

377258

Case PL-132



AGENCIA
609
SERIAL
D

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA PROTEGER OBJETOS EN CONTACTO CON EL AGUA CONTRA LOS PARÁSITOS ACUATICOS", a favor de la firma francesa PROGIL S.A., residente en PARIS (8º) (Francia), 77, Rue de Miromesnil.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a composiciones destinadas a destruir e inhibir el desarrollo de los organismos marinos sobre las obras sumergidas.

- Se sabe que todas las obras sumergidas en el agua del mar son pasibles de enmugrecimiento por suciedades debidas a la proliferación de parásitos marinos tales, como principalmente, algas, moluscos y crustáceos. Las obras de la ingeniería civil, como instalaciones portuarias, pilares, pontones, compuertas de exclusas, estaciones de perforación, instalaciones de tratamiento del agua marina, etc., están in-
- 5.
- 10.



377258

vadidos de depósitos ocasionados por los numerosos organismos marinos, de los que es extremadamente difícil desembarazarse.

La acción nefasta de los diversos parásitos acuáticos es particularmente crítica sobre los materiales celulósicos, como

5. la madera; así, sobre los cascos de las naves se forma una ganga entorpecedora, que se opone al buen deslizamiento de las carenas en el agua y causa una reducción de la velocidad que puede llegar a veces hasta el 25%.

10. Entre los parásitos responsables de los inconvenientes citados antes cabe señalar: moluscos, como los foladas, o pies de cabrito, los xilófagos y los *Teredo navalis*; crustáceos como los *Limnoria*, *Chelura* y *Cirripedia*; y algas, anélidos, hidroides, bruozoarios, ascidios, etc.

15. Con el fin de paliar estos inconvenientes, se acostumbra, en técnica naval, proteger los cascos de las naves por medio de varias capas de revestimientos constituidos generalmente por: una pintura de imprimación ("Wash primer"), un revestimiento anticorrosivo y luego una pintura contra el ensuciamiento (o "anti-fouling") que comprende sustancias
20. tóxicas para los microorganismos marinos.

Entre las sustancias tóxicas que se utilizan de ordinario ocupan un lugar importante los compuestos a base de cobre. Así, el óxido cuproso se recomienda prácticamente como uno de los ingredientes más eficaces de las composicio-



F 7 MAR

377258

nes activas en cuestión.

Ahora se ha descubierto que cuando se substituyen los derivados clásicos del cobre por alquilditiocarbamatos cuprosos o alquilen-bis-ditiocarbamatos cuprosos, se consigue

5. una actividad tal, en las composiciones contra el ensuciamiento que los incluyen, que se puede reducir considerablemente (y por lo general hasta 1/10) la dosis de cobre ordinariamente necesaria cuando se recurre al óxido cuproso, compuesto que es el de utilización más corriente hasta hoy día.
10. Los compuestos en cuestión del cobre de valencia (I) son productos fácilmente asequibles por reacción de un ditiocarbamato alcalino sobre cloruro cuproso en solución en una salmuera de cloruro alcalino en agitación. Por otra parte, la peticionaria los ha descrito ya, a título de productos industriales nuevos de actividad fungicida, en la patente francesa Nº 1.180.627 del 23 de Octubre de 1.956.
15. Se ha hallado, además, que la actividad contra el ensuciamiento es asimismo excelente cuando los derivados cuprosos en cuestión están incluidos en alquilditiocarbamatos o aún alquilen-bis-ditiocarbamatos metálicos tales como los bien conocidos de manganeso, cadmio, zinc, hierro, etc. El compuesto de cobre (I) puede, o bien estar mezclado en estado molecular por coprecipitación a uno o varios de los otros carbamatos metálicos citados antes, o bien depositado sobre estos últimos en forma de película
- 20.
- 25.

17 MAR



377258

de revestimiento de los granos elementales; estos procedimientos y los productos así obtenidos han sido objeto de la solicitud de patente española nº 356.755, depositada el 1º de Agosto de 1968 a favor de la peticionaria.

