

247478

40 25 08



Int. Cl.:	C09D
-----------	------

P.- 50.880

 A 279-o/S
 JAB/Av
 Case 897

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C	
CLASE	_____
SUBCLASE	_____

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de M & T INTERNATIONAL N.V.

entidad holandesa

establecida en 137 Laan van Nieuw Oost-Indië, La Haya,
Holanda.

por: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA PINTURA MARINA
 ANTI-INCRUSTANTE NUEVA Y MEJORADA"
 (Clase Internacional C09d)

402508



ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5 Las pinturas que se usan para proteger las superficies sumergidas contra la fijación y el crecimiento de organismos causantes de suciedad o incrustaciones comprende usualmente un soporte o vehículo que incluye una colofonia (una mezcla de cinco ácidos diterpénicos isoméricos, siendo el componente principal el ácido abiético), frecuentemente en combinación con un polímero sintético formador de película. Las pinturas contienen también uno o más agentes tóxicos para combatir el desarrollo de organismos causantes de suciedad, un pigmento, por ejemplo dióxido de titanio, y uno o más disolventes o dispersantes para el vehículo, el pigmento y el agente tóxico.

10

15

Los organismos responsables del ensuciamiento pueden clasificarse en dos categorías principales: los organismos con concha, denominados también tipos "de incrustación dura", incluyen las lapas, los gusanos tubulares, briozoarios incrustantes y moluscos. Los organismos sin concha, es decir los tipos de "incrustación blanda", incluyen las algas (plantas marinas, tunicados, briozoarios filamentosos e hidrozooarios.

20

25

402508



5 El ensuciamiento de un casco de un buque por estos organismos es de lo más indeseable, ya que aumenta tanto el consumo de combustible como los costes de mantenimiento causados por la frecuente entrada en dique seco, que se requiere para limpiar y reparar las estructuras corroídas y sucias.

10 Las pinturas que contienen uno o más compuestos de órganoestaño muestran una considerable eficacia para eliminar o inhibir el desarrollo de lapas u otros organismos responsables de la denominada incrustación o suciedad "dura" durante toda la vida del recubrimiento, es decir hasta aproximadamente dos años. No obstante, estos materiales de recubrimiento son considerablemente menos efectivos para inhibir la fijación y el crecimiento de las algas verdes, denominadas más comúnmente plantas marinas, y otras variedades de suciedad blanda, que no son menos perjudiciales que los organismos causantes de incrustaciones o suciedad "duras" en su efecto sobre el consumo de combustible y requerimientos de mantenimiento de los buques.

15 Uno de los objetos de esta invención es proporcionar una nueva composición tóxica adecuada para su incorporación en recubrimientos y materiales estructurales porosos. La composición tóxica proporciona una protección superior contra todos los tipos de organismos -

402508



causantes de suciedad o incrustaciones durante períodos de tiempo prolongados.

5 Un segundo objeto de la presente invención es suprimir el ensuciamiento de las estructuras de los buques y otras estructuras expuestas al ambiente marino durante períodos de tiempo relativamente largos, reduciendo con ello los costes de mantenimiento.

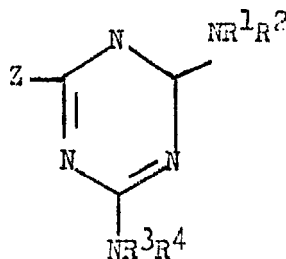
10 Otro objeto de esta invención es proporcionar una pintura que contiene una combinación sinérgica de ingredientes contra el ensuciamiento, que son puestos en libertad a velocidad sustancialmente uniforme durante períodos de tiempo relativamente largos, y que inhiben la fijación y el crecimiento de organismos responsables del ensuciamiento.

