



436264

PATENTE DE INVENCION

Ref. Br. 14723/74.

Int. Cl. C 09 D

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PINTURAS DE CAPA
FINAL PARA CASCOS DE BARCOS.

=====

Solicitante: THE INTERNATIONAL PAINT COMPANY LIMITED,
entidad inglesa, residente en Henrietta House, 9,
Henrietta Place, Londres W1A 1AD, Inglaterra.

=====

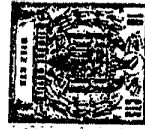
Este invento se refiere a un procedi-
miento de obtención de una pintura de capa fi-
nal, ó de última mano, para cascos de barcos.

El desarrollo de organismos marinos so-
bre las partes submarinas del casco de un barco



5 aumenta la resistencia a la fricción del casco al paso por
el agua, dando lugar a un mayor consumo de combustible y/ó
una reducción en la velocidad del barco. Los acrecentamien-
tos marinos se acumulan con tal rapidez que el remedio de
10 limpiar y volver a pintar en dique seco según las necesida-
des es demasiado costoso para poderse realizar con la debi-
da frecuencia. La variante que se ha puesto en práctica con
mayor eficacia en el curso de los tiempos, ha consistido en
limitar el grado de las acumulaciones aplicando al casco una
15 pintura de capa final ó de última mano que incorpora agentes
contra ensuciamientos. Los agentes contra ensuciamientos son
biocidas que se liberan de la superficie de la pintura duran-
te un cierto período en concentraciones letales para los or-
ganismos marinos en la superficie del casco. Las pinturas
20 contra ensuciamiento ó antivegetativas fallan sólo cuando
la concentración del biocida disponible en la superficie
de la pintura cabe esperar una vida útil de unos dos años.

Las mejores pinturas antivegetativas son, por lo
tanto, eficaces para demorar la infestación en gran escala
25 de los cascos durante períodos considerables, pero se ha
prestado muy poca atención a resolver la aspereza de la pro-
pia pintura que aumenta en dicho período y no se elimina al
volver a pintar. La pintura de capa final ó de última mano
en la superficie submarina de un barco tiene irregularidades
30 a partir de su método de aplicación y además se ve sujeta a
descomposición y deslaminación durante el servicio aumentan-
do la aspereza del casco con lo que se reduce su comporta-
miento, aún cuando se evite el ensuciamiento. Un barco nuevo
con un casco recién pintado suele tener una aspereza compren-
dida entre 75 μm y 125 μm , siendo la aspereza el promedio de



altura de crestas por encima de los senos en la película, medido por galga de superficie de la British Ship Research Association (B.S.R.A.). Durante la vida de servicio de un barco, la aspereza puede aumentar a 500 μm ó 125 μm debido al comienzo de corrosión y deficiencias en el mantenimiento del casco y proceso de pintura. Cuando la aspereza aumenta de 75 μm a 125 μm inicialmente hasta 750 μm , se necesita una potencia de eje aumentada al 40 % para mantener la misma velocidad.

Expuesto de otro modo, la velocidad de un buque con casco liso se puede reducir de 15 nudos a 13,5 nudos con la misma potencia de eje cuando el casco adquiere una aspereza de 750 μm .

La pérdida de velocidad debido a ensuciamiento y aspereza del casco ha sido el objeto de un documento expuesto por Mrs. I. E. Telfer en la conferencia de Lisboa de Julio de 1.972 y sus resultados se representan en la figura 1 de los dibujos adjuntos, que es un gráfico que ilustra la importancia de la protección contra el ensuciamiento (que en sí es una forma de aspereza ó rugosidad) y la aspereza progresiva a largo plazo del casco debido a descomposición de las capas de pintura y a las repetidas manos de pintura en diferentes ocasiones con pinturas clásicas. En la figura 1, la vertical representa la velocidad en nudos a una potencia de eje constante y la horizontal la edad de los barcos en cuestión después de la botadura. La línea sólida muestra el promedio de comportamiento de un número de barcos en los años siguientes a la botadura e indica una pérdida de velocidad de aproximadamente 0,1 nudo/año debido al desarrollo inherente de aspereza ó rugosidad del casco debida a la acu-



mulación de defectos en la superficie de la pintura a pesar de realizar aplicaciones periódicas de capas de pinturas.

5 Las secciones ramificadas del gráfico muestran los efectos del ensuciamiento sobre el comportamiento de un barco e indican el uso repetido de pinturas antivegetativas de baja eficacia. Cuando se ensucia un casco, la reducción de velocidad puede ser del orden de 0,8 a 1,8 nudos y al ponerlo en dique seco y volverlo a pintar, se recupera la velocidad pero sólo en el grado permitido por la rugosidad ó aspereza inherente del casco pintado.

10 Hemos descubierto una composición de pintura anti-vegetativa que por lo menos conserva la eficacia de servicio del barco durante la vida útil de pintura de capa final ó última mano y que en algunas circunstancias puede mejorar la eficacia durante el servicio.

15 Según el presente invento, una pintura de capa final ó última mano para cascos de barcos, comprende:

20 (a) Un copolímero peliculígero que contiene desde mas del 50 hasta el 80 % en peso de unidades de por lo menos una sal de triorgano-estaño de un ácido carboxílico con ins-tauración olefínica, siendo el resto del copolímero unidades de por lo menos un comonomero con ins-tauración olefínica.

