

IV.

C. 9403.

321574



P A T E N T E D E I N V E N C I Ó N

a favor de

MERCK & CO., INC. - de nacionalidad norteamericana - domiciliada
en 126 East Lincoln Avenue, RAHWAY, New Jersey (EE.UU.)

por :

"Procedimiento para obtener una composición aplicable a combatir la
suciedad de fondos marinos, y método para combatir el desarrollo de
organismos marinos en superficies sumergidas".

-----:oOo:-----

M e m o r i a d e s c r i p t i v a

El invento se refiere a composiciones originales útiles pa-
ra evitar la suciedad de fondos sumergidos. Más concretamente, el
invento atañe a composiciones que contienen un complejo metálico de

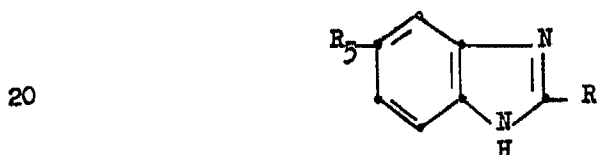


2-tiazolil-bencimidazoles, y a su empleo para evitar vegetaciones marinas. Tambien concierne a métodos para reprimir el crecimiento de esos organismos marinos utilizando estas composiciones nuevas.

5 Ensuciar fondos, hablando de barcos u otros objetos flotantes, es cargarse de plantas y/ó animales por adherencia superficial. Tal suciedad disminuye notoriamente el efecto de la propulsión de un buque. Esas vegetaciones estorban asimismo el movimiento mecánico de partes del buque, balizas, equipo sonoro subacuático y tuberías de agua salada, lo cual ocasiona mayor consumo de combustible, pérdidas
10 de tiempo y más gastos de funcionamiento.

 Los animales y plantas de la comunidad parásita marina son normalmente los naturales en aguas oceánicas, y más particularmente en las zonas costeras. Los parásitos más comunes son cirrípedos, tunicados, drioceos y plantas marinas, pero tambien pueden serlo
15 muchas otras formas sésiles ó fijas de vida animal y vegetal.

 De conformidad con el presente invento, se ha comprobado ahora que compuestos de fórmula



cuando constituyen un complejo con un catión de metal pesado de mercurio (mercúrico), cinc ó plomo (plumbico), son útiles contra la suciedad de los fondos sumergidos. En la fórmula anterior, R es tiazolilo, y R₅ es hidrógeno, alquilo, con preferencia ligero, como metilo, etilo, isopropilo y similares; halógeno, como cloro ó flúor; fenilo, ó un grupo halofenilo con un radical halógeno, como flúor ó cloro, situado en orto, meta ó para respecto al fenilcarbono que enlaza el grupo halofenilo con la fracción bencimidazol. Ejemplos de
25 tales grupos halofenilo son p-fluorofenilo, p-clorofenilo, o-fluoro-
30



fenilo, *m*-fluorofenilo y similares. R₅ puede representar tambien radicales heterocíclicos, como tienilo y similares, un grupo levialcoxi ó levialquiltio, como metoxi, etoxi, metiltio, propiltio y análogos, ó un grupo fenoxi ó feniltio.

5 Por consiguiente, un objeto del presente invento es proporcionar composiciones útiles para limpiar fondos. Tambien se propone la provisión de métodos para combatir la suciedad de buques y otros objetos sumergidos en el agua, empleando tales composiciones limpiadoras. Otros objetos se apreciarán por la siguiente descripción del
10 invento.