15 Un aspecto de la presente invención se refiere a una nueva composición tóxica que inhibe de modo efectivo el crecimiento de organismos ensuciadores, comprendiendo dicha composición tóxica, (1) un compuesto de triórganoestaño de la fórmula R_3SnX ó $(R_3Sn)_2Y$,
20 en donde R representa un radical hidrocarbonado de alcohol, cicloalcohol o arilo que contiene no más de 6 átomos de carbono, X representa un radical aniónico monovalente seleccionado del grupo que consta de cloruro, fluoruro, nitrato, hidróxido, acetato, octanoato,
25 laurato, resinato, dimetil-ditiocarbamato, naftenato,

402508



isooctilmercaptoacetato, hidruro y metóxido, e Y re-
 presenta un radical aniónico divalente seleccionado -
 del grupo que consta de oxígeno, sulfuro y sulfato, y
 (2) al menos un compuesto seleccionado del grupo que
 consta de óxido de zinc y triazinas simétricas susti-
 tuídas de la fórmula



15 en donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 están seleccionados individual-
 mente del grupo que consta de radicales hidrógeno y ra-
 dicales alcohilo que contienen no más de 4 átomos de
 carbono; Z está seleccionado del grupo que consta de
 átomos de bromo, átomos de cloro y radicales de alco-
 hilitio ($-S-R^5$) que contienen no más de 4 átomos de car-
 20 bono.

Un segundo aspecto de esta invención se re-
 fiere a una nueva pintura contra el ensuciamiento com-
 puesta, al menos en parte, por un polímero vinílico -
 25 sintético formador de película, colofonia, uno o más

402508



pigmentos, uno o más disolventes y una cantidad efectiva de la nueva composición tóxica descrita anteriormente.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

5

A. Composición tóxica

La nueva composición tóxica de esta invención, es decir, la combinación de un derivado de triórganoestaño con óxido de zinc y/o uno o más derivados adecuados de triazina tal como se han especificado anteriormente, se oponen al crecimiento de organismos causantes de ensuciamiento o de incrustaciones tanto duras como blandas, durante prolongados períodos de tiempo. Los compuestos de triórganoestaño sólo reprimen o combaten de modo efectivo el desarrollo de organismos con concha o caparazón, por ejemplo, las lapas; sin embargo, estos compuestos son considerablemente menos efectivos para evitar el crecimiento de algas y otros tipos de organismos causantes de incrustaciones o suciedad "blandas".

Además de combatir de modo efectivo el crecimiento de las algas durante períodos de tiempo prolongados, las composiciones tóxicas que comprenden un compuesto de triórganoestaño, óxido de zinc y uno de los derivados de triazina simétrica especificados an-

402508



5 teriormente, muestran ser sinérgicos con respecto a la inhibición del crecimiento de lapas, y son, por lo tanto, los más preferidos para su empleo en recubrimientos protectores, incluyendo pinturas contra el ensuciamiento o antiincrustantes.

10 Como se demostrará posteriormente, las pinturas que incorporan la combinación de un derivado de triórganoestaño, por ejemplo, fluoruro de tributiles-
taño, con óxido de zinc y uno o más de los derivados
15 de triazinas especificados anteriormente, muestran una mayor resistencia al desarrollo de lapas que las pinturas que contienen un derivado de triórganoestaño como único agente tóxico. Esto es de lo más sorprendente, dada la muy deficiente resistencia al desarrollo de
20 lapas que muestran las pinturas que contienen o bien óxido de zinc, o los derivados antedichos de triazinas, o la combinación de ambos como ingrediente tóxico activo.

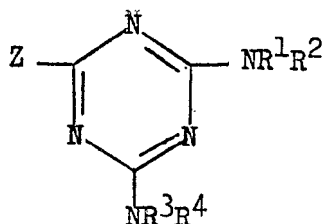
25 Los derivados de triazina adecuados para empleo en las composiciones tóxicas de esta invención tienen la fórmula

25

31-5-72

402508

9 JUN 1972



5

en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 están seleccionados, individualmente, del grupo que consta de radicales hidrógeno y radicales hidrocarbonados de alcohol monovalentes tal como se han especificado anteriormente. Z se selecciona del grupo que consta de átomos de bromo y cloro, y radicales de alcohilitio ($-S-R^5$) que contienen menos de 4 átomos de carbono.

10

15

Un derivado de triazina preferido es la 2-etilamino-4-isopropilamino-6-metiltio-s-triazina (vendida bajo la marca registrada "Ametryne"). Un segundo derivado de triazina preferido es la 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina, disponible bajo la marca registrada "Atrazine".

