



335380

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION RESISTENTE A LA PUTRETAACION MARINA", a favor de la firma estadounidense THE B.F. GOODRICH COMPANY, residente en 277 Park Avenue, Nueva York N.Y. (EE. UU).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a composiciones elastoméricas especiales, resistentes a la putrefacción por la brama, los briozoos, los hidroides, las algas, las bégulas, los tunicados y los géneros putrefactores correspondientes que se hallan de ordinario en el agua del mar. Estas composiciones elastoméricas se hacen de preferencia en forma de láminas o tiras, que pueden adherirse o fijarse directamente al casco de un buque, a una boya, a los pilotes de muelle o a otros objetos sumergidos en el agua del mar, aunque estas composiciones pueden aplicarse también por

335380



rociado. Alternativamente, partes principales de la estructura de muchos objetos sumergibles pueden hacerse directamente a base de estas composiciones.

- Uno de los más antiguos problemas técnicos del hombre ha sido el retardar el crecimiento de los organismos marinos sobre los objetos sumergidos, tales como los cascos de las naves, y la limpieza o la eliminación de incrustaciones de estos organismos. Hasta la primera parte de este siglo, las técnicas antipútridas no habían variado apreciablemente en la práctica desde que los fenicios y sus contemporáneos descubrieron que la putrefacción se retarda revistiendo los cascos de las naves con hojas de cobre o por medio de pinturas que contengan sales de cobre, de mercurio o de arsénico, que envenenan algunos de los géneros putrescentes más objetables.
- 5.
- 10.
- 15.

- En años más recientes, los esfuerzos para retardar la putrefacción marina se han enfocado en el desarrollo de vehículos mejorados para las pinturas, con el fin de dispersar las sales de cobre o de mercurio, ya familiares, u otros productos químicos tóxicos conocidos. Los vehículos para pintura aptos para esta finalidad deben tener buena duración, adhesión y tersura, sobre todo si se han de usar en el casco de un buque, así como la capacidad de mantener concentraciones tóxicas del aditivo venenoso. Muchos de los venenos más eficaces para la putrefacción marina resultan ser químicamente insolubles en los
- 20.
- 25.



335380

- vehículos útiles para la pintura, de modo que el veneno se lixivie rápidamente de la película de pintura. Mecánicamente, la utilidad de cualquier clase de pintura para este fin es muy limitada, a causa de que las pinturas solo
5. pueden aplicarse prácticamente en películas relativamente delgadas y el coste de pintar un objeto tal como el casco de un buque o algún objeto sumergido permanentemente es extraordinariamente elevado. En consecuencia, las mejoras pinturas antipútridas de que se disponía antes del invento
10. que aquí se expone han tenido una duración tóxica eficaz muy limitada y han resultado completamente ineconómicas.

- Recientemente se han propuesto, como aditivo venenoso en vehículos para pintura de polímero acrílico o vinílico, ciertos compuestos organoestánicos, que son
15. tóxicos para un amplísimo espectro de organismos pútridos marinos, con el fin de constituir una pintura antipútrida de alta calidad. Aún cuando se sabe que estos polímeros tienen excelente resistencia a la degradación química por el agua marina, los tóxicos organoestánicos son insolubles
20. en ellos y se disipan rápidamente de tales vehículos de pintura, de modo que la duración tóxica eficaz, aún de estas pinturas mejoradas, para fines antipútridos sigue siendo relativamente breve. Es decir, su duración tóxica eficaz es del mismo orden de magnitud que la de otras pinturas antipútridas con venenos menos eficaces.
- 25.