5. Un objeto de esta invención es pues la utilización como agente activo contra el ensuciamiento para el tratamiento de organismos marinos, de alquilditiocarbamatos o alquilen-bis-ditiocarbamatos de metales entre los que figura, a lo menos, el cobre de valencia I.
10. Otro objeto consiste en obtener revestimientos y pinturas para la protección de las obras submarinas, en cuya formulación se utilizan como pigmentos los ditiocarbamatos cuprosos en cuestión, solos o en forma de ditiocarbamatos de Cu (I) y de un metal elegido en el grupo del hierro, el manganeso, el zinc o el níquel.  
Se ha preconizado ya, ciertamente, el empleo de tiocarbamatos metálicos provistos de cobre para la fabricación de composiciones contra el ensuciamiento marino. Sin embargo, se trataba siempre de cobre en estado de valencia II.
20. Ahora bien, los alquilditiocarbamatos o alquilen-bis-ditiocarbamatos cúpricos (llamados generalmente "de cobre" en la literatura) presentan estabilidad química y térmica muy inferior a la de los compuestos cuprosos respectivos. Además, sus cualidades pigmentarias y su resistencia a la radiación ultravioleta son mediocres en comparación con las de los
- 25.

377258



tiocarbamatos cuprosos. Por último, resultan de difícil dispersión en los ingredientes utilizados de ordinario para la formulación de las pinturas y los barnices.

- Los compuestos "anti-fouling" según este invento
5. tienen por el contrario todas las propiedades que generalmente se desean para los pigmentos de las formulaciones de pinturas para madera, acero u otros substractos que se han de proteger contra los animales parásitos. En efecto, se los puede obtener, según los procedimientos descritos en las patentes citadas antes, en forma de polvos finos y de granulometría homogénea, lo que facilita su capacidad de penetración en los medios leñosos. Además, son muy estables frente a los agentes atmosféricos y en particular resisten las radiaciones solares.
  10. Por último, según la naturaleza y/o las proporciones relativas de los metales que contienen (dentro de los límites de este invento), pueden presentarse en una extensa gama de matices, que va del amarillo al pardo negruzco y que conserva su armonía aún después de sedimentación accidental parcial del pigmento. Por otra parte, cuando se utilizan como agentes
  15. activos ditiocarbamatos cuprosos obtenidos in situ durante la preparación de los ditiocarbamatos bien conocidos de zinc ("zineb"), de manganeso ("maneb") y de hierro ("ferreb"), los ditiocarbamatos obtenidos son muy estables y resisten a
  20. la inflamabilidad aunque se los exponga a temperaturas elevadas.

377258

7 MAR. 1970



das, como se ha demostrado ya en la solicitud de patente ya citada Nº 356.755.

Las composiciones de revestimientos y pinturas contempladas por este invento incluyen, junto a los agentes

5. "anti-fouling" citados antes, los ingredientes clásicos, particularmente ligantes naturales o polímeros sintéticos tales como aceites secantes, colofonia y derivados, compuestos polivinílicos, compuestos poliacrílicos, resinas epóxicas, resinas alquídicas modificadas por aceites o sin modificar,
10. poliuretanos, etc., y en ocasiones disolventes tales como hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, tolueno o xileno), hidrocarburos alifáticos (por ejemplo, en forma de fracciones brutas de destilación del petróleo), cetonas (como la metiletil-la cetona o matilisobutilcetona), plastificantes para los polímeros, como los difenilos fuertemente clorados, o ftalatos
15. de alquilo; los ligantes pueden hallarse también en forma de emulsiones acuosas de compuestos polivinílicos o poliacrílicos, etc. Estas composiciones pueden contener asimismo diversos coadyuvantes de tipo conocido; por ejemplo, agentes dispersantes como los pirofosfatos alcalinos o la lecitina de soja,
20. agentes antiespumantes como las siliconas o todavía pigmentos y agentes biocidas complementarios, en particular fungicidas, etc.