 Los complejos limpiafondos activos del presente invento se preparan de diversos modos. Por ejemplo, se pueden obtener mezclando una solución acuosa de una sal de metal pesado, por ejemplo, sulfato, nitrato ó haluro de metal, como cloruro, con el halohidrato de bencimidazol en agua. Al mezclar estos ingredientes, se produce el complejo
15 buscado. Los limpiafondos activos se pueden preparar tambien mediante mezcla íntima de la base libre de bencimidazol y la sal de metal pesado, aplicando técnicas de agitación en contacto íntimo, mejor de fricción intensa, como en un molino de bolas. Esta reacción se
20 efectúa con líquidos que sirvan de disolvente ó dispersantes, ó en seco. Son disolventes utilizables en el citado procedimiento sulfóxido de dimetilo, formamida, dimetilformamida y similares. Los dispersantes útiles para preparar los complejos antes descritos pueden
25 ser no polares, y comprenden hidrocarburos aromáticos, tales como xileno y tolueno, e hidrocarburos alifáticos, como hexano, heptano y análogos; ó bien polares, como agua y levialcanoles, como metanol, etanol, isopropanol y similares.

 Algunos de los limpiafondos complejos precitados han sido objeto de pruebas de eficacia en aguas de bahía a la altura de Miami
30 Beach, Florida, del siguiente modo: El complejo activo (2,5 g) se



dispersa en 6 ml de agua. Una briqueta de carbón poroso de 63 x 63 x 5 cm se sumerge parcialmente en la dispersión así obtenida, y se impregna con todo el complejo dispersado por desalojamiento de aire e inmersión. La briqueta del ensayo se sumerge luego en el agua de r-
 5 da, y se anota la cantidad de suciedad que recoge.

Limpiafondos	Zona de ensayo no sucia (% de la primitiva)	
	un mes	cuatro meses
Mercuri-2-(4'-tiazolil)-benzimidazol	100	75
10 Cino-2-(4'-tiazolil)-benzimidazol	25	—
Plumbi-2-(4'-tiazolil)-benzimidazol	25	—
Contraste	5	—

Cirrípedos, hidroides y algas adheridos
 15 Cirrípedos, hidroides, algas, tunicados y bromas (moluscos cilíndricos) adheridos.

Se comprenderá que la eficacia de una composición limpiafondos particular depende en parte de la capacidad del material tóxico para llegar a la superficie del revestimiento, y de la rapidez de disolución de dicho material. La vida de un revestimiento tóxico viene
 20 determinada en consecuencia muchas veces por el espesor de la capa, su reserva de material tóxico, su rapidez de disolución y su resistencia al desgaste mecánico. Por tanto, es evidente que la duración de un revestimiento, su capacidad de adherencia a la superficie en
 25 que se aplique, su efecto ó tendencia a corroer esa superficie, su lisura despues de aplicado, su facilidad de aplicación, su coste y su propiedad de prevenir la adherencia de vegetaciones de organismos parásitos, son factores que deben tenerse en cuenta al elegir una composición limpiafondos adecuada.

30 De conformidad con un aspecto del presente invento, los com-



plejos metálicos activos de 2-tiazolil-bencimidazoles pueden incorpo-
rarse a compuestos útiles como pinturas, revestimientos ó similares,
con objeto de preservar las superficies de la suciedad marina. La com-
posición principal contiene vehículos que pueden comprender materia-
5 les resinosos, como alquitrán de hulla (pez), goma laca, resinas vini-
licas, por ejemplo, cloruro de vinilo, copolímero de acetato de vini-
lo, cloruro de polivinilo, acetato de polivinilo ó polivinilbutiral;
resinas fenólicas, como las de fenolformaldehido, y otros aglutinan-
tes. La proporción en peso de sustrato ó vehículo empleado con este
10 objeto puede variar entre 3 % y un 40 %.

Además de los vehículos de pintura ó revestimiento, tales co-
mo goma laca, cloruro de vinilo y análogos, con frecuencia se agregan
otros ingredientes con un vehículo apropiado para asegurar todas ó
algunas de las características ventajosas antedichas. Por consiguien-
15 te, las composiciones de este invento pueden contener colofonia ó
cualquier otra resina apropiada, en cantidades suficientes para ase-
gurar una rapidez adecuada de disolución de los ingredientes activos.