20

Los compuestos de triórganoestaño adecuados para empleo en las composiciones tóxicas de la presente invención muestran la fórmula $R_3\text{SnX}$ ó $(R_3\text{Sn})_2Y$, donde R representa un radical hidrocarbonado de alcohol, cicloalcohol o arilo que contiene no más de 6 átomos

25

402508



de carbono. En la realización preferida, el número total de átomos de carbono presentes en R_3 es 9-12, es decir, R_3 puede ser tripropilo; tributilo; dietilamilo; dipropilbutilo; etc. Más preferiblemente, R será un grupo hidrocarbonado que contiene 3-4 átomos de carbono, por ejemplo butilo.

El sustituyente X es un radical aniónico monovalente seleccionado del grupo que consta de fluoruro, cloruro, nitrato, hidróxido, acetato, octanoato, laurato, resinato, isooctilmercaptoacetato, hidruro, dimetilglitioicarbamato y naftenato. Pueden estar presentes otros grupos comparables o equivalentes. Un ejemplo típico y preferido de esta clase de compuestos es el fluoruro de tributilestaño.

El sustituyente Y es un radical aniónico divalente seleccionado del grupo que consta de oxígeno, sulfuro y sulfato. Un ejemplo representativo típico de esta clase de compuestos es el óxido de bis-(tri-n-butilestaño).

La concentración de los agentes tóxicos combinados está comprendida entre aproximadamente 13 y 30% en peso, con respecto al peso total de la formulación de pintura.

El derivado de triazina constituye entre aproximadamente el 1 y el 10% del peso de la formulación

402508



de pintura, preferiblemente entre aproximadamente el 3 y el 5%.

5 El derivado de triórganoestaño constituye entre aproximadamente el 7 y el 15% del peso de la pintura, y preferiblemente entre 10 y el 12,5%.

El tercer constituyente de las nuevas composiciones tóxicas, es decir el óxido de zinc, constituye entre el 5 y el 15% del peso de la formulación de pintura, preferiblemente el 7,5% aproximadamente.

10 B. La formulación base de la pintura.

Los principales componentes de la base de la pintura comprenden colofonia, un polímero vinílico formador de película, uno o más pigmentos y extendedores, y disolventes adecuados para disolver y dispersar los componentes sólidos, que incluyen el agente tóxico. -
15 Los polímeros vinílicos formadores de película adecuados incluyen los homopolímeros de ésteres acrílicos y los haluros de vinilo. Estos monómeros pueden ser copolimerizados con otros materiales etilénicamente insaturados, por ejemplo, ésteres vinílicos.

20 Los copolímeros de cloruro de vinilo con uno o más ésteres de vinilo, por ejemplo, el acetato de vinilo, son los polímeros vinílicos formadores de película preferidos. El polímero más preferido es uno que
25 tiene 91% en peso de cloruro de vinilo y 9% en peso de

402508



acetato de vinilo. Una parte (hasta el 70%) de los grupos de acetato de vinilo puede estar hidrolizada a alcohol vinílico, como en un copolímero vendido bajo la marca registrada de VAGH®.

5 La actividad tóxica óptima se obtiene cuando la relación en peso de colofonia a polímero vinílico se encuentra entre aproximadamente 1:3 y 3:1, y preferiblemente entre 1:1,5 y 1:1.

10 Pueden emplearse diversos pigmentos para aumentar el poder cubriente de la pintura, y para conseguir color en la formulación de pintura resultante. Los pigmentos preferidos son el dióxido de titanio (para pinturas blancas) y el óxido férrico (para pinturas rojas). El volumen de pigmento ha de estar comprendido preferiblemente, entre aproximadamente el 20 y el 15 40% del volumen de sólidos totales, que es equivalente al total de la formulación total de pintura menos el volumen de disolventes presente.

20 Las formulaciones de pintura pueden incluir también extendedores, por ejemplo, talco u otros silicatos y uno o más agentes tixotrópicos, por ejemplo - arcillas de montmorillonita, que reducen la sedimentación de la pintura mientras están en la lata, y dan un grado de viscosidad suficiente para conservar la 25 integridad y espesor de una película de pintura húme

402508



da.