25 (b) Un pigmento metalífero virtualmente insoluble en agua capaz de reaccionar con el agua del mar para formar un compuesto metálico hidrosoluble; y

(c) Un retardador orgánico hidrófobo para retardar la velocidad de intercambio iónico entre el agua del mar y el copolímero (a), cuyo retardador:

30 (i) Tiene solubilidad en agua de mar a 25° C. de no mas de 5 partes por millón en peso y es miscible con el



copolímero (a);

(ii) Tiene una presión de vapor imperceptible a 25° C. ;

5 (iii) Está presente en el grado de por lo menos el 5 % en peso basado en el peso del contenido de ión triorgano-estannoso del copolímero (a).

10 La pintura de capa final según el invento muestra una acción antivegetativa esperada por su capacidad para desprender iones organo-estannosos en el agua del mar. No obstante, una propiedad única en su género de la pintura revelada en pruebas dinámicas en las que se hacían girar rotores pintados en agua de mar a velocidades que alcanzaban hasta 40 nudos, es que el agua del mar alisa la superficie, eliminando las excrescencias compuestas de la pintura. Por ejemplo,
15 se ha hecho rugosa a propósito la superficie de un panel peinando la película de pintura parcialmente seca para alcanzar una rugosidad de 50 μ m, y se ha conseguido una película lisa de nuevo en un mes de pruebas del rotor a una velocidad de 20 nudos. Estas observaciones se han confirmado mediante paneles pintados en barcos, los paneles se han alisado durante el tráfico ordinario del barco y sin ninguna otra ayuda.

20 Esta diferencia en los compartimentos de la pintura de capa final según el invento y una pintura clásica antivegetativa se ilustra en las figuras 2A - 2D de los dibujos. 25 Todas las cuatro figuras son vistas en sección transversal tomadas a través de parte del casco de un barco y representan la plancha de acero 1, la pintura anticorrosiva 2 y la pintura antivegetativa 3.

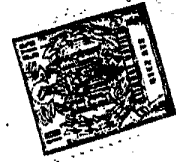
30 La figura 2A representa un casco recién pintado empleando una capa conocida antivegetativa, y la figura 2B



ilustra la misma capa cerca del final de su vida útil, ó sea al cabo de 18 meses, donde el agente antivegetativo en dispersión en la matriz peliculígena se ha lixiviado de la capa por acción del agua del mar hasta una profundidad representada por una línea de rayas entre las regiones 3 y 4. La región exterior 4 queda superpuesta a la región antivegetativa útil en potencia 3, que inhibe la lixiviación del agente antivegetativo en concentraciones letales desde dicha región hasta la superficie exterior de la región 4, por lo que se produce el ensuciamiento.

La figura 2C representa un barco recién pintado con una pintura de capa final 3 según este invento. Durante un cierto período, la pintura de capa final 3 es alisada por el agua del mar, volviéndose mas delgada y mas lisa según se ilustra en la figura 2D, pero no cambia su capacidad antivegetativa y no se desarrolla una superficie inactiva que perjudique el desprendimiento del biocida.

La observación de que los copolímeros iónicos que contienen iones triórgano-estaño son eficaces como agente antivegetativos, no es nueva. Dichos copolímeros se han propuesto, por ejemplo, en la patente Británica No. 1.058.701 (patente Estadounidense No. 3.167.473). Se comprenderá también que algunos de estos copolímeros se vuelven hidrosolubles cuando agotan su contenido triórgano-estaño por intercambio iónico con el agua del mar. Hemos averiguado que los copolímeros solos, ó mezclas de los mismos con pigmentos inertes, no exhiben el alisamiento selectivo por parte del agua del mar que caracteriza a la pintura de capa final de este invento, sino que se ven sujetos a erosión localizada lo cual contribuye, en lugar de reducir, a la resistencia al avance



por fricción del barco.

En contacto con el agua del mar, el copolímero en las pinturas según el invento genera un residuo hidrosoluble que esencialmente es una sal de copolímero formada como resultado del agotamiento en el contenido organo-estaño del copolímero causado por intercambio de iones estaño por iones metálicos presentes en el agua del mar. Se ha averiguado que el copolímero debe contener mas del 50 % en peso de unidades de sal de organo-estaño para generar el residuo hidrosoluble en una proporción suficiente. Si el contenido organo-estaño del copolímero es inferior al 50 % aproximadamente, el ión organo-estaño se puede intercambiar todavía con un ión metálico procedente del agua del mar, pero el polímero residual se separa del casco del barco de forma que no da lugar a una superficie mas lisa ó permanece sobre el casco. En este último caso, la pintura se comporta de un modo similar a las pinturas antivegetativas conocidas, según se ha descrito con relación a las figuras 2A y 2B.

Cuanto mayor sea el contenido en sal de organo-estaño del copolímero por encima del 50 % en peso, tanto mayor será la velocidad de intercambio iónico con el agua del mar y con tanta mayor rapidez el copolímero se volverá hidrosoluble suficientemente para desaparecer de la superficie de la pintura por acción del agua del mar al fluir sobre la superficie. Dicho copolímero como un barniz (v.g., sin mezclar con otro componente permanente en el recubrimiento), exhibe adelgazamiento localizado y aleatorio de la capa y la suavidad general de la capa no se puede mejorar de un modo reproducible. Tampoco se mejora la suavidad cuando se incorpora en la película un pigmento inerte, por ejemplo dióxido de ti



tanio.

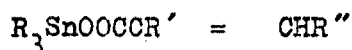
Los pigmentos prácticamente hidrosolubles de este invento, por otro lado, producen compuestos metálicos hidrosolubles al reaccionar con el agua del mar, por lo que las partículas de pigmento no sobreviven en la superficie de la pintura. El pigmento produce también el efecto de inducir el alisamiento general que el agua del mar en movimiento relativo ejerce sobre la película de la pintura, reduciendo al mínimo la erosión localizada mencionada anteriormente en el contexto de las composiciones antivegetativas conocidas. Este beneficio importante no se puede explicar con facilidad. El pigmento está presente preferiblemente en una cantidad de por lo menos 2,5 partes en peso por parte en peso del copolímero.

