

CONFIDIDA

12 JUL. 1976

PATENTE DE INVENCION

por 20 años

por "Un procedimiento para el tratamiento de superficies destinadas a usos submarinos para reducir su aspereza y su corrosión".

a favor de THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED, de nacionalidad británica, domiciliada en Britannic House, Moor Lane, LONDRES (Inglaterra).

--- Inf. CR: B 53 B 3/68,
B 44 D 5/68, C 23 F 11/68

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de superficies destinadas a usos submarinos a fin de reducir la aspereza y la corrosión de las mismas.

5 La aspereza de la superficie aumenta la resistencia al movimiento y de este modo reduce la marcha en los buques y aumenta su consumo de fuel.

La aspereza de la superficie es de dos tipos intrínseca y extrínseca.

10 La aspereza intrínseca de la superficie depende del estado del casco antes de ser pintado, del cuidado con que se ha preparado antes de ser pintado, de las condiciones bajo las cuales las distintas capas de pintura se han aplicado, y, después que el barco ha sido puesto en servicio, de la extensión de deterioración del trabajo de pintura y de la cantidad de corrosión que se ha producido.

BAD ORIGINAL

La aspereza extrínseca es causada por ensuciamiento. Esto es un proceso acumulativo en el cual los organismos marinos se prenden y desarrollan en un extenso período de tiempo. Una superficie nueva sumergida en el mar se cubre con una película de glicoproteína primaria en cuestión de horas. Esta película actúa como un sustrato para las bacterias que se prenden en la misma por medio de polisacáridos acídicos. Diatomeas y protozoos se prenden y desarrollan después que la película bacteriana se ha establecido. Después de largos períodos de inmersión otros dos tipos principales de ensuciamiento puede observarse. El primero consiste en desarrollo de algas, comúnmente denominado ensuciamiento por malaiza, y ejemplos de tal "malaiza" son las especies *Enteromorpha* y *Ectocarpus*. El segundo consiste de organismos de carapacho duro, por ejemplo las variedades talle y bellota de lapas.

La aspereza de la superficie se combina con estas tipos y la cantidad de rozamiento que esto produce es una fuente de considerables gastos para los dueños del buque. Por la pérdida de velocidad de la nave, se pierden a lo menos 24 días por año. En 1974 de estas pérdidas en los contratos de fletamiento se calcularon, en el caso de un gran transporte de petróleo crudo, de aproximadamente cien mil libras por año.

La aspereza intrínseca de la superficie puede ser quitada por obreros cualificados y efectuando un cuidadoso trabajo bajo buenas condiciones, pero aún así, no puede eliminarse. En algunos casos la pintura ha de ser aplicada en circunstancias adversas que dejan un considerable grado de superficie áspera.

Con el fin de combatir el desarrollo marino, usualmente se

aplica una pintura antiincrustante como capa protectora. Esta contiene materiales tóxicos, tales como óxido cuproso, que son lixiviables lentamente. El proceso de lixiviación no puede ser uniformemente controlado y es indeseablemente rápido inmediatamente después que un buque entra o vuelve a entrar en servicio, con el resultado que una concentración muy elevada de material tóxico, que es necesaria está presente alrededor del buque inicialmente, resultando en desperdicio y contaminación, y una concentración muy baja da por resultado una capa de desarrollo marino. Además, las pinturas antiincrustante convencionales producen una superficie eléctricamente polarizada que con las años da aspereza y estimula la formación de la película primaria arriba mencionada. Mientras se oxidan suficientes toxinas, el desarrollo bacteriano es inhibido, pero cuando no es así el desarrollo es estimulado.

Cuando el desarrollo marino ocurre bajo estas condiciones se adhiere fuertemente al casco del buque y generalmente es quitado por entrada en dique seco, raspado y repintado, resultando de este proceder gastos y consumo de tiempo. Alternativamente, algunas limitadas mejoras pueden obtenerse rociando con agua a elevada presión o limpieza mecánica. No obstante, a causa de la naturaleza pegajosa de la pintura las raíces del desarrollo no son apartadas, por lo que la mejora es solamente transitoria.

Así los dueños del buque están frente al problema de elegir un corte pero frecuente, un largo pero infrecuente, períodos en los cuales el buque está fuera de servicio.