Conforme al invento que aquí se expone, hemos des-



335380

cubierto que los compuestos organoestánicos de la clase antes citada pueden disolverse facilmente en ciertos elastómeros sin degradación del elastómero ni merma de sus propiedades físicas. Las composiciones elastoméricas re-

5. sultantes no solo son resistentes al agua marina, sino que tienen una duración tóxica eficaz para resistir a la putrefacción marina, duración que es muchas veces el orden de magnitud de la duración útil de las pinturas poliméricas vinílicas o acrílicas citadas antes o de cualquier otra pintura antipútrida conocida. Mientras que la
10. duración antipútrida eficaz de las pinturas vinílicas o acrílicas de más alta calidad se mide ordinariamente por semanas o por meses, la duración antipútrida eficaz de las composiciones elastoméricas de este invento puede medirse por años, en las mismas condiciones. Además, a
15. diferencia de la pintura que se extiende en películas delgadas, las composiciones elastoméricas de este invento se aplican preferentemente en forma de láminas, tiras, cintas o cualquier espesor que se necesite para el servicio particular, aparte de que estas composiciones pueden rociarse o moldearse para formar partes estructurales de artículos sumergibles.
- 20.

Los elastómeros útiles en la práctica de este invento son cauchos elegidos en la clase constituida por

25. el neopreno (policloropreno); el butilo (copolímero de isobutileno/isopreno); el SBR (polímeros de estireno/buta-

335380



- dieno); CB (cis-polibutadieno); EPO (caucho de etileno/propileno); uretanos de poliéter y de poliéster; nitrilos (polímeros y terpolímeros de butadieno/acrilonitrilo) con contenido de acrilonitrilo inferior al 35%; EPT (terpolímero de etileno/propileno); caucho natural; hidrinas (caucho de epiclorohidrina); y los cauchos de silicona. Particularmente útiles son los elastómeros que resultan vulcanizables o que se reticulan con facilidad, por ejemplo con el azufre, compuestos provistos de azufre, óxidos metálicos, peróxidos, aminas, etc.
- 5.
- 10.

- En general, el otro ingrediente esencial de la composición antipútrida es un compuesto organometálico que sea: (a) tóxico o repelente para los organismos pútridos marinos más objetables; (b) soluble en los elastómeros; y (c) por lo menos ligeramente soluble en agua. Compuestos típicos son los compuestos organoestánnicos de la fórmula  $R_3SnX$ , donde R es un grupo alquílico o fenílico. Particularmente útiles son los compuestos en los que los grupos alquílicos contienen de 3 a 4 átomos de carbono. El grupo alquílico o fenílico contiene de ordinario 8 átomos de carbono o menos. X es uno de los radicales siguientes: sulfuro, óxido, cloruro, fluoruro, bromuro, cromato, sulfato, nitrato, hidróxido, acetato, octanoato, laurato, resinato, dimetilditiocarbamato, naftenato, para-vinilbenzoato, acrilato, metacrilato, isooctilmercaptoacetato, hidruro o metóxido. El grupo R preferido es el grupo
- 15.
- 20.
- 25.

335360



N-butílico. X es de preferencia oxígeno, azufre o un halógeno. Un compuesto preferido de esta clase es el óxido de bis-(tri-n-butilestano). Otro compuesto muy eficaz es el sulfuro de bis-(tri-n-butilestano).

5. Ejemplos típicos de otros compuestos de la fórmula  $R_3SnX$  que pueden usarse son el óxido de bis-(tri-n-propilestano), el cloruro de tri-n-propilestano, el cloruro de triisopropilestano, el óxido de triamilestano, el cloruro de triisobutilestano, el acetato de tributilestano, el cloruro de tributilestano, el cloruro de trifenilestano, el laurato de tributilestano, el fluoruro de tributilestano, el cromato de tributilestano, el maleato de tributilestano, el cloruro de amil-dietil-estano, el cloruro de butil-dipropil-estano, el hidruro de tributilestano, el resinato de tributilestano, el isooctilmercaptopacetato de tributilestano, el dimetil-ditiocarbamato de tributilestano, el nonanoato de tributilestano, el nafenato de tributilestano, el paravinilbenzoato de hexabutilestano-poli(tributilestano) y el metacrilato de poli(tributilestano).
- 10.
- 15.
- 20.

25. La concentración del aditivo organoestánico puede variar entre 0,02 partes por cien partes del elastómero (pphr) y unos 20 partes por cien partes del elastómero, según la respectiva solubilidad del aditivo organoestánico en el elastómero. Por debajo de 0,02 pphr aproximadamente, el tiempo libre de putrefacción es muy breve

335300



(semejante al de la pintura); mientras que si se excede del límite de solubilidad, el exceso resultante es arrastrado rápidamente por el agua sin aumento proporcional del tiempo efectivo libre de putrefacción.