- La dosis de ditiocarbamato metálico que se ha de utilizar se regula en función de la viscosidad y la cantidad
25. de pintura que haya de depositarse sobre los materiales que se

377258



han de proteger. Puede variar, por ello, entre límites amplios; pero, de manera general, puede estimarse que para obtener las acciones molusquicidas y algicidas deseadas son ampliamente suficientes cantidades tales que la dosis final de Cu (1) depositado esté comprendida entre 30 y 60 g por metro cuadrado de superficie.

Los ejemplos que siguen ilustran algunas aplicaciones de composiciones según este invento y ponen de manifiesto su interés desde el punto de vista económico. Salvo indicación contraria, todas las partes corresponden a partes en peso.

EJEMPLO 1

Se preparó en un triturador de bolas la formulación siguiente:

	etilen-bis-ditiocarbamato cuproso	35 partes
20.	éter glicérico de colofonia	30 "
	difenilo pentaclorado	5 "
	xileno	30 "

Esta pintura, que incluía 11.5% de cobre en forma de Cu (1), se aplicó a chapa de acero revestida previamente de una capa clásica de protección anticorrosiva, de modo que se obtuvieran 330 g de materia por m<sup>2</sup> (o sea, 38 g de Cu por m<sup>2</sup>).

377258



La protección obtenida, después de una campaña de un año realizada en el mar sobre el casco de una nave, resultó equivalente a la aportada por una pintura contra el ensuciamiento de igual composición que la anterior, pero en la que se habían aplicado 380 g de Cu (1) por m<sup>2</sup>, en forma de óxido cuproso.

EJEMPLO 2

Se preparó una pintura de la composición siguiente:

	etilen-bis-ditiocarbamato cuproso	30 partes
10.	óxido de hierro rojo	10 "
	resina a base de cloruro de polivinilo	8 "
	éster glicérico de colofonia	6 "
	ftalato de butilo	1,5 "
	metilisobutilcetona	13,5 "
15.	tolueno	31 "

Se aplicó la pintura sobre chapa en tres capas sucesivas, para asegurar un revestimiento total de 350 g por m<sup>2</sup>, lo que corresponde a una dosis de Cu (1) de 35 g/m<sup>2</sup>. El sistema de protección resultó ser equivalente, en la acción contra el ensuciamiento, al compuesto por tres capas de una pintura de composición idéntica, pero a base de óxido cuproso, que aportaba 300 g de Cu (1) por m<sup>2</sup>.



377258

EJEMPLO 3

A una balsa de madera sumergida en el mar, se aplicaron 300 g/m<sup>2</sup> de pintura molusquicida de la composición siguiente:

- 5. monometilditiocarbamato cuproso 35 partes
- éter glicérico de colofonia 30 "
- difenilo pentaclorado 5 "
- xileno 30 "

10. Al cabo de un año de observación, se comprobó que la protección equivalía a la de una pintura de la misma composición pero en la que se habían depositado 300 g de cobre por m<sup>2</sup>, en forma de óxido cuproso (en lugar de 40 g/m<sup>2</sup> en la formulación del invento).

15.

EJEMPLO 4

Se compuso una pintura contra el ensuciamiento marino a partir de los ingredientes siguientes:

- 20. etilen-bis-ditiocarbamato de hierro (de valencia II) y de cobre (de valencia I) 40 partes
- éter glicérico de colofonia 30 "
- difenilo hexaclorado 5 "
- disolvente orgánico 25 "

25. Aplicando 350 g/m<sup>2</sup> de esta pintura (o sea 29 g/m<sup>2</sup> de Cu) sobre un soporte expuesto a la acción de los microorganismos

= 10.=

377258



nismos marinos durante una temporada, se obtuvo una protección equivalente a la aportada por la misma pintura pero utilizando en ella como pigmento óxido cuproso a razón de 300 g/m<sup>2</sup> de cobre.