La combinación de un copolímero que contiene mas del 50 % en peso de una sal de organo-estaño y el pigmento reactivo con agua de mar es en sí una pintura antivegetativa, pero con una vida útil tan corta, debido a su proporción de disolución en agua de mar en movimiento relativo, que resulta antieconómico. Hemos averiguado que la vida útil de la película se puede prolongar de una forma notable y ajustable incorporando en la pintura un retardador hidrófobo según se define en la presente memoria. La proporción del retardador en la composición debe constituir por lo menos el 5 % en peso del contenido en iones triorgano-estaño del copolímero en la pintura para conseguir una vida económica mínima para las pinturas; las proporciones mayores del retardador prolongan dicha vida útil que cabe esperar. Es probable que el retardador limite la proporción de pérdida del ión triorgano-estaño de la película de la pintura, pero cualquiera que sea el



5 mecanismo, la composición ternaria de este invento-copolímero de sal de organo-estaño, un pigmento reactivo con agua de mar y el retardador no volátil hidrófobo - es una pintura antivegetativa de vida útil adecuada que tiene la propiedad valiosa adicional de por lo menos no producir un aumento en la resistencia al avance por fricción del casco del barco durante su vida útil.

10 La sal de triorgano-estaño del ácido carboxílico con insaturación olefínica, incorporada en el polímero, tiene apropiadamente la fórmula general:



15 donde R es el mismo radical ó radicales alquilos diferentes que contienen hasta 8 átomos de carbono ó un radical arilo ó aralquilo, R' es H ó metilo y R'' es H, ó -COOSnR₃. Así, el catión de la sal, R₃Sn⁺, está ejemplificado por tributilestaño, tripropilestaño, trietilestaño, tribencilestaño, dietilbutilestaño, dietilamilestaño, diamilmetilestaño, trifenilestaño, tribromofenilestaño, difeniltolilestaño, tritolilestaño, dietilfenilestaño, etildifenilestaño, octildifenilestaño y dietiloctilestaño. Los cationes preferibles son aquellos que tienen tres grupos orgánicos idénticos enlazados al átomo de estaño. El anión de la sal, -OCCR' = CHR'', puede ser, por ejemplo, acrilato, metacrilato, maleato ó fumarato. Se obtienen ejemplos de la sal apareando cualquier anión con cualquier catión de los relacionados.

25 El copolímero contiene también por lo menos un comonomero con insaturación etilénica. Las sustancias apropiadas como comonomeros son monómeros acrílicos, por ejemplo me
30



5 tilmetacrilato, etilacrilato, propilacrilato, amilacrilato, hexilacrilato y los ésteres correspondientes de ácido metacrílico; acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida y metacrilamida; y monómeros de vinilo, por ejemplo, acetato de vinilo, butirato de vinilo, cloruro de vinilo, estireno y vinilpiridina.

El copolímero comprende preferiblemente sales de metacrilato del triorgano-estaño y ésteres de metacrilato y/o acrilato como monómeros.

10 El pigmento prácticamente insoluble en agua de mar reactivo con el agua del mar, se ejemplifica por óxido de zinc, tiocianato cuproso, acetoarsenito de cobre, óxido cuproso y cromato de zinc.

15 El retardador es un compuesto orgánico con una hidrosolubilidad de menos de 5 partes por millón en peso. Los compuestos orgánicos expuestos en la lista A siguiente, a pesar de ser bien conocidos como plastificantes y componentes comunes de vehículos de pintura, no son retardadores:

Lista A - Solubilidad en agua de mar (p.p.m. en peso)

20	Ftalato de sextol	> 50
	D-2-etilhexilftalato	>100
	Dibutilftalato	>100
	Tritolilfosfato	20
	Diisobutiltartrato	104
25	Dibutiltartrato	104
	Isobutilnonilftalato	> 50
	Diisobutilftalato	100
	Triamilcitrato	>200

30 Los compuestos de la lista B son ejemplos de retardadores y éstos son todos ellos materiales hidrófobos de so-



lubilidad muy baja en agua de mar:

Lista B - Solubilidad en agua de mar (p.p.m. en peso)

	Metilfenilsilicona fluída (Silicone Fluid DCC 550 ex Dow-Corning Ltd)	<1
5	Difenilo clorado (Aroclor 1254 ex Monsanto Ltd)	<2
	Cera de parafina clorada	
	(a) Cereclor 48 ex I.C.I. Ltd)	<5
	(b) Cereclor 70 ex I.C.I. Ltd)	<5
	Naftaleno	<5
10	Eter difenílico	<5
	Diclorodifeniltricloroetano	<1
	Polibuteno de bajo peso molecular (Hyvis 05 ex B.P. Ltd)	<5

15 Todos estos compuestos tienen una presión de vapor imperceptible a 25° C. En otras palabras no son volátiles a temperaturas ordinarias.

20 La miscibilidad de un retardador de posible utilización y el copolímero se puede probar disolviendo el posible retardador y el copolímero en un disolvente común, extendiendo la solución como una delgada película sobre una hoja de vidrio y eliminando el disolvente para dejar una película sólida con un espesor comprendido entre 1 y 2 um. Si la película aparece a simple vista con una sola fase en luz transmitida, el retardador es miscible con el copolímero para los fines de este invento; el posible retardador fallaría si apareciera una separación de fases visible.