5. En la preparación de estas composiciones se utilizan las técnicas y el equipo básicos o convencionales para la composición de caucho y no se requieren precauciones de fabricación ni equipo especiales. Algunos de los aditivos organoestánicos más eficaces se hallan en forma de polvos, que se dispersan en el elastómero lo mismo que otros ingredientes secos de la composición. Otros de estos aditivos tóxicos se hallan en forma de aceites, tal como se los halla en la actualidad en el comercio, y estos aceites proporcionan también cierto grado de asistencia elaborativa en las operaciones de composición. Es, desde luego, posible añadir los compuestos organoestánicos al elastómero en la etapa de polimerización de la fabricación del elastómero, si se desea; y los compuestos tóxicos pueden añadirse también a soluciones líquidos del elastómero.
- 10.
- 15.
- 20.

- Los compuestos elastoméricos resultantes pueden elaborarse ulteriormente con maquinaria y técnicas para el caucho convencionales, ya que los compuestos pueden extruirse, laminarse, moldearse en las formas y las configuraciones que se desee o calandrarse sobre telas. Se los puede vulcanizar también según las técnicas
- 25.

335380



convencionales, con presiones y temperaturas características de los agentes vulcanizantes y el elastómero particular que se haya elegido. Si se desea, se los puede combinar específicamente para curado a la temperatura ambiente.

5.

Estas composiciones elastoméricas pueden vulcanizarse directamente formando una variedad de substratos, tales como placas metálicas, madera, plásticos, telas, hormigón, fibra de vidrio y otros materiales estructurales; o bien pueden adherirse piezas prevulcanizadas de estas composiciones a cualquiera de los substratos anteriores, por medio de cementos apropiados. Una ventaja particular de las composiciones de este invento es que en forma de lámina vulcanizada se las puede fijar, con

10.

adhesivos apropiados, a estructuras existentes debajo del agua. Del mismo modo, pueden prepararse composiciones en forma de masillas no vulcanizadas, para curado a la temperatura ambiente, que son muy convenientes para la aplicación debajo del agua. Los elastómeros utilizados en este invento son cauchos que en estado bruto o no vulcanizado, a la temperatura ambiente, pueden estirarse repetidamente hasta el doble por lo menos de la extensión original de una muestra y que al soltarse la tensión vuelven rápidamente a su longitud original aproximada.

15.

20.

25.

Ejemplos específicos de composiciones típicas

335300



hechas de acuerdo con este invento son:

1. SBR (estireno/butadieno Rx

Ingrediente	<u>Partes por cien partes de caucho (pphr)</u>				
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
5. Estireno/buta- dieno <sup>+</sup>	100	100	100	100	100
Oxido de zinc	5	5	5	5	5
Azufre	2	2	2	2	2
Disulfuro de benzotiacilo	1.75	3	1.75	3	2.75
10. Acido esteárico	-	1.5	1.5	-	1.5
Negro de humo	40	40	40	40	40
TBTO	0.02-10	0.02-10	0.02-10	0.02-10	0.02-10

15. <sup>+</sup> Referencia NBS: caucho 387 usado en 1; 386 usado en 2; serie 100 usada en 3 y 4 serie 1700 usada en 5 y 6. Véase ASTM DIS-62aT.

2. Estireno/butadieno Rx

	<u>1</u>	<u>2</u>
Ameropol 1007	100	100
20. Negro de horno de gran abrasión	40	40
Disulfuro de tetrametil- tiuramo	3	-
Peróxido de dicumilo/car- bonato cálcico	-	5
25. TBTO	0.02-10	-

3. SBR transparente

	Estireno/butadieno Rx	100
	HiSil (sílice)	39
30.	Oxido de zinc	1
	Mercaptobenciltiazol	0.75
	Difenilguanidina	1.5
	Hexametilentetramina	1
	Azufre	1.75
35.	Diethylenglicol	3
	Acido esteárico	1
	TBTO	0.02-8