C. Procedimiento de ensayo.

Se aplicaron dos capas de una pintura, cada una de un espesor de $5,1 - 6,4 \times 10^{-3}$ cm, a ambas caras de un panel de fibra de vidrio que había sido sometido previamente a un chorro de arena para obtener una superficie áspera. Los paneles fueron sumergidos después en Bay Biscayne, en Miami Beach, Florida. Las condiciones en esta zona son particularmente favorables al desarrollo de organismos ensuciadores o incrustadores, especialmente algas. Un juego de paneles fué unido a la sección sumergida de una balsa, de tal modo que las partes superiores de los paneles estaban siempre 30,4 cm. por debajo de la línea de flotación. Estos paneles constituían lo que se denomina en adelante "ensayo de balsa".

Un segundo juego de paneles se situó en la superficie del agua, estando el tercio superior de cada panel por encima de la línea de flotación en todo momento. Este juego de paneles constituía el "ensayo de línea de flotación".

Los paneles se retiraron a intervalos de un mes, se inspeccionaron y se clasificó el rendimiento anti-suciedad, observando: a) el número de lapas presentes y b) el tanto por ciento de la superficie de -



panel más ensuciada o incrustada cubierto por algas u otros organismos ensuciadoreos o incrustantes.

EJEMPLO 1

5 Este ejemplo demuestra la mejora en rendimiento anti-suciedad obtenida por adición de a) óxi-
do de zinc (ZnO) y b) la combinación de óxido de zinc con cada una de las dos triazinas simétricas en una -
10 formulación de pintura que contenía fluoruro de tri-
-n-butilestafío (FTBE). La dos triazinas eran Ametry-
ne [®] (2-etilamino-4-isopropilamino-6-metiltio-S-tri-
azina) y Atrazine [®] (2-cloro-4-etilamino-6-isopropil-
amino-S-triazina). El polímero vinílico empleado en és-
te y en todos los ejemplos siguientes tenía la siguien-
15 te composición, en peso: 91% de cloruro de vinilo; 6%
de alcohol vinílico; 3% de acetato de vinilo.

Las tres formulaciones de pintura empleadas tenían la composición siguiente:

402508



	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
	221,5	16,0	16,0
	—	7,5	7,5
	12,5	12,5	12,5
5	Talco	6,0	6,0
	Montmorillonita	0,5	0,5
	Colofonia	6,3	6,3
	Polímero vinílico	9,5	9,5
	Xileno	15,8	20,0
10	Metilisobutilcetona	23,5	21,5
	Metanol	0,2	0,2
	Pigmento/sólidos totales (en volumen)	0,25	0,25
	Colofonia:polímero vinílico (en peso)	1:1,5	1:1,5
15			2:1

La formulación A fué ensayada usando fluoruro de tri-n-butilestano como único agente tóxico.

Además de la composición descrita anteriormente, la formulación B fué evaluada después de la adición de 4,0 partes de Ametryne[®].

La efectividad relativa de la Ametryne[®] y la Atrazine[®] fué evaluada usando la formulación C.

Los resultados de los ensayos de exposición se resumen en la Tabla I siguiente, donde B representa el número de lapas presentes y %A representa la porción de

402508



la superficie más ensuciada que estaba cubierta con al
gas verdes o pardas. También se indica el área cubier-
ta por organismos distinto de las lapas o las algas.

402508



TABLA I

<u>FORMULACION</u>	<u>AGENTES TOXI- COS (partes)</u>	<u>TIEMPO DE EXPO- SICION (meses)</u>	<u>ENSAYO DE BAISSA</u>		<u>ENSAYO DE LA LINEA DE FLOTACION</u>			
			<u>B</u>	<u>%A</u>	<u>B</u>	<u>%A</u>	<u>% Otros</u>	
A	FTBE (12,5)	9	14	5	29	Completamente cu- bierto de suciedad después de 8 meses		
B	FTBE (12,5)	9	19	2	0	Completamente cu- bierto de suciedad		
B	Oxido de zinc (7,5) FTBE (12,5)	10	0	0	0	16	5	0
C	Oxido de zinc (7,5) Ametryne ^(B) (4,0) FTBE (12,5)	9	0	1	0	43	2	0
C	Oxido de zinc (7,5) Ametryne ^(B) (4,0) FTBE (12,5)	7	5	40	0	5	45	0
	Oxido de zinc (7,5) Atrazine ^(B) (4,0)							

402508



Estos datos demuestran claramente el notable rendimiento anti-suciedad que caracteriza a las composiciones tóxicas de esta invención.