25 Se puede emplear uno ó mas de dichos retardadores hidrófobos en la composición de pintura de capa final.

30 El beneficio de este invento se obtiene mejor aplicando la composición de capa final en dos ó mas capas, por



ejemplo tres ó cuatro, en el casco y aumentando la suscepti-
bilidad de las capas a la acción de alisamiento del agua del
mar desde la primera capa aplicada hasta la última capa. De
este modo, la primera capa aplicada deberá tener la mayor
5 proporción de retardador hidrófobo en su composición, ó sea
entre un 60 y un 120 % del peso del contenido en ión triorga-
no-estaño de la composición. La capa siguiente puede tener,
por ejemplo, del 20 al 50 % y la capa exterior un mínimo del
10 5 %. De este modo, la capa exterior se alisa en los primeros
períodos de la vida de servicio del barco pintado y las ca-
pas subsiguientes después y mas lentamente, con lo que se
asegura un comportamiento adecuado antivegetativo al par que
se obtiene con mayor prontitud un casco liso.

De preferencia, el componente de sal de organo-esta-
ño forma del 55 al 65 % del peso del copolímero y las propie-
15 dades de intercambio iónico de dichos copolímeros en combina-
ción con mas ó menos retardadores se pueden controlar para
conseguir, respectivamente, pinturas que sean lo menos sus-
ceptibles y lo mas susceptibles a la acción de alisamiento
20 del agua del mar que pueda exigirse en la práctica.

El invento se ilustra en los ejemplos siguientes,
donde las partes y porcentajes se exponen en peso, a menos
que se especifique lo contrario.

25 Ejemplo 1

(a) Preparación de copolímeros que contienen sales de trior-
gano-estaño.

Cinco copolímeros de tributilestaño metacrilato y
metilmetacrilato se prepararon a partir de mezclas de los mo-
30 números indicados en la tabla 1.



Tabla 1

Copolímero	A	B	C	D	E
Tributilestaño metacrilato	50	55	60	65	70 partes
Metilmetacrilato	50	45	40	35	30 "

5 Se siguió el mismo procedimiento para polimerizar cada mezcla, ó sea, se disolvieron 40 partes de la mezcla de monómeros en 60 partes de xileno en un recipiente de reacción provisto de medios para calentar y enfriar el contenido y se añadieron 0,35 partes de peróxido de benzoilo. La temperatura de la solución se elevó gradualmente en un período de 10 horas, empleando los medios de enfriamiento necesarios para controlar la reacción exotérmica hasta alcanzar una temperatura final de 110° C. a reflujo. La viscosidad final de la solución era del orden de 3 a 6 poises a 25° C.

15 (b) Pinturas.

(i) Pinturas omitiendo retardador.

 Los copolímeros A, B, C, D y E se combinaron individualmente con otros componentes de pintura como sigue:

20 36,1 partes de una solución al 40 % del copolímero en xileno,

 34,93 partes de ZnO,

 10,92 partes de ZnO acicular,

 0,7 partes de sílice coloidal,

 0,9 partes de bentonita,

25 0,4 partes de óxido de tributilestaño,

 12,4 partes de xileno.

 Finalmente, la formulación se ajustó a un contenido en sólidos del 31,2 % en volumen, añadiendo xilano.

30 Prueba del rotor - El comportamiento de las pinturas en agua de mar en movimiento relativo se probó en el aparato



5 ilustrado esquemáticamente en las figuras 7A y 7B de los dibujos. Refiriéndonos a estas figuras, un disco de acero suave 1, que tenía un diámetro de 23 cm., se recubrió en general con una pintura antivegetativa clásica y se recubrió en
10 tiras radiales 2 con las pinturas experimentales aplicadas desde un aplicador destinado a depositar una película de 20 μm de espesor. El disco 1 se dejó a parte para que se secara y se midió el espesor de las tiras ó franjas 2 empleando la galga de superficie de lá B.S.R.A.; en teoría debiera haberse alcanzado 6 $1/4 \mu\text{m}$ de espesor, pero se encontraron variaciones que alcanzaban $\pm 1/2 \mu\text{m}$ (cuyos límites representan la precisión de medición de la galga) en algunas áreas de algunas tiras ó franjas 2.

15 El disco 1 se mostró en un eje 3 movido por un motor eléctrico 4 y se sumergió en agua de mar fluída 5 contenida en un recipiente 6 que tenía una boca de admisión 7 y un rebosadero 8. La velocidad periférica del disco 1 fue de 38 nudos.

20 Durante esta prueba, las tiras ó franjas se alisaron en el disco, en algunos casos hasta el grado en que quedaba al descubierto la pintura anticorrosiva subyacente. La proporción de eliminación se midió en cada tira ó franja: el trazado gráfico de esta proporción contra el período de rotación muestra un régimen en ligera aceleración en los primeros estadios de la prueba y un régimen de deceleración mas
25 adelante en la prueba, Partiendo de dichos trazados se puede anotar ó extrapolar el valor 50 D (dias de prueba transcurridos para la pérdida del 50 % de la película de pintura de capa final del panel).

30 Los resultados de las pruebas de rotor con las pin



5 turas en las que se había omitido el retardador se indican en la figura 3, identificándose el comportamiento de una pintura por la letra de código del polímero que contiene; los períodos de aceleración y deceleración de la pérdida que se observaron y que darían lugar a ligeras curvaturas en el trazado, no se tuvieron en consideración por estar dentro de los límites de precisión de la prueba de rutina y la proporción de pérdida en cada caso se indica como constante. La importancia de los resultados de la prueba es la diferencia de 10 mostrada en la susceptibilidad de las pinturas al alisamiento por agua del mar. De este modo, la pintura que contiene copolímero A (50 partes de metilmetacrilato/50 partes de tributilestaño metacrilato) tenían la proporción menor de pérdida (línea A de la figura 3). Y en línea con la concentración en 15 aumento de sal organoestannosa en los copolímeros B, C, D y E mostraban proporciones en aumento de pérdida.