335380



4. Caucho natural

	<u>1</u>	<u>2</u>
<u>Ingrediente</u> +		
Caucho natural	100	100
Oxido de zinc	5	5
Azufre	2.5	3
Acido esteárico	2.0	3
Negro de humo de canales	-	50
Disulfuro de benzotiacilo	1	1
5. Fenil-beta-naftilamina	1	1
TBTO	0.02-10	0.02-10

+ NBS Standard Natural Rx 385

5. Caucho natural (transparente)

10.	Crepé pálido	100
	HiSil (sílice)	25-39
	Oxido de zinc	1
	Antioxidante	2
	Mercaptobenciltiazol	1
	Zimato de metilo	0.25
	Hexametilentetramina	1
	Azufre	1
	Sulfasan R	1
	Acetato amónico	1
15.	Acido esteárico	1
	TBTO	0.02-8

6. Compuestos de neopreno

	<u>Partes</u>				
<u>Ingrediente</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u> <sup>++</sup>	<u>5</u> <sup>+++</sup>
Neopreno GN	100	100	-	-	-
Neopreno WRT	-	-	100	100	100
20. Oxido de zinc	5	5	5	5	5
Oxido de magnesio	4	4	4	4	4
Acido esteárico	0.5	1	-	-	-
Negro de humo de canales	-	20-40	-	-	-
Cera de petrolato <sup>+</sup>	-	-	0-5	0-2	0-2
Negro PBF	-	-	12-20	-	-
Fenil-beta-naftilamina	-	-	2	2	2
Mercaptobenciltiazol	-	-	1	1	1
25. Acido láurico	-	-	0-4	0-4	0-4
TBTO	0.02-12	0.02-12	0.02-20	0.02-8	0.02-8
Titanox	-	-	-	12-30	12-30
Rojo de pirazolina	-	-	-	-	2-5

335380



- + Para control de la rapidez de lixiviación
- ++ Neopreno blanco
- +++ Neopreno rojo

7. Caucho butílico

	<u>Partes</u>
Caucho butílico (NBS 388)	100
Oxido de zinc	5
Azufre	2
Acido esteárico	3
Disulfuro de benzotiazilo	0.5
Disulfuro de tetrametilurano	1.
Negro de humo de canales	50
TBTO	0.02-14

8. Nitrilo/butadieno Rx

<u>Ingrediente</u>	<u>Partes</u>
Nitrilo/butadieno Rx (VCN ligado, 18-34%)	100
Negro de horno semirreforzante	30-45
Acido esteárico	1
Mercaptobenciltiazol	1
Azufre	1-2
Oxido de zinc	5
TBTO	0.02-10

9. Uretano de poliéster

<u>Ingrediente</u>	<u>1</u>	<u>2</u>
Uretano 574QXI <sup>+</sup>	100	100
Estane 5701 <sup>+</sup>	-	100
TBTO	0.02-5	0.02-5

<sup>+</sup> Designación comercial de la B.F. Goodrich Co.

10. Uretano de poliéster colado en solución <sup>+</sup>

Estane VC <sup>++</sup>	100
Disolvente	1000 <sup>+</sup>
TBTO	0.02-4

335300



- + Hecho según la patente norteamericana  
Nº 2,831,218
- ++ Designación comercial de la B.F. Goodrich Co.

5. En cada uno de los ejemplos anteriores, las cantidades numéricas para los ingredientes especificados son partes por cien partes del ingrediente de caucho inicial.

En cada una de las recetas anteriores "TBTO" significa óxido de bis-(tri-n-butilestaño).

10. En cada una de las recetas anteriores, el óxido de tributilestaño (TBTO) puede substituirse, en las mismas proporciones, por sulfuro de tributilestaño, fluoruro de tributilestaño, cloruro de tributilestaño o acetato de tributilestaño.

15. Debe entenderse que muchos de los ingredientes de composición de las recetas anteriores pueden variarse para impartir propiedades físicas específicas al caucho de acuerdo con la técnica ordinaria de composición del caucho.

20. Las pinturas antipútridas marinas típicas que se conocen la práctica anterior incluyen productos químicos tóxicos o repelentes y un compuesto aglutinante, junto con los necesarios disolventes, estabilizadores, etc. Tales pinturas actúan como agentes antiputrescentes ya sea por un mecanismo de lixiviación, ya sea por un proceso de

335300



exfoliación.

