aumenta marcadamente entrando en pelos más rígidos.

La invención así se refiere a un material marino revestido de fibra que tiene propiedades antivegetativas, donde al menos parte del material marino es cubierto por pelos de fibras con un espesor de al menos  $70\ \mu\text{m}$ , una longitud de fibra de al menos 3 mm, y donde los pelos de fibras tienen una densidad inferior a 40 fibras/ $\text{mm}^2$ .

Con "antivegetativo" se entiende la prevención de fijación y crecimiento de organismos acuáticos de (parcialmente) superficies bajo el agua donde tengan una influencia negativa en los atributos físicos de la superficie. Un grupo importante de animales en los que se debe evitar el asentamiento comprende crustáceos tales como mejillones y ostras, percebes y similares, y larvas de los mismos, gusanos tubícolas, ascidios, hidrozooos y briozoos. El material de fibra también se usa para evitar que plantas como las algas y esporas y zoosporas de las mismas, echen raíces en las construcciones marinas.

En el contexto de la invención el "material marino" se destina a comprender materiales relacionados con objetos que se mueven en un medio acuoso encontrando una resistencia de flujo debido a la fricción, y construcciones marinas, que al menos parcialmente alcanzan bajo la superficie del agua. Una lista no exhaustiva de materiales marinos adecuados para recubrimiento de fibra comprende red, cuerda, boya, marcador, etc. y además materiales de equipamiento de barco, casco y puerto, y aquellos relacionados con equipamiento acuático y artículos tales como el tubo, el canal de distribución de agua y la zanja dispuesta en el mar, río, lago y puerto. En una forma de realización particular, los revestimientos de fibra se despliegan en la protección de construcciones estáticas marinas, tales como plataformas, plataformas petrolíferas, boyas de amarre. En otra forma de realización, las fibras se aplican en naves, botes, faros y otro equipamiento flotante.

El material marino es cubierto con las fibras de la invención para la mayoría de su área de superficie, preferiblemente al menos 75%, más preferiblemente al menos 90%.

Todas las clases de materiales de formación a fibras se pueden utilizar para crear una superficie tipo espina en el material marino. Ambos polímeros hidrofóbicos e hidrofílicos pueden ser empleados. Estas fibras están comúnmente compuestas de poliéster, poliamida o poliácil, incluyendo poliésteres tales como poli(etileno) tereftalato y poli(butileno) tereftalato, poliamidas representadas por nilón 6, 11, 12, 66 y 610, pero también poliuretano, (modificado) alcohol polivinílico), polialquileno tal como poliepolietileno o polipropileno o formas modificadas (copolimerizadas) de los mismos, y rayón se puede aplicar. Las fibras pueden también comprender modificaciones, copolímeros o mezclas de los tipos mencionados anteriormente. Las fibras comprenden preferiblemente polietileno y/o polipropileno, o copolímeros de los mismos. En caso de que sea requerida durabilidad, puede ser empleado preferiblemente polipropileno.

Debido a la eficacia aumentada de las fibras de la invención, estos se puede aplicar a la superficie de una construcción marina sin el requisito de agentes biocida, pero se puede usar en combinación con concentraciones (inferiores) de compuestos bioactivos tales como agentes convencionales basados en estaño, basados en cobre, basado en zinc u otros agentes antivegetativos. En una forma de realización preferida, no obstante, el material marino tiene un estrato de fibra que está libre de materiales biocidas y libre de materiales de los que sospecha que tienen propiedades biocidas.

El espesor de fibra está preferiblemente entre 60 y  $150\ \mu\text{m}$ , más preferiblemente en la gama de 70-120  $\mu\text{m}$ . Estos espesores son aplicables a valores medios. Un porcentaje determinado (p. ej. hasta 10%) en el exterior de estas gamas no restará valor a la eficacia de la fibra. La longitud de fibra está normalmente entre 3 y 30 mm. No obstante, el espesor y longitud no se pueden elegir independientemente uno al otro; la combinación del espesor de la fibra y longitud de la fibra tiene que producir una fibra relativamente rígida, tipo espina. Longitudes altas de fibra deben ser evitadas, puesto que puede suponer movimiento oscilante, y podría sólo ser compensado mediante la extensión del espesor de las fibras. En cambio, una longitud de fibra demasiado corta puede no tener tampoco el requerido efecto "espina", pero resulta en una superficie homogénea que no evita que los organismos se asienten. Lo contrario se aplica para el espesor de la fibra. Además, una alta longitud de fibra y/o espesor añade exceso de peso y costes. Preferiblemente la longitud de fibra es inferior a 20 mm, y de forma óptima, la longitud máxima es inferior a 10 mm. La longitud de fibra deseada se puede conseguir por medios convencionales tales como recorte.