5. El ditiocarbamato mixto utilizado aquí se había preparado según las indicaciones de la solicitud de patente citada antes, por reacción de 0,5 moles de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  y 1 mol de  $\text{CuCl}$  disueltos en una salmuera de 200 g/litro de  $\text{NaCl}$  con 1 mol de etilen-bis-ditiocarbamato sódico en solución acuosa al 25% en peso. Temperatura: 26°C; pH: 2. Después de filtrar y lavar con agua se obtuvo una pasta con 40% aproximadamente de extracto seco.

#### EJEMPLO 5

15. Se obtuvieron los mismos rendimientos que con la pintura anti-fouling del Ejemplo 4 cuando se substituyó el ditiocarbamato ferroso y cuproso por un etilon-bis-ditiocarbamato mixto de zinc y cadmio cuyos granos estaban envueltos, por precipitación in situ, con etilen-bis-ditiocarbamato cuproso.

Este método de envoltura, ya descrito en el documento de la peticionaria que se ha citado antes, se realiza de la manera siguiente:

25. Se hace reaccionar a temperatura de 25°C aproximadamente y con pH de 3,5 una solución de 0,35 moles de



377258

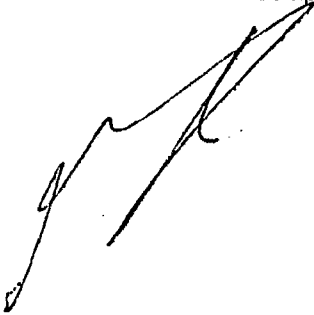
- ZnCl<sub>2</sub> y 0,10 moles de CdCl<sub>2</sub> en 1800 cc de agua con una solución de 0,95 moles de etilen-bis-ditiocarbamato sódico en 1800 cc de agua. Después de filtrar y lavar con agua, se vuelve a poner en suspensión acuosa la torta del filtro
5. añadiendo 0,5 moles de CuCl disueltos en una salmuera de 50 g de NaCl por litro de agua. A continuación se hace reaccionar con una solución acuosa (1800 cc) que incluye 0,25 moles de etilen-bis-ditiocarbamato sódico, a la temperatura ordinaria (25°C) y mientras se mantiene el pH a 2.
  10. Después de filtrar y lavar con agua, se obtiene una pasta del pigmento deseado, de color amarillo-anaranjado, que contiene alrededor de 40% de extracto seco. El producto seco, utilizado como en el Ejemplo que antecede, aparece en forma de un polvo de color semejante al del pino llamado "de
  15. Oregon",



377258

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 francesa nº PV 69/07 061 del 10 de Marzo de 1969.

5. 1. Un procedimiento para proteger objetos en contacto con el agua contra los parásitos acuáticos, en particular moluscos y algas, caracterizado por aplicarse a dichos objetos composiciones que incluyen, como agente activo, a lo menos una sal metálica de ácido alquilditiocarbámico o
10. alquilen-bis-ditiocarbámico, sal en la que el metal es, o bien el cobre de valencia 1, o bien éste más un metal tomado del grupo constituido por el zinc, el manganeso, el hierro, el cadmio y el níquel.
15. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, para proteger substratos sometidos a la acción de los organismos marinos, caracterizado por aplicarse a dichos substratos formulaciones de pinturas que contienen como pigmentos una sal metálica, a lo menos, tal como la definida en la reivindicación 1, siendo tal la cantidad de dicho pigmento que la dosis del Cu (1) depositado sobre el substrato
20. esté comprendida, de preferencia, entre 30 y 60 g/m<sup>2</sup>.
- 

377258

7 MAR



3. Un procedimiento para proteger objetos en contacto con el agua contra los parásitos acuáticos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 13 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 7 MAR. 1970

p.a.

JAMIE ISERVA

P. P.

Firmado: LUIS REY FADILLA