EJEMPLO 2

5 En este ejemplo se demuestra la mejor resistencia a los organismos causantes de suciedad o incrustaciones obtenida cuando se emplea uno de entre varios compuestos de triórganoestaño en combinación con óxido de zinc. Las formulaciones de pinturas tenían las composi-
10 ciones siguientes, expresadas en partes en peso:

	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>
Dióxido de titanio	21,5	16,0	21,5	16,0
Oxido de zinc	--	7,5	--	7,5
15 Talco	4,9	4,9	10,6	10,6
Montmorillonita	0,5	0,5	0,5	0,5
Colofonia	10,5	10,5	10,5	10,5
Polímero vinílico	5,3	5,3	5,3	5,3
Xileno	20,0	20,0	20,0	20,0
20 Metilisobutilcetona	27,1	25,1	20,8	20,8
Metanol	0,2	0,2	0,2	0,2
Pigmento/sólidos totales (en volumen)	0,25	0,30	0,30	0,30
25 Colofonia:polímero vinílico (en peso)	2:1	2:1	2:1	2:1

402508



Los agentes tóxicos evaluados fueron el óxi-
do de bis(tri-n-butilestaño) (OTBE), óxido de bis(tri-
-n-propilestaño) (OTPE) y dimetilditiocarbamato de -
tri-n-butilestaño (DOCTE), cada uno a una concentra-
ción de 10 partes en peso.

5

El comportamiento anti-suciedad o anti-in-
crustante de las diversas formulaciones se resume en
la Tabla II siguiente, en que se emplea la misma no-
menclatura que en la Tabla I del Ejemplo 1.

10

402508



TABLA II

<u>FORMULACION</u>	<u>AGENTE TOXICO</u> <u>(partes)</u>	<u>TIEMPO DE EXPO-</u> <u>SICION (meses)</u>	<u>ENSAYO DE Balsa</u>		<u>ENSAYO DE LA LINEA</u> <u>DE FLOTACION</u>		
			<u>B</u>	<u>%A</u> <u>% Otros</u>	<u>B</u>	<u>%A</u> <u>% Otros</u>	
D	OTBE (10,0)	5	0	60	0	80	0
E	OTBE (10,0)	5	0	0	7	5	5
	óxido de zinc (7,5)						
F	OTPE (10,0)	5	74	10	66	10	20
G	OTPE (10,0)	5	18	0	42	15	0
	óxido de zinc (7,5)						
F	DDCTE (10,0)	11	62	0	44	3	0
G	DDCTE (10,0)	11	49	0	23	2	3
	óxido de zinc (7,5)						

402508



5 Las pinturas anti-incrustantes o anti-suciedad en que se incorporan las nuevas composiciones tóxicas de esta invención pueden usarse para inhibir el desarrollo de organismos causantes de suciedad o incrustaciones - sobre prácticamente todas las superficies y objetos ex puestos a un ambiente marino. Los objetos incluyen los buques, malecones de madera y de metal, pilotes, boyas, etc.

10 Las nuevas composiciones tóxicas de esta invención pueden emplearse también para mejorar el rendi miento anti-incrustante de diversas formulaciones dife rentes de las pinturas, que se usan como recubrimien- tos y/o protectores para materiales que están expues- tos a un ambiente marino durante períodos de tiempo
15 prolongados. Estas formulaciones incluyen:

20 Materiales de recubrimiento no pigmentados, tales como barnices, lacas, gomas lacas y - otros recubrimientos que contienen materia- les naturales y/o sintéticos formadores de película.

25 Protectores para madera, cuerdas y materia- les textiles que contienen fibras de políme- ros naturales y/o sintéticos, diversos elas- tómeros naturales y sintéticos, etc.