Para asegurar rigidez de pila suficiente, la proporción del espesor respecto la longitud de las fibras está preferiblemente entre 0.010 y 0.040, más preferiblemente entre 0.012 y 0.030, de la forma más preferible entre 0.015 y 0.025, en particular más que 0.016. Si la proporción es demasiado baja, los pelos pueden hacerse flexibles y resultar en materia

## ES 2 356 044 T3

oscilante subacuática. El movimiento oscilante por la corriente y ondas es de ser evitado, puesto que se ha descubierto que otorga prevención insatisfactoria en cuanto a la fijación y crecimiento de especialmente algas y percebes. Una proporción demasiado alta resulta en la pérdida del carácter tipo espina, y también reduciría el efecto inhibitorio de las fibras.

5

Los mejores resultados son obtenidos si el material marino es cubierto por pelos que tienen densidades de fibra de 10-35 fibras/mm<sup>2</sup>, en particular en la gama de 15-30 fibras/mm<sup>2</sup>. La densidad real de fibras en las pilas se determina por la combinación de longitud de pila y espesor de la fibra.

10

La invención además se refiere a un método para proporcionar un material marino con un estrato superior anti-vegetativo cubierto al menos parcialmente por los pelos de fibras de la invención. Estos pelos se pueden generar por cualquier método de fabricación conocido en la técnica, y podrían ser aplicadas directamente al material marino. Diferentes métodos de fabricación son descritos en EP-A 312.600.

15

En una forma de realización la superficie tipo espina es provista primero aplicando un adhesivo resistente al agua, por ejemplo un epoxi o un poliuretano, al material marino para formar una capa adhesiva, donde después las fibras seleccionadas son electroestáticamente cargadas y puestas en contacto con la capa adhesiva, por ejemplo usando técnicas de pulverización.

20

En otras formas de realización, los pelos pueden también ser aplicados como una hoja. Por lo tanto, la invención también se refiere a una hoja comprendiendo un elemento de base y las fibras de la invención unidas a él. El elemento de base puede ser hecho de cualquier tipos de material, por ejemplo poliéster, polietileno, polipropileno, vinilo, materiales tipo papel y textil.

25

Alternativamente, podría ser producido un hilo que tenga pelos en forma de un fardo de hilo, pudiendo ser sujetos los hilos a un proceso neto de tejido o producción de cuerda. El tejido hecho puede luego ser aplicado a la construcción marina.

30

El método de fabricación se adapta al uso particular de las fibras como un recubrimiento, hoja, cuerda, red o tejido, y se pueden aplicar a todas las superficies mojadas en agua. El recubrimiento se puede adaptar a las dimensiones de las partículas anti-vegetativas previstas y el flujo previsto a través de la superficie bajo el agua por elección adecuada de su material y forma.

35

Dónde un objeto 3D es cubierto con una superficie tipo espina de la invención, un sistema guía se necesita, que fija el objeto en la máquina de congregación para evitar el contacto del objeto con la instalación. Un primer paso para proporcionar un estrato de adhesivo al objeto se puede realizar por ejemplo pulverización, inmersión o laminación. Para salvar el material adhesivo en caso de pulverización de tela metálica, el adhesivo desperdiciado se puede recoger por debajo de la tela metálica. En caso de inmersión, debe tomarse precaución para evitar la formación de estrato inhomogéneo, por ejemplo usando eyección de aire. Adhesivos expandidos pueden ser utilizados. También, se puede ajustar la reología del adhesivo.