Ninguna de las pinturas indica una proporción ideal de alisamiento y las grandes diferencias en las proporciones debidas a cambios relativamente pequeños en las composiciones de los copolímeros no sugieren que se pueda formular sin un retardador una pintura comercial de propiedades de alisamiento reproducibles. 20

No existe método conocido para acelerar la pérdida de pintura por alisamiento y la proporción de pérdida de la pintura que contiene copolímero A es demasiado lenta (y tiene un comportamiento antivegetativo ineficaz; véase este ejemplo (c) (ii)). 25

(ii) Pinturas que contienen retardador.

Se prepararon 5 pinturas según la formulación en 30 (b) (i), de este ejemplo, empleando copolímero C en todas



las 5 pinturas; se añadió el retardador diclorodifeniltricloroetano en cantidades variables a 4 de las 5 pinturas según se indica en la tabla 2.

Pinturas	1	2	3	4	5
5 Diclorodifeniltricloroetano	0	15	30	60	120 *

* Porcentaje de diclorodifeniltricloroetano basado en el contenido organoestannoso del copolímero C.

10 Las pinturas se sometieron a la prueba de rotor, según se ha descrito y los resultados se indican en la figura 4, identificándose los trazados por números de la pintura. Se verá que la presencia de diclorodifeniltricloroetano retarda la proporción de alisamiento de la capa de pintura y que el efecto aumenta con la concentración del retardador.

15 El retardador se puede emplear en proporciones que compensen las variaciones de partida a partida de un copolímero elegido para permitir la fabricación de partidas ó lotes de pintura que tengan una proporción específica de alisamiento, ó para formular pinturas que tengan una gama de proporciones de alisamiento, todo ello en un sólo copolímero.

20 (c) Ensayos en barcos.

(i) La pintura 4 de (b) (ii) de este ejemplo se aplicó en cuatro capas cada una de un espesor de 75 μm en un panel; la superficie de la capa final tenía una rugosidad ó aspereza de 85 μm medida por la galga de superficie de la B.S.R.A. El panel se fijó a la quilla de balance de un buque cisterna y al cabo de 14 meses demostró estar exenta de ensuciamiento. Además, la superficie de la pintura era tan lisa que la galga de superficie no podía detectar una aspereza mensurable. La pintura se había alisado en una proporción de

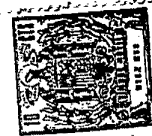


aproximadamente 10 μm /mes.

(ii) El mismo buque cisterna tenía también paneles pintados de un modo similar con una pintura 1 que contenía copolímero A en lugar de copolímero C. Esta pintura no era tan lisa al cabo de los 14 meses y no había inhibido el ensuciamiento.

(iii) La pintura 4, omitiendo el retardador, se aplicó en paneles del mismo buque cisterna. El panel estaba exento de ensuciamiento, pero la proporción de pérdida del espesor de la pintura fue excesiva a aproximadamente 300 μm /año.

(iv) Ocho áreas del casco del mismo buque cisterna se pintaron con pintura 4 en cinco capas de diferentes colores hasta alcanzar un espesor total de capa seca de 300 μm . Estas áreas permanecieron exentas de ensuciamiento y se alisaron del mismo modo y en el mismo grado que los paneles. No obstante, la pintura se aplicó sobre una superficie de pintura ya rugosa y al cabo de dos meses y medio de navegación normal del barco, las áreas mostraban puntos aislados de los colores de la tercera y la cuarta capa que aparecían a través del color de la quinta capa ó capa final. Se tomaron secciones de estos puntos y la estructura hallada se representa en la figura 6. Las cinco capas de la pintura de capa final de este invento se numeran del 1 al 5; cubren pintura vieja y una protuberancia cónica 6. Se verá que la capa exterior 5 se ha alisado por acción del agua del mar preferiblemente en la punta y resaltos de la protuberancia 6 y que la capa interior siguiente 4 también se ha alisado en la punta. El estado original de las capas 4 y 5 se sugiere por las zonas 7 y 8 definidas por líneas de puntos y rayas 9 y 10.



El alisamiento preferencial de las excrecencias de la pintura demuestra como en este caso la pintura de capa final de este invento puede en cierto grado compensar aún las grandes asperezas de la superficie a la que se aplica.

5 (v) Una pintura formulada como la pintura 4 de (b) (ii) de este ejemplo, pero empleando como componente copolímero el componente D (en lugar del copolímero C), se aplicó como cuatro capas a cuatro paneles rectangulares cada uno de 30 x 20 cm. El espesor de la capa seca era de 300 μm en cada caso.

10 Los cuatro paneles se unieron a la quilla de balañe de un petrolero de gran tonelaje y un panel se quitó al cabo de 9 meses, otro al cabo de 13 meses, el tercero al cabo de 18 meses y el último a los 22 meses.

15 La rugosidad ó aspereza inicial de los paneles era del orden de 75 a 90 μm ; después del experimento eran todos tan lisos que la galga de superficie de la B.S.R.A. no podía medir aspereza ó rugosidad. La pintura se había eliminado de los paneles en la proporción de aproximadamente 12 μm por mes y todos ellos estaban exentos de ensuciamiento. Unos paneles pintados de un modo similar con antivegetativos clásicos y montados con los paneles de la prueba se ensuciaron con hierbas marinas verdes y pardas a partir de los 13 meses y un panel con una capa que no tenía propiedades antivegetativas se ensució en un período de 9 meses.