Las composiciones de este invento comprenden asimismo cargas,
difusores, desecadores y otros excipientes que los entendidos en el
20 ramo utilizarían para dar a la composición final la calidad, el co-
lor, el espesor u otra cualidad física ó química característica. Por
ejemplo, se pueden incorporar a las composiciones de este invento
naftenato de cinc ó linoleato de manganeso como secante, a fin de re-
gular la tendencia de una composición de pintura a endurecerse.

25 También se puede utilizar pigmentos, tóxicos ó no, al prepa-
rar las composiciones originales de este invento, Son útiles en este
aspecto los pigmentos tóxicos comunes de cobre, mercurio, arsénico y
estaño, por ejemplo, cloruro cuproso, óxido cuproso, óxido mercuríco,
carbonato cúprico y óxidos de estaño orgánico, como óxido de tributí-
30 l estaño. Debe observarse que a menudo conviene elegir deliberada y



5 cuidadosamente una combinación particular de pigmentos tóxicos para uso en una composición limpiafondos. Por ejemplo, un experto en la materia puede elegir la combinación de varios pigmentos tóxicos en forma que asegure un rendimiento máximo compatible con características adecuadas de pintura ó revestimiento, contra todos los organismos normalmente aptos para ensuciar la zona en que pueda encontrarse la superficie protegida.

10 Son pigmentos no tóxicos utilizables como difusores, ó con objeto de conseguir una propiedad física ó un color preferidos en la composición final, sílice de diatomeas, silicato de magnesio, mica, rojo de Venecia, rojo de India, baritas, creta precipitada, y similares. También se pueden incluir en las composiciones de este invento otros pigmentos, tales como óxido de cinc, óxido de magnesio, cinc metálico, óxido de hierro, etc. Todos estos pigmentos, tóxicos ó no, 15 incluidos los complejos de bencimidazol antes citados, pueden incorporarse a las composiciones de este invento en proporción hasta de 60 % en peso de producto final, y mejor en la de 35-45 % en peso, como óptima protección contra la suciedad de los fondos. Los complejos activos solo sirven en cantidades de 2-50 % en peso, pero en pinturas se prefiere emplear 20-45% en peso de complejo para obtener el 20 efecto limpiador deseado.

25 Las composiciones limpiafondos de este invento pueden contener además plastificantes, a fin de comunicar diversas propiedades convenientes a las composiciones que contengan los citados complejos organometálicos activos. Tales son, entre otros, abietato, difenilo clorado, caucho clorado, fosfato de tricresilo, aceite de ricino deshidratado, resina de cumarona-indeno, resina líquida, cera de parafina, aceite de pescado consistente, aceite de linaza, aceite de tung y similares. Pueden incorporarse a la composición de revestimiento en 30 proporciones hasta de un 30 % en peso, y mejor de 2-10 % en peso del

30 DIC



	Aceite de tung	6
	Naftenato de cinc	0,5
	Mica	9,5
	Sílice de diatomeas	9
5	Nafta	10
	Complejo de cinc y 2-(4'-tiazolil)-5-fenil-bencimidazol	32

EJEMPLO 3

		<u>% en peso</u>
10	Gomorresina grado WW	20
	Aceite de linaza insuflado	10
	Nafta	25
	Estearato de cinc	1
	Complejo de mercurio y 2-(4'-tiazolil)-bencimidazol	16
15	Óxido de tributilestaño	13
	Complejo de plomo y 2-(4'-tiazolil)-5-fluoro-bencimidazol	15

EJEMPLO 4

		<u>% en peso</u>
20	Gomorresina grado WW	26
	Gera de parafina	27
	Silicato de magnesio	8
	Complejo de mercurio y 2-(4'-tiazolil)-5-metoxi-bencimidazol	24
25	Óxido cuproso	15

EJEMPLO 5

		<u>% en peso</u>
	Gomorresina grado WW	20
30	Alquitrán de hulla	5

30 DIC.



321574

	Resina de cumarona-indeno	2
	Estearato de aluminio	1,0
	Caucho clorado	2
	Alcoholes minerales	11
5	Nafta	22
	Rojo de India	10
	Complejo de mercurio y 2-(2'-tiazolil)-5-(4'-fluorofenil)-bencimidazol	27