40

45

Para conseguir un estrato de estramonio distribuido de forma homogénea, se ha descubierto que es útil optimizar el potencial de flujo y/o la distancia entre la salida de flujo y el objeto por ser cubierto. Las espinas pueden también ser aplicadas en dos pasos: primero una congregación de espinas de densidad baja pero distribuida de forma homogénea es proporcionada al objeto, donde después es conseguida una cobertura más densa con pasos de congregación secuenciales. Cada paso puede tener su propia distancia de objeto de salida y velocidad óptima. Se considera que está en el ámbito de la persona experta determinar las condiciones óptimas.

50

Puede ser además de ayuda aplicar las espinas mientras la superficie está posicionada verticalmente. También, el objeto puede ser cargado opuestamente, no necesariamente de la misma magnitud absoluta. Generalmente, el objeto es encallado.

55

En caso de mallas, una corriente de aire o un segundo objeto (basado u opuestamente cargado) detrás de la malla se puede aplicar para mejorar el índice de paso. Las espinas se pueden proporcionar desde ambos lados simultáneamente.

60

El material marino puede ser coloreado, para minimizar el crecimiento soportado por fotosíntesis de las algas. El efecto preventivo de la superficie tipo espina puede ser mejorado más por selección de pigmentos en el estrato de fibra que difícilmente absorbe la luz en la región de longitud de onda adecuada para fotosíntesis de algas tendiendo a pegarse en el agua donde el material se usa. Absorbentes de rayos ultravioleta pueden también ser aplicados para prevenir la degradación provocada por radiación ultravioleta y/o para mejorar la durabilidad del material revestido de fibra. Si se desea la rigidez de fibra puede ser aumentada usando aditivos (p. ej. partículas nanoestructuradas).

### Ejemplo 1

65

Los paneles PVC 30x20 cm<sup>2</sup> fueron revestidos con espinas usando un pegamento de poliuretano resistente al agua como adhesivo y varios tipos diferentes de espinas hechas de poliamida (longitudes > 3 mm, espesores >60 μm) con una densidad de 20 espinas/mm<sup>2</sup>. La congregación electrostática fue usada para la aplicación. Después de polimerizar el pegamento, los Paneles PVC fueron expuestos a agua marina durante 10 meses. Simples paneles PVC fueron

## ES 2 356 044 T3

expuestos también. Todos los materiales con las espinas descritas permanecieron libres de vegetación. Los paneles sin las espinas descritas se ensuciaron, con mejillones, percebes y algas.

### 5 Ejemplo comparativo I

Los paneles PVC 30x20 cm<sup>2</sup> fueron revestidos con espinas usando un pegamento de poliuretano resistente al agua como adhesivo y diferentes tipos de espinas hecha de poliamida (longitud 0.5 e 2 mm, espesores < 60 μm) con una densidad de 20 espinas/mm<sup>2</sup>. La congregación electrostática fue usada para la aplicación. Después de la polimerización del pegamento, los paneles PVC fueron expuestos a agua marina durante 10 meses. Todos materiales con espinas descritas se ensuciaron con mejillones, percebes y algas.

### 15 Ejemplo comparativo II

En un gran proyecto de investigación subvencionado por el Deutsche Bundesstiftung Umwelt, presentado en el Simposio Internacional sobre Perspectivas, Reglamentos y rendimiento sobre Revestimientos antivegetativos sin biocida, en Noviembre 2003, fibras “oscilantes” fueron usadas para evitar la vegetación. Las longitudes de fibra fueron de 1.0 y 1.2 mm y la densidad de la fibra era 200 fibras/mm<sup>2</sup>. La cobertura de vegetación después de algún tiempo llegó hasta el 100% con vegetación dura (p. ej. percebes) alcanzando hasta el 70% de cobertura, mostrando que las fibras finas que muestran un movimiento “oscilante” no son eficaces contra la vegetación.