20 (vi) La pintura probada sobre el petrolero se aplicó también en dos capas de 100 μm a los costados de un buque cisterna y se examinó al cabo de 6 meses. El fondo plano y dos metros por encima de la línea antivegetativa se ensuciaron completamente con lapas y gusanos de canutillo, ex-



cepto en el área de la capa experimental que aparecía completamente exenta de ensuciamiento.

Ejemplo 2

5 Los retardadores de la lista B se incorporaron individualmente como sustitución del diclorodifeniltricloroetano en pinturas elaboradas por el procedimiento y la formulación de la pintura 3 del ejemplo 1 (b) (ii). Las pinturas se sometieron a la prueba del rotor según se ha descrito en el

10 ejemplo 1, y las proporciones de pérdida mostraron una diferencia muy poco notable debido a cambios en la naturaleza del retardador. La figura 5 resume estos hallazgos. Todas las pinturas mostraron una proporción de pérdida comprendida en el área contenida por las líneas de rayas 1 y 2; la proporción de pérdida 3 de la pintura que no contenía retardador y el comportamiento 4 de una pintura basada en el copolímero A y sin retardador, se incluyen a título comparativo.

15 El trazo 5 es la proporción de pérdida de la pintura 3 ya registrada en la figura 4.

20

Ejemplo 3

Tabla 3

	F	G	H	J	K	L	M	N
25 Tributilestafio metacrilato	60	30			30	30	60	30
Trisopropilestafio metacrilato		30		30		30		
Triamilestafio acrilato			60	30	20			30
Trifenilestafio acrilato					10			
Metilmetacrilato	40	20	10			20	20	
30 Metilacrilato			30		10			



	F	G	H	J	K	L	M	N
Etilmetacrilato		20			20		20	
Hexilacrilato				10				
Estireno				30		10		
5 4-vinilpiridina					10	10		
Acrilnitrilo								40

Ocho copolímeros que tenían las composiciones descritas en la tabla 3 y pinturas que las incorporan se prepararon según el procedimiento descrito en el ejemplo 1. No hubo una notable diferencia en las propiedades de la pintura, sino ligeras variaciones en las cualidades de las capas secas que resultaron evidentes. En general, las películas que tenían una notable proporción de metilmetacrilato, estireno ó vinilpiridina eran materiales con características de caucho mas firmes que aquellas donde el comonomero era un éster de acrilato ó acrilonitrilo. En las pruebas del rotor de los paneles pintados las pinturas mostraron todas el mismo comportamiento en combinación con proporciones en aumento de di-
 10 clorodifeniltricloroetano, ó sea, una reducción en la proporción de alisamiento de la capa en agua de mar de movimiento relativo, siguiendo con bastante exactitud los resultados in-
 15 dicados en la figura 4.

N O T A

25 Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También debe hacerse constar
 30 que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, pre-

129



sentada en Inglaterra, con fecha 3 de Abril de 1.974, bajo el número 14723/74, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE PINTURAS DE CAPA FINAL PARA CASCOS DE BARCOS; caracterizándose por lo siguiente:

1.^a.- Procedimiento de obtención de pinturas de capa final para cascos de barcos, caracterizado porque comprende mezclar un copolímero peliculígero consistente en unidades de por lo menos una sal de triorgano-estaño de un ácido carboxílico con insaturación olefínica y unidades de por lo menos un comonomero con insaturación olefínica, conteniendo dicho copolímero mas del 50 %, pero no mas del 80 % en peso, de dichas unidades de las sales de triorgano-estaño; con un pigmento metalífero prácticamente insoluble en agua capaz de reaccionar con el agua de mar para formar un compuesto metálico hidrosoluble; y adicionalmente con un retardador orgánico hidrófobo para retardar la velocidad de intercambio iónico entre el agua del mar y el copolímero, cuyo retardador:

(i) tiene una solubilidad en agua de mar, a 25° C., de no mas de 5 p.p.m. en peso y es miscible con el copolímero; (ii) tiene una presión de vapor imperceptible a 25° C.; y (iii) está presente hasta el grado de por lo menos un 5 % en peso basado en el peso del contenido en ión triorgano-estaño del copolímero.

2.^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la sal de triorgano-estaño tiene la fór-

129

mula general $R_3SnOOC R' = OH_2$ donde R es el mismo radical alquilo ó arilo y R' es H ó metilo.

5 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la sal de triorgano-estaño es metacrilato de tributilestaño.

4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el citado comonomero consiste en un éster de ácido acrílico ó metacrílico ó lo comprende.

10 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el comonomero consiste en metacrilato de metilo.

15 6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la sal de triorgano-estaño forma del 55 al 65 % del copolímero.

7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el pigmento está presente en una cantidad de por lo menos 2,5 partes en peso por parte en peso del copolímero.

20 8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el retardador es un compuesto elegido de la lista B anterior.

25 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el retardador es diclorodifeniltricloroetano.

10ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el pigmento metalífero es óxido de zinc.

129



11ª.- Procedimiento de obtención de pinturas de capa final para cascos de barcos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

5

Esta Memoria consta de 23 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid - 3 NOV. 1975

THE INTERNATIONAL PAINT
COMPANY LIMITED.