EJEMPLO 6

10		<u>% en peso</u>
	Gomoresina grado WW	10
	Cloruro de vinilo (86 % en peso)-acetato de vinilo (14 % en peso), copolímero (peso mol. medio, 10000)	8
	Complejo de mercurio y 2-(2'-tiazolil)-bencimidazol	47
15	Metilisobutilcetona	30
	Fosfato de trioresilo	4
	Estearato de aluminio	1

EJEMPLO 7

20 En un molino de bolas de 5 litros, lleno aproximadamente hasta la mitad de bolas de porcelana de gran densidad, se mezclan 300 g de 2-(4'-tiazolil)-bencimidazol, 407 g de cloruro mercuríico y 2,5 litros de xileno, y se trabajan 18 horas, para obtener 2-(4'-tiazolil)-bencimidazol mercuríico, p.f. 350 °C.

25 Efectuando el anterior procedimiento con cloruro plúmbico ó cloruro de cinc en vez de cloruro mercuríico, se obtiene 2-(4'-tiazolil)-bencimidazol plúmbico ó de cinc, respectivamente.

30 Empleando 2-(2'-tiazolil)-bencimidazol en vez de 2-(4'-tiazolil)-bencimidazol en el ejemplo anterior, se obtiene 2-(2'-tiazolil)-bencimidazol mercuríico.



EJEMPLO 8 321574

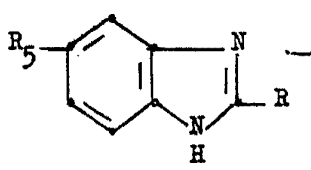
En un molino de bolas de 5 litros que contiene bolas de porcelana de gran densidad, se ponen unos 250 g de 2-(4'-tiazolil)-5-(4'-fluorofenil)-bencimidazol y 400 g de cloruro mercúrico. La mezcla se trabaja unas 22 horas, y da 2-(4'-tiazolil)-5-(4'-fluorofenil)-bencimidazol mercúrico.

Efectuando el procedimiento anterior con 2-(4'-tiazolil)-5-fenil-bencimidazol, 2-(4'-tiazolil)-5-fluorobencimidazol, 2-(4'-tiazolil)-5-metilbencimidazol, 2-(4'-tiazolil)-5-(2'-tienil)-bencimidazol, 2-(4'-tiazolil)-5-metoxi-bencimidazol, 2-(4'-tiazolil)-5-metiltio-bencimidazol, 2-(4'-tiazolil)-5-fenoxi-bencimidazol, ó 2-(4'-tiazolil)-5-feniltio-bencimidazol, en vez de 2-(4'-tiazolil)-5-(4'-fluorofenil)-bencimidazol, se obtienen respectivamente 2-(4'-tiazolil)-5-fenil-bencimidazol mercúrico, 2-(4'-tiazolil)-5-fluoro-bencimidazol mercúrico, 2-(4'-tiazolil)-5-metil-bencimidazol mercúrico, 2-(4'-tiazolil)-5-(2'-tienil)-bencimidazol mercúrico, 2-(4'-tiazolil)-5-metoxi-bencimidazol mercúrico, 2-(4'-tiazolil)-5-metiltio-bencimidazol mercúrico, 2-(4'-tiazolil)-5-fenoxi-bencimidazol mercúrico, ó 2-(4'-tiazolil)-5-feniltio-bencimidazol mercúrico.