Para salvar el problema citado, se ha propuesto dar al casco del buque un cubrimiento con película de cera. Así la Patente británica no 1336103 reivindica un método para proteger tempo-

ralmento el casco del buque después de la puesta en servicio con una capa de cera. La completa especificación de la patente británica solicitada con el nº 50525/73 reivindica un método para suministrar una protección contra la suciedad a la superficie destinada a estar bajo el agua durante el uso el cual comprende la aplicación de una capa de cera a la superficie, facultativamente sobre una capa de pintura, la capa de cera formándose por el reciado de cera depositada en la superficie (o capa de pintura cuando esta está) y seguida endurecimiento in situ para formar la capa. La capa reciada puede ser pulida a lo menos parcialmente con una herramienta de pulir.

La experiencia práctica con cubrimientos de cera en los buques tanques de petróleo y los resultados experimentales obtenidos de piezas inmersas en el agua de mar y en las pruebas de laboratorio han confirmado la potencia de los cubrimientos de cera pero han puesto a luz dos factores importantes. Estos son;

(i) que el pulido de la superficie de cera es importante para reducir la resistencia al avance y requiere especial cuidado y atención.

(ii) que la cera por sí misma no tiene propiedades antisuciantes.

La presente invención se refiere a un procedimiento para el cubrimiento de tales superficies por aplicación de cera por el que se obtiene una superficie pulida sin posterior tratamiento y que facilita la incorporación de bicidas en la cera.

De acuerdo con la presente invención el procedimiento para cubrir una superficie prevista para usarse bajo el agua con cera, comprende la aplicación en la superficie de una dispersión acuosa de cera.

El uso de una dispersión acuosa de cera tiene las ventajas siguientes sobre el recubrimiento caliente:

1.- La cera puede ser aplicada más lisamente dando un pulido y, en algunos casos un lustre, no requiriendo la película formada pulimento o abrillantado.

2.- El grosor de la película puede ser controlado fácilmente por la viscosidad de la dispersión y su contenido de agua.

3.- La cera puede ser aplicada a la temperatura atmosférica usando un equipo de recubrimiento convencional.

4.- Pueden ser fácilmente incorporados aditivos biocidas, si se requieren. Puesto que la cera es aplicada en frío hay nunca peligro de toxicidad a causa de vapores biocidas y no hay riesgo de que se produzca la descomposición del biocida.

La dispersión acuosa de cera puede ser preparada emulsionando cera con agua a una temperatura sobre el punto de fusión de la cera en presencia de un agente emulsionante, enfriando seguidamente la emulsión.

La dispersión puede contener de 15 a 75 por cien en peso de cera por peso de la dispersión, preferiblemente de 25 a 60 por cien en peso. Puede tener una viscosidad de desde 1,5^o Engler a 75^o Engler a 20^o Centígrados, preferiblemente desde 2^o Engler a 50^o Engler. El grosor del cubrimiento final dependerá de la viscosidad, que controla el flujo de la dispersión sobre la superficie, y del agua contenida, ya que el grosor se reducirá al evaporarse el agua en relación al contenido de agua.

Por el apropiado control citado, el cubrimiento final pueda tener un grosor de desde 5 a 500 micrometros, preferiblemente de 50 a 300 micrometros.

5 El cubrimiento de cera puede ser aplicado a las superficies que no han sido pintadas con pintura antisuciedad, pero es preferible aplicar una base con tal pintura, ya que ésta produce una protección a las áreas del cubrimiento de cera que accidentalmente pueden dañarse o quitarse. Los cubrimientos de cera aplicados por recubrimiento de cera derretida son sustancialmente impermeables al agua a cualquier grosor sobre 5 micrómetros y sustancialmente impermeables a los bicidas a grosor sobre 50 micrómetros. Los cubrimientos de cera aplicados como dispersiones acuosas pueden, no obstante, ser más porosa y producir una lenta emigración controlada de toxinas a través del cubrimiento de cera desde una subyacente pintura antisuciedad. Esta emigración puede ser apreciable a través de cubrimientos de 10-49 micrometros y cubrimientos de tal relativo grosor pueden ser aplicados usando dispersiones acuosas de cera. No obstante cubrimientos de 50-300 micrómetros pueden detener la indicada emigración controlada, suministrando por otra parte ventajas potenciales sobre las películas aplicadas por otras técnicas.