- En el primero, las moléculas tóxicas de la película de pintura más próximas a la superficie se disuelven primeramente, dejando de hecho un hueco en el que penetra el agua marina, para disolver progresivamente las moléculas tóxicas sucesivamente adyacentes. Con tal disolución progresiva, el agua del mar penetra todavía más hondo en la película, hasta que el tóxico queda reducido a un nivel ineficaz. Durante este proceso de lixiviación, la película de pintura se va volviendo cada vez más porosa y débil, hasta que eventualmente empieza a fragmentarse.
- 5.
- 10.

- En las pinturas antipútricas del tipo exfoliativo, capas delgadas de la pintura, que contienen aditivo tóxico y su material básico matriz (que puede ser él mismo ligeramente tóxico) son raídas progresivamente en las interfaz de agua/pintura. Estas pinturas están destinadas a proporcionar cierta resistencia a la putrefacción hasta que la película de pintura ha sido raída por completo.
- 15.
- 20.

Las pinturas de ambos tipos tienen una duración tóxica eficaz limitada, dado que, una vez la reducción ha llegado a cierto nivel, la eficacia desciende abruptamente y se inicia la putrefacción en grado importante. Las condiciones estacionales, geográficas, sali-



335380

- nas y otras ambientales, así como la naturales y el movimiento del objeto cuestión, desempeñan un papel muy importante en la vida útil de tales pinturas, aún cuando se haya puesto al cuidado necesario en la preparación para
5. pintar y en la pintura previa. Una estimativa razonable de la duración de las pinturas antipútridas de mejor calidad de la práctica anterior varía de unos 18 meses en las aguas frías de los mares del norte a unos 6 meses en las aguas cálidas de los trópicos.
10. La eficiencia de una pintura marina antipútrida se basa en la cantidad de material venenoso presente, y su rapidez de lixiviación o de exfoliación, en el medio circundante. Inherentemente, la pintura tan solo puede aplicarse en películas muy delgadas y unicamente un número limitado de tales películas pueden "laminarse" sin
15. pérdida crítica de resistencia interlaminar. Un espesor máximo total de pintura superior a 0,02 pulgadas no puede lograrse en la práctica. Las capas de pintura actualmente en uso para este fin varían ordinariamente de 0,008
20. a 0,020 pulgadas de espesor.
- El examen físico, por fluorescencia con rayos X y otros métodos analíticos, de tales películas de pintura manifiesta la existencia de un gradiente tóxico en una película de pintura del tipo de lixiviación, y la erosión
25. gradual de la matriz de la película y del tóxico en el otro caso, lo cual confirma la explicación anterior del



335330

modo de actuación de estas pinturas.

5. Para que estas pinturas de la práctica anterior actuen se necesita un mecanismo de lixiviación o un mecanismo de exfoliación, porque el tóxico no es soluble en la matriz y, en consecuencia, la molécula encerrada o atrapada no es móvil dentro de la matriz. En otras palabras, las moléculas de tóxico no pueden "flotar" hacia la interfaz de agua/pintura y disolverse en el agua.

10. En algunas de las pinturas recientemente propuestas que utilizan tóxicos organoestánnicos con vehículos a base de cloruro acrílico o vinílico en los que dichos tóxicos son insolubles, las pinturas actúan según los mismos mecanismos básicos que se han explicado antes; pero, para minimizar el efecto de lixiviación bruto, se disuelven primeramente los tóxicos en un disolvente apropiado. Para este fin pueden añadirse a estas pinturas, al objeto de que sirvan de vehículo para el tóxico, ciertos aceites, plastificantes u otros productos químicos. Es decir, se disuelve el tóxico en un vehículo, el cual a su vez tiende a aflorar de la superficie de la pintura junto con el tóxico cuando la disolución del tóxico en el agua marina es posible. Sin un aditivo disolvente de esta índole, existe en tales películas de pintura un gradiente tóxico mensurable al cabo de varios meses de sumersión en agua marina. No existe ningún contenido tóxico en las capas cercanas a la superficie; justo deba-

15.