A. GONZÁLEZ ACEVEDO Y ROJAS
Ingenieros de la Gruta de San Andrés

129

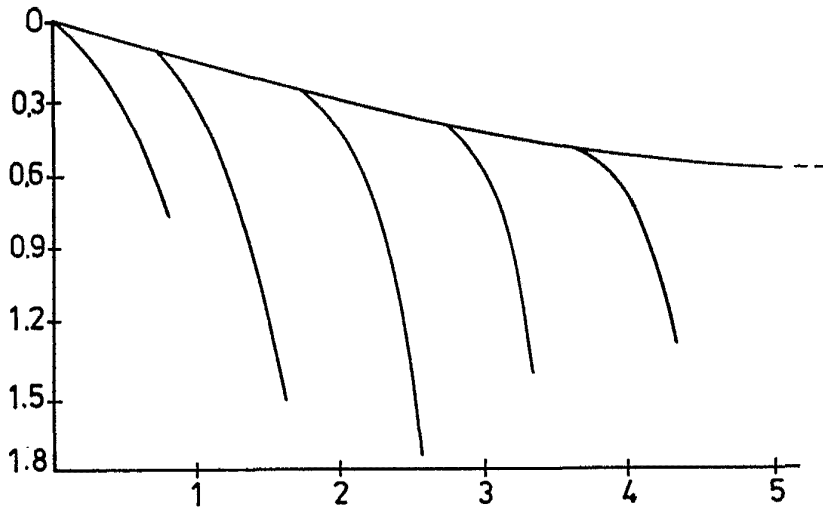


FIG.1.

ESPANA

3 NOV 1975

J. GOMEZ RUBIO Y MUÑOZ
P.º Firmador: L. Gasia Ferrández

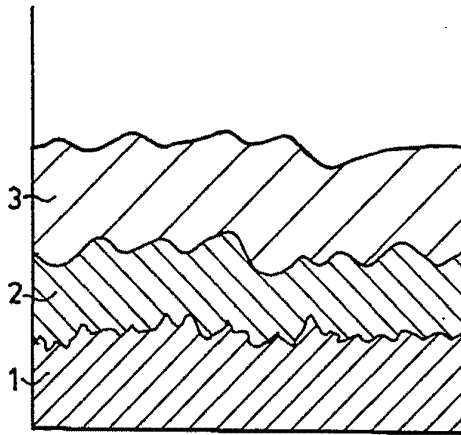


FIG. 2A.

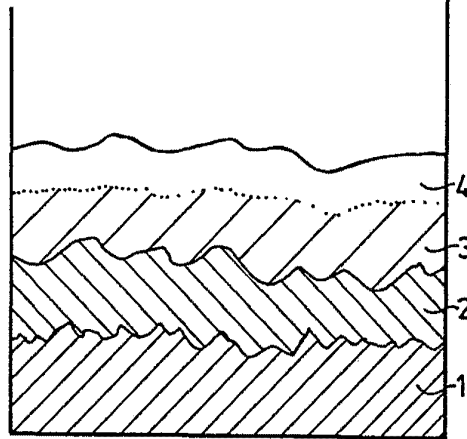


FIG. 2B.

ESCALA
VARIABLE

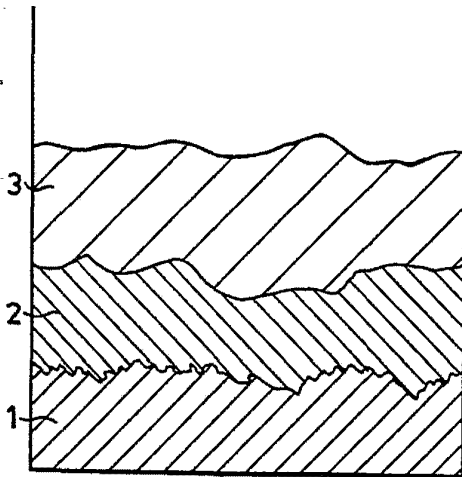


FIG. 2C.

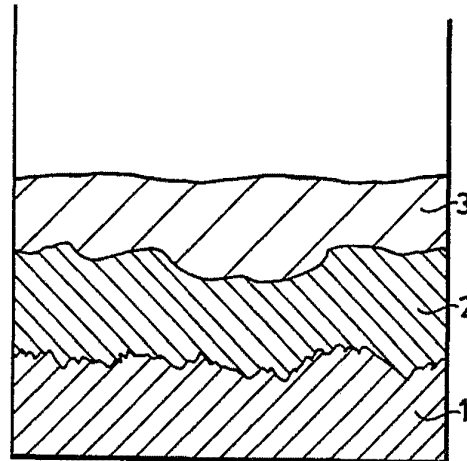


FIG. 2D.