10

15

20

Un vasto orden de ceras pueden usarse, pero la cera preferida es la que tiene un punto de fusión de desde 45 a 120° Centígrados y un valor de penetración de desde 1 a 60 milímetros per 10, medido per ASTM D 1321. En las ceras convenientes están comprendidas las ceras minerales por ejemplo la cera parafina, la cera parafina clorinada, la cera microcristalina, la mezcla de 50 per cien de parafina y 50 per cien de petróleo, la ozocerita y cerosina, ceras vegetales o animales por ejemplo la cera carnauba, y las ceras sintéticas, por ejemplo la cera Fischer-Tropsch. Tanto las ceras oxidadas como las no oxidadas

25

pueden ser usadas, no obstante, como se expone luego, el método de formar la dispersión puede ser distinto, muchas veces pueden elegirse mezclas de dos o más tipos de cera para obtener óptimas propiedades físicas, en particular lustre.

5 El agente emulsionante usado para formar la dispersión puede estar presente en cantidad que va de 0,2 a 10 por cien en peso por peso de la dispersión, preferiblemente de 1,0 a 5,0 por cien en peso. El agente usado y la cantidad usada es un factor para asegurar que la dispersión sea estable y capaz de ser almacenada, para controlar la viscosidad, para disminuir el grosor de la superficie del cubrimiento terminado y para disminuir la redispersión y el desprendimiento del cubrimiento terminado por el agua de mar. Preferiblemente, para disminuir el desprendimiento, la cantidad de agente emulsionante es mantenida a un mínimo, que es el necesario para suministrar la adecuada estabilidad y viscosidad.

10

15

El agente emulsionante puede ser aniónico, catiónico, o no iónico, pero es preferido el primero, a causa que los agentes aniónicos satisfacen mejor el deseo que hemos manifestado arriba. Los agentes catiónicos son también buenos y los agentes no iónicos son los menos preferidos.

20

Ejemplos de apropiados agentes pueden ser:

Aniónico - Sales amina de ácidos carboxílicos, particularmente alquilamina, amoniaco, y sales alquilamina de ácidos carboxílicos que tienen de 4 a 54 átomos de carbono, por ejemplo: sales amoniacoales o etanolaminas de ácidos esteárico u oleico.

25

Catiónico - Sales halóideas de alquilamina, particularmente aquellas con grupos alquilo que tienen de 4 a 24 átomos de carbono,

por ejemplo hidrocloreuro de laurilamina y bromuro de cetiltrimetilamonio.

5 Aniónico - Esteras serbitan y serbital (incluidos los ceras) con o sin grupos poliexietileno por ejemplo el agente vendido bajo las marcas registradas "Span" y "Tween".

10 La cera mineral oxidada y ciertas otras ceras generalmente contienen grupos carboxilo de modo que solamente es necesario adicionar una base para formar un agente emulsionante aniónico. Bases convenientes pueden ser por ejemplo el amoniaco, la tricetanolamina o la morfina.

15 Las dispersiones se pueden producir por el emulsionamiento caliente de cera fundida o mezcla de cera y agua en presencia de un agente emulsionante. El agua puede ser adicionada a la cera o viceversa, pero preferiblemente el agua es adicionada a la cera de modo que una emulsión de agua en cera se forma primero, la cual finalmente se invierte en una emulsión de cera en agua. Con agentes aniónicos, el agente es preferiblemente formado in situ, con la base estando presente en la fase agua y el ácido en la fase cera. En un otro sistema toda la base puede ser adicionada durante la primera parte de la emulsión, por ejemplo la base puede estar enteramente en la primera 20 por cien de agua adicionada a la cera, adicionándose después agua pura. La proporción molar de base a ácido puede ser de 1,0 a 3,0.

25 La emulsión se puede formar en cualquier equipo apropiado por ejemplo un mezclador Silverson ajustado con un emulsionante.

 Para buena estabilidad y viscosidad adecuada, la emulsión preferiblemente es una emulsión de una cera en agua con un promedio de partículas de cera del tamaño de 0,05 a 10 micrométricas.

Si se requiere los biocidas pueden ser incorporados durante la formación de la emulsión o seguidamente. Cubrimientos de cera conteniendo biocidas están descritas y reivindicados en la completa especificación de las solicitudes de patente números 5 11196/74, 11197/74 y 25085/74.