20.

25.



jo de ellas existe un contenido tóxico muy ligero; y el contenido tóxico aumenta hasta un máximo en las capas más alejadas de la superficie acuosa.

- A diferencia de lo que ocurría en la pintura de
5. la práctica anterior, en las composiciones de este invento los aditivos tóxicos son muy solubles directamente en los elastómeros elegidos. En consecuencia, las moléculas tóxicas pueden moverse de un lado para otro dentro del elastómero y tienden siempre a mantenerse uniformemente
10. (es decir, en una dispersión de equilibrio) por todo el elastómero, de acuerdo con principios científicos bien establecidos. En cualquier momento determinado, habrá un número definido de moléculas tóxicas en la superficie del elastómero expuesta al agua marina. La protección antipú-
15. trida se obtiene por una adecuada concentración del tóxico en la superficie.

- A medida que las moléculas de tóxico superficiales se disuelven eventualmente en el agua marina, se produce una migración progresiva de otras de las molé-
20. culas de tóxico hacia la superficie, a causa de la tendencia de las moléculas de tóxico a mantener una dispersión de equilibrio en todo el elastómero. Hemos confirmado este análisis por medio de intentos para medir los gradientes de las concentraciones de tóxico, y hemos descubier-
25. to que estos gradientes no existen. Además, en nuestras composiciones, la disolución del tóxico en el agua marina

335380



no aumenta la porosidad, como ocurre en las pinturas; circunstancia que tiende a confirmar nuestra teoría de la dispersión de equilibrio.

- Una característica importante de nuestros
5. materiales es que resulta posible predecir o proyectar la duración efectiva de una composición dada a base de la densidad de su concentración tóxica. Esto no es posible con pinturas que actúen según los efectos de lixiviación o expoliación que se han expuesto antes, a causa
10. de la lixiviación o la exfoliación dependen en gran medida de las condiciones y el movimiento del agua del mar a que está expuesta la película de pintura.

- Hemos descubierto que la duración tóxica eficaz de una composición elastomérica dada de este invento está descrita por:
- 15.

$$T = \frac{a}{k} \frac{\ln C_0}{\ln C_T}$$

- donde T es la duración libre de putrefacción para una composición dada; "a" es el espesor de la composición; "C<sub>0</sub>" es la concentración inicial de tóxico; "k" es una
20. constante que depende de ciertas características físicas del elastómero; y "C<sub>T</sub>" es otra constante experimental, llamada el umbral de putrefacción.

Los valores de "a" y "C<sub>0</sub>" pueden hallarse por medición directa de un sistema elastomérico particular. "C<sub>T</sub>" se ha registrado para todas las categorías princi-



pales de organismos putrescentes, mediante la anotación de la concentración de tóxico en el momento de producirse la putrefacción. La constante "k" se descubre, para un sistema determinado, por las observaciones directas de T. El factor " $C_T$ " está basado en datos acumulados de varios miles de muestras de ensayo que se sumergieron en lugares oceánicos ampliamente separados; por ejemplo, Duxbury, Massachusetts; Miami Beach, Florida; Los Angeles, California; Honolulu, Hawai; Bimini, Bahamas; y Bermudas.

10. Nuestro análisis del modo de actuación de estas composiciones elastoméricas se ve ulteriormente confirmado por el ensayo comparativo de nuestros elastómeros con ciertas pinturas para este fin. De las pinturas, en teoría, puede esperarse que muestren fallo abrupto cuando se  
15. lixivía o exfolia la última capa de moléculas de tóxico, y de hecho esto es lo que se observa en realidad. Por otra parte, puede esperarse que nuestras composiciones manifiesten un fallo gradual muy lento, según medida de la acumulación de putrefacción, y de hecho esto es lo que  
20. se observa como indican los resultados de las pruebas que siguen.