Las composiciones tóxicas pueden ser incorpo



5 radas durante la fabricación de diversos materiales
estructurales que son suficientemente porosos para
permitir un desprendimiento gradual y controlado del
agente tóxico. Los materiales estructurales adecua-
dos incluyen la madera contrachapada y los poliésteres
reforzados con fibra de vidrio, que son los ma-
teriales que más a menudo se emplean para los cascos
de embarcaciones de recreo.

10 Aunque esta invención ha sido ilustrada con
referencia a ejemplos específicos, para los expertos
en la técnica serán evidentes cambios en la misma que es
tán comprendidos claramente en el alcance de la inven-
ción. Por lo tanto, sólo ha de estar limitada por el
alcance de la reivindicaciones anexas.

15 La presente solicitud, que corresponde a la
presentada en los Estados Unidos de América, el 10 de
Mayo de 1971, bajo el N° 142.041, se acoge a los be-
neficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre
Propiedad Industrial.

20

25

402508



REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Procedimiento para preparar una pintura marina anti-incrustante, nueva y mejorada que comprende al menos un polímero de vinilo formador de película, colofonia, uno o más pigmentos, uno o más disolventes adecuados y una cantidad eficaz de un agente tóxico que es activo, contra los organismos, responsables del ensuciamiento o incrustaciones, caracterizado porque se emplea en calidad de ingrediente activo, una mezcla que contiene: 1) un derivado de tri-
15 -órganoestaño de la fórmula R_3SnX ó $(R_3Sn)_2Y$, donde R representa un radical hidrocarbonado de alcoholilo, cicloalcoholilo o arilo que contiene no más de 6 átomos de carbono, X representa un radical aniónico monovalente seleccionado del grupo que consta de fluoruro,
20 cloruro, nitrato, hidróxido, acetato, octanoato, laura
25

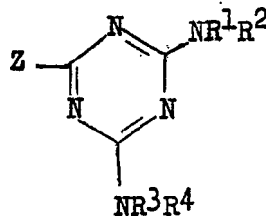
16-1-74

402508



to, resinato, dimetil-ditiocarbamato, naftenato, iso-
octil-mercaptoacetato, hidruro y metóxido, e Y repre-
senta un radical aniónico divalente seleccionado del
grupo que consta de oxígeno, sulfuro y sulfato, y 2)
5 al menos un compuesto seleccionado del grupo que cons-
ta de óxido de zinc y triazinas simétricas sustitui-
das de la fórmula

10



15

en donde R¹, R², R³ y R⁴ están seleccionados indivi-
dualmente del grupo que consta de radicales hidróge-
no y radicales hidrocarbonados de alcohol monovalen-
te que contienen no más de 4 átomos de carbono, y Z
está seleccionado del grupo que consta de átomos de
20 cloro, átomos de bromo y radicales de alcoholtio
(-S-R⁵) que contienen no más de 4 átomos de carbono.

20

25

2ª.- Procedimiento según la reivindicación
1ª, en que dicho derivado de tiórganoestaño constitu-
ye entre aproximadamente el 7 y el 15% en peso de di-
cha pintura.

16-1-74

- 23 -

402508



3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, en que el óxido de zinc constituye entre aproximadamente el 5 y el 15% en peso de dicha pintura.

5 4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, en que las triazinas simétricas sustituidas presentes constituyen entre aproximadamente el 1 y el 10% del peso de dicha pintura.

10 5^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, en que el derivado de tiórganoestaño está seleccionado del grupo que consta de fluoruro de tri-n-butilestaño, óxido de bis(tri-n-butilestaño), óxido de bis(tri-n-propilestaño) y dimetil-ditiocarbamato de tri-n-butilestaño.

15 6^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, en que la triazina sustituida está seleccionada del grupo que consta de 2-etilamino-4-isopropilamina-6-metiltio-S-triazina y 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-S-triazina.

20 7^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, en el que el agente tóxico comprende fluoruro de tri-n-butilestaño, óxido de zinc, y no menos de una de dichas triazinas simétricas sustituidas.

8^a.- Procedimiento para preparar una pintura marina anti-incrustante nueva y mejorada.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que

16-1-74

402508

22



antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid. 22 ENE. 1974
Alfredo de Elizaburu
P.A. Forrellat

Alfredo

16-1-74

- 25 -

MEM