La dispersión puede también contener de 1 a 20 por cien en peso por peso de la cera de un alquido o resina goma laca para ayudar a que se produzca un elevado lustre en la superficie del cubrimiento de cera. La resina puede adicionarse antes de formarse la emulsión o seguidamente. Alternativamente 10 la misma cantidad de polietileno o acetato de polivinilo puede ser usada con el mismo propósito.

Las dispersiones pueden aplicarse por cepilladura o rociadura a temperatura atmosférica. Un equipo rociador para pintar 15 convencional puede ser usado a tal fin.

La invención es ilustrada por los siguientes ejemplos

Ejemplo 1

Efecto de Concentración Emulsionadora

20 Se usaron las siguientes condiciones experimentales.

Cera	:Cera parafina de 60/62°Cen- tígrados de punto de fusión.
Modo de adición	:Agua a cera.
Temperatura de adición	:80°C Centígrados
Proporción de enfriamiento:	:Rápido, en hielo
Emulsionador	:Estearato de trietanolamina :formado in situ de trieno- :lamina disuelta en el agua y :ácido estearico en la cera.

	Partes por pese de cera	Partes por pese de emul- sionador	Partes por pese de agua	Comentarios
5	35	1,5	63,5	Emulsiónamiento pobre
10	35	2,5	62,5	Totalmente esta- ble. Después de 17 días separación del 10% Redispersión al sacudirse:
15	35	3,0	62,	Después de 17 días separación del 8% Redispersión al sa- cudirse:
20	35	3,5	61,5	Después de 17 días separación de 2% Emulsión espesa, dispersada en agi- tador.

Modificando el modo de adición de manera que toda la tric-
tanolamina fué adicionada con el primer 20% del agua, en decir de
manera que el estearato de tricetanolamina fué formado antes que el
25 volumen del agua fué adicionado, se proporcionaron concentraciones
emulsionadoras tan bajas como 1,5 y 2,0 partes por pese a usarse
con los siguientes valores de tamaño de partícula de cera.

	Contenido emulsionador partes por 100 per pese	Tamaño de las partículas de cera.	Separación después de 12 días
30	1,5	4 - 8 micras	22%
	2,0	12 - 18 micras	26%

EJEMPLO 2

35 Efecto de tipo emulsionador

Se usaron las siguientes condiciones experimentales.

Modo de aplicación:

Agua en cera

Temperatura:

85° Centígrados.

Enfriamiento:

Rapido, en hielo

Formulación de la emulsión

Partes por peso de 60/62º
Centígrados cera parafina-
20

Partes por peso de emulsio-
nador-2

Emulsionador	Estabilidad de dispersión:	Viscosidad:	Propiedades de la película rociada:	Vida en el agua de mar:
			Propiedades cohesivas y adhesivas	
10	Muy buena	esposa > 50º Engler	buenas	buena
15	Moderada pero de fácil redispersión	may tenue 3º Engler	buenas	buena
20	Muy pequeña separación durante la noche	may tenue	La película rociada tiene un largo tiempo de secamiento (48 horas) y es relativamente blanda.	Moderada
20		10º Engler		

*equilibrio hidrófilo - lipófilo

25

La película

Las películas se produjeron rociando la dispersión en láminas de acero usando una pistola rociadora de pintura De Vilbes.

28

Es de observar que ambos emulsionadores, aniónico y catiónico, dan buenas películas de cera y el emulsionador dió una dispersión estable. La dispersión catiónica fué un poco menos estable pero puede ser fácilmente redispersada. El emulsionador noiónico dió una dispersión estable pero solamente películas de moderadas propiedades.

30

32

Ejemplo 3

Propiedades anticorrosión de las películas de cera.

Dispersiones preparadas de cera parafina y estearato amónico como en el Ejemplo 2 fueron recubiertas en dos láminas de acero, una pintada con pintura anticorrosión "Latenc" y la otra pintada con una usual pintura anticorrosión. Las películas de cera en cada lámina tenían un grosor de 80-120 micrometros.

Las láminas fueron sumergidas en agua de mar, en Singaper, durante 6 semanas y luego examinadas. La lámina de cera con pintura usual fué atacada por las sales e hidruros; la lámina de cera con pintura anticorrosión estaba libre de cualquier producto. El cubrimiento de cera producido de una dispersión acuosa fué en este caso suficientemente poroso para permitir la lixiviación controlada de las sales desde la pintura anticorrosión de la capa subyacente.