Una pintura antipútrida de la práctica anterior que hemos ensayado no muestra ninguna putrefacción en ciertos paneles de ensayo en aguas tropicales, durante  
25. 3 meses, y luego muestra putrefacción completa durante el 4º mes. Por lo tanto, en un solo mes (el 4º) un millar o más de terátodos y otros organismos se acumularon



sobre la superficie de pintura de estos paneles de ensayo particulares. Nuestras composiciones, cuando se hacen con cargas de tóxico muy pequeñas para permitir el fallo rápido y se ensayan en las mismas condiciones que la muestra anterior, manifiestan ligera putrefacción en el primer mes, pero un número de tales paneles están cubiertos solamente en el 2 a 5% con putrefacción al cabo de catorce meses (véase la Tabla 2).

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

La Tabla 1 que sigue reseña los resultados obtenidos de una serie de paneles cubiertos con pinturas de alta calidad de la práctica anterior, que se ensayaron en aguas marinas tropicales en condiciones estáticas. Algunas de estas pinturas contenían nuestros tóxicos de organoestaño preferidos en vehículos para pintura de tipo vinílico o epóxido, según se indica:

TABLA 1

Muestra	Mes en que empezó la putrefacción	Mes en que la putrefacción alcanzó el 100%
Pintura de TBTO/vinilo N° 1	4	8
Pintura de TBTO/vinilo N° 2	2	5
Pintura de TBTO/vinilo N° 3	4	10
Pintura de TBTO/epóxido N° 4	1	4
Pintura de CuO N° 1	3	4
Pintura de CuO N° 2	5	8

Los resultados anteriores son los valores medios

335380



de muchos paneles de ensayo cubiertos con cada una de las pinturas.

5. En contraste, un número correspondiente de paneles hechos conforme a ewte invento alcanzaron 17 meses sin putrefacción significativa en las mismas aguas y tienen un tiempo predecible de más de 5 años para que la putrefacción se inicie y de 8 o más años antes de que dicha putrefacción alcance el 100%.

10. La lenta acumulación de broma y algas en una serie de compuestos de TBTO/neopreno hechos de acuerdo con este invento, pero con diversas concentraciones de tóxico, se expone en las Tablas 2 y 3 que siguen. Las muestras son aqui de un compuesto de neopreno semejante al del Ejemplo 6.

15.

TABLA 2

Número de terátodos fijados, por meses

<u>pphr</u> <u>TBTO</u>	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>	<u>V</u>	<u>VI</u>	<u>VII</u>	<u>VIII</u>	<u>IX</u>	<u>X</u>	<u>XI</u>	<u>XII</u>
12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20. 4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
0.5	0	0	0	0	6	4	2	3	6	8	6	5
0.25	0	0	0	1	5	6	13	15	24	21	16	27
25. 0.125	3	5	4	3	1	0	8	7	27	29	24	37
0.06	5	8	7	7	3	4	7	9	18	20	20	39

335380



TABLA 3

Putrefacción por algas

(Lámina de tóxico de 1/16 de pulgada)

% de superficie expuesta cubiertas por las algas,  
en meses

	<u>pphm</u> <u>TBTO</u>	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>	<u>V</u>	<u>VI</u>	<u>VII</u>	<u>VIII</u>	<u>IX</u>	<u>X</u>	<u>XI</u>	<u>XII</u>
	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5.	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	4	0	0	0	0	0	5	23	20	50	10	2	10
	2	0	0	2	2	5	15	10	35	95	95	80	75
	1	0	0	5	10	35	80	85	75	95	95	95	95
	0.5	0	5	25	75	85	85	85	80	95	85	75	35
10.	0.25	0	10	50	80	85	90	92	85	95	85	70	45
	0.125	5	45	75	85	85	90	45	40	75	60	70	30
	0.06	5	40	85	85	85	90	75	65	80	70	60	20

El número de terátodos de la Tabla 2 es el de los terátodos contados efectivamente el día último de cada mes.

15. En las composiciones que aquí se reivindican caben variaciones dentro del ámbito de las reivindicaciones.

= . =

335380



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente estadounidense serial nº 515.154 del 20.12.65.

5. 1. Procedimiento para preparar una composición resistente a la putrefacción marina, caracterizado por comprender la composición una proporción principal de un elastómero y una proporción secundaria de un compuesto organoestánnico.
  