NOV. 1975

MARCA
A. FERRAZ AGUDO Y NOBLE
Por el Firmador L. Goeta Fernández

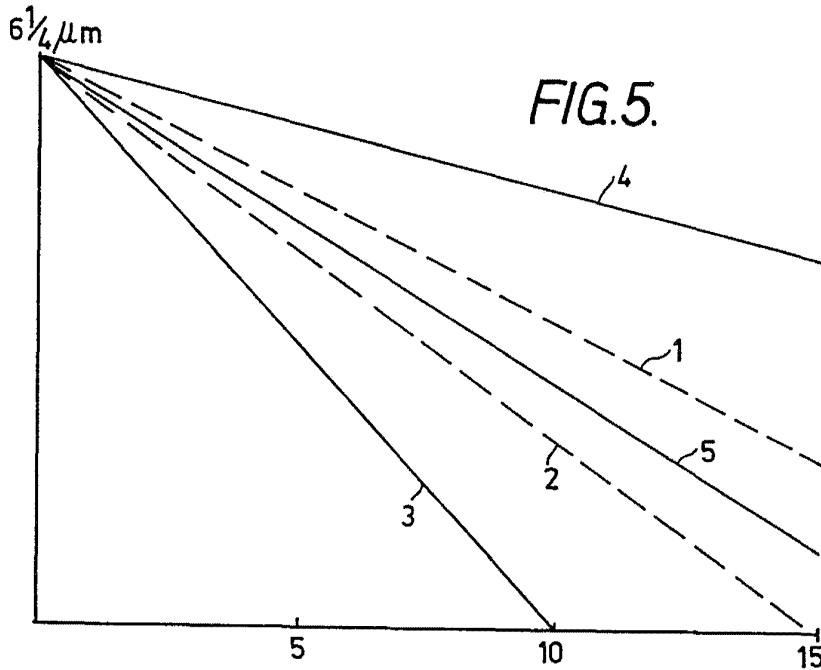
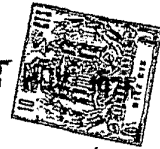
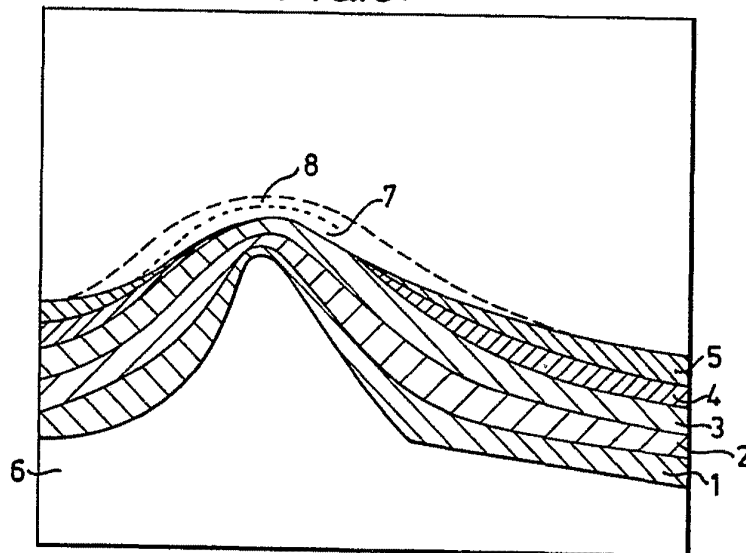


FIG. 5.

ESCALA
VARIABLE

FIG. 6.



Madrid - 9 NOV. 1975

[Handwritten signature]
by the Director of the Spanish Patent Office

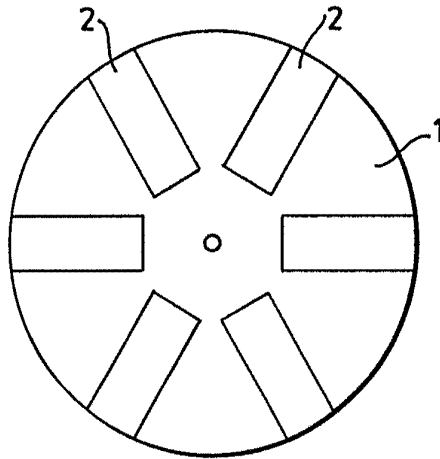


FIG. 7A.

ESCALA
VARIABLE

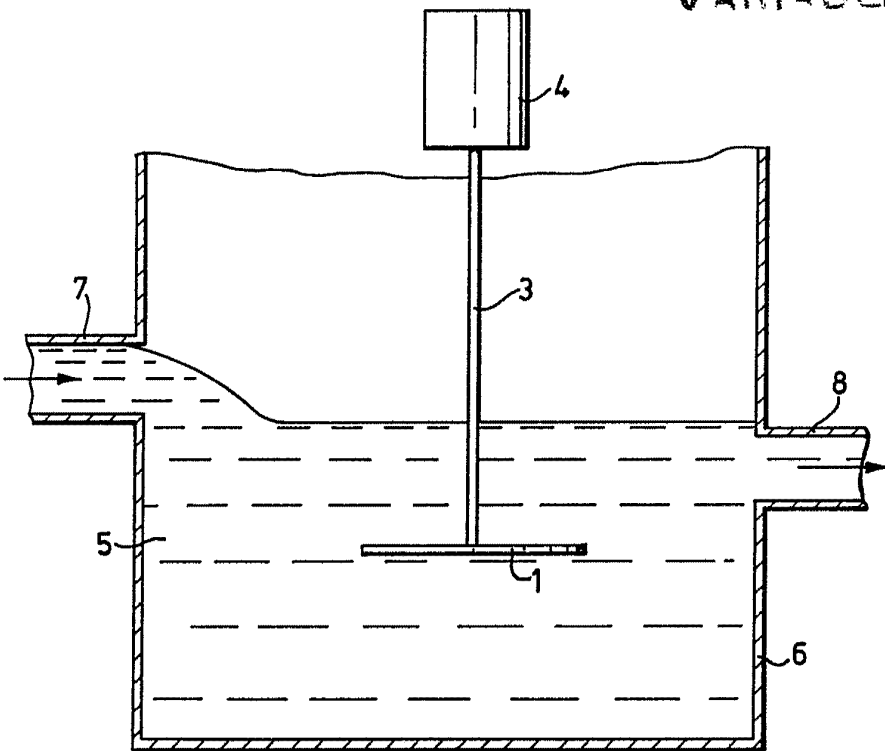


FIG. 7B.

- 3 NOV. 1975
Madrid

[Handwritten signature]