Ejemplo 4

Efecto de viscosidad en el grosor del cubrimiento.

Se formaron dispersiones como en el Ejemplo 2, pero usando diferentes cantidades de emulsionador para dar dispersiones de distinta viscosidad. Las dispersiones fueron recubiertas en las láminas de acero como en el Ejemplo 2. La Tabla que sigue muestra como el grosor de la película puede variar por la variación de la viscosidad.

Emulsionador: estearato de trietanolamina

Partes por peso de cera parafina	Partes por peso de emulsionador	viscosidad	grueso de la película recubierta
25	5	20% Engler	150 micras
35	1,5	5% "	80 micras
35	2,5	15% "	120 micras
35	3,5	50% "	200 micras

N O T A

Por la patente de invención a que se refiere la presente memoria descriptiva se REIVINDICA la propiedad y la explotación exclusiva de:

1.- Un procedimiento para el tratamiento de superficies destinadas a usos submarinos para reducir su aspereza y su corrosión caracterizado por el hecho que consiste en cubrir la superficie con una capa de cera aplicándola como una dispersión acuosa.

2.- Un procedimiento tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho que la dispersión contiene de 15 a 75 por cien en peso, preferiblemente de 25 a 60 por cien en peso de cera por peso de la dispersión.

3.- Un procedimiento tal como el especificado en 1 o 2, caracterizado por el hecho que la dispersión tiene una viscosidad de desde 1,5 a 75% Engler a 20°C Centígrados, preferiblemente desde 2% Engler a 50% Engler.

4.- Un procedimiento tal como el especificado en 1, 2 o 3, caracterizado por el hecho que el recubrimiento de cera se efectúa has-

ta que terminada tiene un espesor de desde 5 a 500 micrometros.

5.- Un procedimiento tal como el especificado en 4, caracterizado por el hecho que el cubrimiento de cera se efectúa hasta que terminada tiene un espesor de desde 50 a 300 micrometros.

5 6.- Un procedimiento tal como el especificado en 4, caracterizado por el hecho que el cubrimiento de cera se efectúa hasta que terminada tiene un espesor de desde 10 a 49 micrometros.

10 7.- Un procedimiento tal como el especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho que la cera tiene un punto de fusión de desde 45 a 120 Centígrados y un valor de penetración de desde 1 a 60 milímetros por 10 medida por ASTM D 1321.

8.- Un procedimiento tal como el especificado en 7, caracterizado por el hecho que la cera es una cera mineral.

15 9.- Un procedimiento tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por el hecho que la dispersión se forma emulsionando agua y cera a una temperatura por encima del punto de la cera en presencia de un agente emulsionante y enfriando la emulsión.

20 10.- Un procedimiento tal como el especificado en 9, caracterizado por el hecho que la cantidad de agente emulsionante es desde 0,2 a 10 por cien en peso, de preferencia desde 1,0 a 5,0 por cien en peso por peso de la dispersión.

25 11.- Un procedimiento tal como el especificado en 9 o 10 caracterizado por el hecho que el agente emulsionante es aniónico.

12.- Un procedimiento tal como el especificado en 9, 10 o 11, caracterizado por el hecho que el agua es adicionada a la cera para formar la emulsión.

13.- Un procedimiento tal como el especificado en 11 e 12, caracterizado por el hecho que la porción sólida del agente emulsificante anfótero está en la cera y la porción base en el agua.

5 14.- Un procedimiento tal como el especificado en 13, caracterizado por el hecho que toda la porción base está presente en el primer 20 por cien del agua adicionada.

10 15.- Un procedimiento tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones de 9 a 14, caracterizado por el hecho que la emulsión es una emulsión de cera en agua que tiene un término medio de cera en partículas del tamaño de 0,05 a 10 micrómetros.

15 16.- Un procedimiento tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado por el hecho que la dispersión contiene de 1 a 20 por cien en peso por peso de la cera de un alquide soluble en la cera, o resina goma laca, polietileno, o acetato de polivinilo.

17.- "Un procedimiento para el tratamiento de superficies destinadas a usas submarinas para reducir su aspereza y su corrosión".

Consta la presente memoria descriptiva de 15 hojas foliadas, escritas por una sola cara.

Barcelona, 13 de Marzo de 1975.