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente :

- 1. - Procedimiento para obtener una composición aplicable a combatir la suciedad de fondos marinos, que comprende preparar un complejo de un catión elegido del grupo constituido por plumbico, cinc y mercurio, con un compuesto de fórmula :



donde R es tiazolilo y R5 se escoge del grupo integrado por hidrógeno

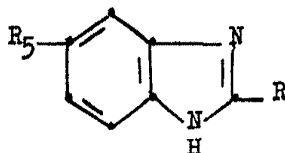
321574

30 DIC.



levialquilo, halógeno, fenilo, halofenilo, tienilo, levialcoxi, levialquiltio, fenoxi y feniltio, poniendo en íntimo contacto y agitando un compuesto de fórmula :

5

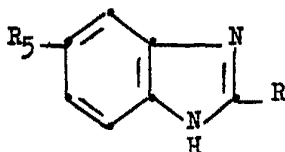


donde R y R₅ son como se ha indicado, con un miembro del grupo formado por sales mercuríicas, de cinc y plúmbicas.

10

2. - Procedimiento para obtener una composición aplicable a combatir la suciedad de fondos marinos, que comprende añadir a un vehículo un complejo formado por un catión elegido del grupo constituido por plumbico, cinc y mercuríico, con un compuesto de fórmula :

15

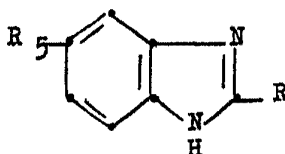


donde R es tiazolilo y R₅ se escoge del grupo integrado por hidrógeno, levialquilo, halógeno, fenilo, halofenilo, tienilo, levialcoxi, levialquiltio, fenoxi y feniltio.

20

3. - Procedimiento para obtener una composición aplicable a combatir la suciedad de fondos marinos, que comprende dispersar íntimamente en un vehículo aproximadamente un 2 % a 50 % en peso de un complejo de un catión elegido del grupo constituido por plumbico, cinc y mercuríico con un compuesto de fórmula :

25



30

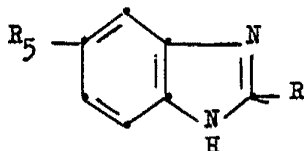
donde R es tiazolilo y R₅ se escoge del grupo constituido por hidró-



geno, levialquilo, halógeno, fenilo, halofenilo, tienilo, levialcoxi, levialquiltio, fenoxi y feniltio.

4. - Procedimiento para obtener una composición aplicable a combatir la suciedad de fondos marinos, que comprende dispersar íntimamente en un vehículo aproximadamente de 2 a 50 % en peso de un complejo de mercurio con 2-(4'-tiazolil)-bencimidazol.

5. - Método para combatir el desarrollo de organismos marinos en superficies sumergidas, que comprende tratar dichas superficies con una composición que contenga un complejo de un catión elegido del grupo constituido por plumbico, cinc y mercurico, con un compuesto de fórmula :

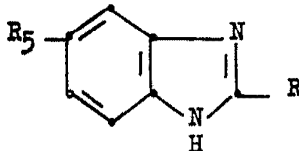


15

donde R es tiazolilo y R₅ se escoge del grupo constituido por hidrógeno, levialquilo, halógeno, fenilo, halofenilo, tienilo, levialcoxi, levialquiltio, fenoxi y feniltio.

6. - Método para combatir el desarrollo de organismo marinos en superficies sumergidas por el cual se trata dichas superficies con una composición que comprende aproximadamente 2 a 50 % en peso de un complejo de un catión elegido del grupo constituido por mercurico, cinc y plumbico, con un compuesto de fórmula :

25



donde R es tiazolilo y R₅ se escoge del grupo integrado por hidrógeno, levialquilo, halógeno, fenilo, halofenilo, tienilo, levialcoxi, levialquiltio, fenoxi y feniltio.

30



321574

7. - Método para combatir el desarrollo de organismos marinos en superficies sumergidas, por el cual se trata dichas superficies con una composición que comprende aproximadamente 2 a 50 % en peso de un complejo de mercurio con 2-(4'-tiazolil-bencimidazol.

5 8. - Procedimiento para obtener una composición aplicable a combatir la suciedad de fondos marinos, y método para combatir el desarrollo de organismos marinos en superficies sumergidas.

Esta memoria consta de trece páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA, 30 DIC. 1965

P. A.