10. 2. Procedimiento tal como se ha definido en la reivindicación 1, caracterizada porque el elastómero contiene, disueltas en él, entre 0,02 y 20 partes de un agente tóxico por 100 partes de elastómero, agente tóxico que es un compuesto organoestánnico de la fórmula  $R_3SnX$ , donde R es un grupo alquílico o fenílico y X es uno de los radicales siguientes: sulfuro, óxido, cloruro, fluoruro, bromuro, cromato, sulfato, nitrato, hidróxido, acetato, octanoato, laurato, resinato, ditiocarbamato de dimetilo, naftenato, paravinilbenzoato, acrilato, metacrilato, isooctilmercaptoacetato, hidruro o metóxido.
  
20. 3. Procedimiento como se ha definido en la reivindicación 1, caracterizado en que el citado elastó-



335300

- mero se elige en la clase constituida por el neopreno (poli-cloropreno); el butilo (isobutileno/isopreno); el SBR (caucho de estireno/butadieno); el CB (polibutadieno cis); el EPO (caucho de etileno/propileno); uretanos de poliéter y de poliéster; cauchos de copolímero y terpolímero de butadieno/acrilonitrilo con contenido de acrilonitrilo inferior al 35%; el EPT (terpolímero de etileno/propileno); el caucho natural; las hidrinas (caucho de epiclorohidrina) y los cauchos de silicona.
- 5.
10.                   4. Procedimiento como se ha definido en la reivindicación 3, caracterizado en que el compuesto organoestánnico es ácido tributil-estánnico.
5. Procedimiento como se ha definido en la reivindicación 4, caracterizado en que el elastómero es el neopreno.
- 15.
6. Procedimiento como se ha definido en la reivindicación 2, caracterizado en que el elastómero se halla en estado vulcanizado.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado en que el citado agente tóxico es un compuesto organoestánnico elegido en la clase constituida por óxido de bis-(tri-n-butilestáño), el sulfuro de bis-(tri-n-butilestáño), el óxido de bis-(tri-n-propilestáño), el cloruro de tri-n-propilestáño, el cloruro de triisopropilestáño, el cloruro de tri-isobutilestáño, el acetato de
- 20.



- tri-butilestano, el cloruro de tributilestano, el cloruro de trifenilestano, el laurato de tributilestano, el fluoruro de tributilestano, el cromato de tributilestano, el maleato de tributilestano, el cloruro de amil-dietil-estano, el
5. cloruro de butil-dipropil-estano, el hidruro de tributilestano, el resinato de tributilestano, el isooctilmercaptoacetato de tributilestano, el dimetil-ditiocarbamato de tributilestano, el nonanoato de tributilestano, el naftenato de tributilestano, el paravinilbenzoato de hexabutilestano-
10. -poli(tributilestano) y el metacrilato de poli(tributilestano).

8. Procedimiento como se ha definido en la reivindicación 2, caracterizado por comprender un elastómero vulcanizado elegido en la clase constituida por el neopreno (policloropreno); el butilo (poliisobutileno); el SBR (polímeros de estireno/butadieno); el CB (polibutadieno cis); el EPO (caucho de etileno/propileno); los uretanos de poliéter y poliéster; los nitrilos (polímeros y terpolímeros de butadieno/acrilonitrilo) con contenido de acrilonitrilo
15. inferior al 35%; el EPT (terpolímero de etileno/propileno); el caucho natural; las hidrinas (caucho de epiclorohidrina) y los cauchos de silicona, en el que están disueltas entre
20. 0,02 y 20 partes de un agente tóxico por 100 partes del elastómero, siendo el agente tóxico un compuesto organoestánico
25. elegido en la clase constituida por el óxido de bis-(n-tributilestano), el sulfuro de bis-(n-tributilestano), el fluoruro de tributilestano, el cloruro de tributilestano o el



335380

acetato de tributilestaño.

9. Procedimiento como se ha definido en la reivindicación 7, caracterizado en que el elastómero es el neopreno, y el compuesto organoestánnico es el óxido de tributilestaño.

10. Procedimiento para preparar una composición resistente a la putrefacción marina.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 25 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona, para Madrid, a 19 Diciembre de 1966

p.a.

JAIME ISERN

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