### 25 Ejemplo 2

La malla metálica flexible sin nudos con malla hexagonal y tamaño muestra de 20x20 cm<sup>2</sup> hecha de nailon y dyneema, y una muestra 20x20 cm<sup>2</sup> de material de tela metálica rígida con mallas cuadradas, hecha de PVC, fueron revestidas con espinas usando un pegamento de poliuretano resistente al agua como adhesivo y espinas hechas de poliamida (longitudes > 3 mm, espesores > 60 μm) con una densidad de 20 espinas/mm<sup>2</sup>. El congregado electrostático fue usado para la solicitud. Después de la polimerización del adhesivo, las muestras de malla metálica fueron expuestas para agua marina durante 8 meses, junto con muestras de malla metálica de referencia sin las espinas descritas. Todos los materiales con espinas permanecieron libres de vegetación, mientras que el material de malla metálica de referencia se ensució con vegetación blanda como algas, hidrozoonos y ascidios y con vegetación dura como mejillones y percebes.

### 35 Referencias citadas en la descripción

*Esta lista de referencias citada por el solicitante ha sido recopilada exclusivamente para la información del lector. No forma parte del documento de patente europea. La misma ha sido confeccionada con la mayor diligencia; la OEP sin embargo no asume responsabilidad alguna por eventuales errores u omisiones.*

### Documentos de patente citados en la descripción

- EP 312600 A [0005] [0005] [0020]

- EP 353095 A [0006]

- WO 9325432 A [0007]

### 50 Bibliografía distinta de patentes citada en la descripción

- B.T. **Watermann** *et al.* Bioassays and selected chemical analysis of biocide-free antifouling agents *Chemosphere*, 2005, vol. 60, 1530-1541 [0004]

- swaying International Symposium on Biocide-free Antifouling Coatings Performance, *Prospects and Regulations*, 2003, [0032]

# ES 2 356 044 T3

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un material marino revestido de fibra con propiedades antivegetativas, donde al menos parte de dicho material marino es cubierto por pelos de fibras con un espesor de al menos  $50\ \mu\text{m}$ , una longitud de fibra de al menos 3 mm, donde la proporción del espesor respecto a la longitud de dichas fibras es de al menos 0.010, y donde dichos pelos de fibras tienen una densidad inferior a 40 fibras/ $\text{mm}^2$ .
- 10 2. Material marino revestido de fibra según la reivindicación 1, donde dicho espesor está entre 70 y  $150\ \mu\text{m}$ .
3. Material marino revestido de fibra según la reivindicación 1 o 2, donde dicha longitud es de entre 3 y 10 mm.
- 15 4. Material marino revestido de fibra según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde la proporción del espesor respecto a la longitud de dichas fibras es de entre 0.015 y 0.025.
5. Material marino revestido de fibra según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, donde las fibras son de polialquileno opcionalmente modificado.
- 20 6. Material marino revestido de fibra según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, que esencialmente está libre de agentes bioactivos.
7. Material marino revestido de fibra según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, al que es aplicado un agente bioactivo.
- 25 8. Método para proveer un material marino de un estrato superior antivegetativo, implicando dicho método la provisión del material marino con pelos de fibras con un espesor de al menos  $50\ \mu\text{m}$ , una longitud de fibra de al menos 3 mm unido a él, donde la proporción de espesor respecto a longitud de dichas fibras es de al menos 0.010, y donde dichos pelos de fibras tienen una densidad inferior a 40 fibras/ $\text{mm}^2$ .
- 30 9. Método según la reivindicación 8, donde un adhesivo resistente al agua es primero aplicado a dicho material marino para formar una capa adhesiva, donde después dichas fibras son electrostáticamente cargadas y puestas en contacto con dicha capa adhesiva.
- 35 10. Hoja revestida de fibra adecuada para otorgar propiedades antivegetativas al material marino, donde dicha hoja comprende un elemento de base y pelos de fibras con un espesor de al menos  $50\ \mu\text{m}$ , una longitud de fibra de al menos 3 mm unida a él, donde la proporción de espesor respecto a longitud de dichas fibras es de al menos 0.010, y donde dichos pelos de fibras tienen una densidad inferior a 40 fibras/ $\text{mm}^2$ .
- 40 11. Hoja revestida de fibras según la reivindicación 10, donde dicho elemento de base está hecho de un folio de material polimérico.

45

50

55

60

65