

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedida al inventor de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta

20 OCT. 1978

PATENTE DE INVENCION

(19) ES	(11) NUMERO 462345	(10) A I
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 8 Septiembre 1977.	

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 37377/76	(32) FECHA 9 de Septiembre 1976	(33) PAIS Inglaterra
--	------------------------------------	-------------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL B63B	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION "Método para proteger superficies submarinas contra las incrustaciones vegetativas".

(71) SOLICITANTE (S) THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED.
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Britannic House, Moor Lane, LONDRES EC2Y 9BU (Inglaterra).

(72) INVENTOR (ES) RONALD ALFRED CRUMP.
--

(73) TITULAR (ES) THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED.

(74) REPRESENTANTE Don Carlos BONET SOLER.

Este invento se refiere a un método para proteger superficies submarinas contra las incrustaciones vegetativas en ellas empleando materiales con composiciones biocidas. Se han propuesto ya antes de ahora métodos para proteger superficies destinadas a usos submarinos en los cuales para conseguir tal fin se realiza una capa protectora con cera, para reducir asperezas, la corrosión y las incrustaciones. Así la patente N° 1336103 del Reino Unido expone el uso de una capa protectora de cera como una protección temporal para cascos de buques y la patente N° 1441611 extiende este concepto a una protección más permanente que tiene una vida de por lo menos un año. Nuestra patente número 1479701 del Reino Unido está relacionada con la aplicación de una capa protectora de cera en la forma de una emulsión acuosa o dispersión y nuestra patente N° 1479702 expone que las capas protectoras de cera pueden contener un biocida. En la elección del biocida más conveniente deben de tomarse en cuenta un número de factores.

En primer lugar el biocida o sus componentes efectivos debe desprenderse de manera controlada y constante de modo que la capa protectora tenga una larga vida efectiva con miras antincrustantes.

Se acepta generalmente que las pinturas antincrustantes tienen lugar de mejora en este respecto. Por ejemplo E.J. Dyckman ha comentado en un artículo del Naval Engineers Journal, Diciembre 1973, páginas 33 a 37 que "pinturas antincrustantes conteniendo formulaciones de por ejemplo óxido de estaño de tributilo todavía disuelven estos agentes en una proporción en exceso de la concentración letal necesaria para prevenir la incrustación", y en el Australian OCCA Proceedings and News, Julio 1973, página 17, A-T. Phillip dice "Se piensa que el óxido de estaño de tributilo-

Lo obra como un disolvente y difunde rápidamente por la superficie de la película de modo que, después de un período inicial de efectividad, su actividad disminuye con el tiempo".

5 Una solución al problema ha sido disponer una denominada "capa protectora de autopulido" sobre de la superficie de una pintura convencional antincrustante. La capa protectora de autopulido contiene un poliéster de un ácido acrílico y un compuesto organoestaño por ejemplo el compuesto estaño
10 trialkilo. El ester gradualmente hidrolizado libera óxido organoestaño en el agua y la capa protectora es invariablemente desgastada durante el proceso.

Estas capas protectoras de autopulido aún cuando efectivas, son sin embargo relativamente costosas.

15 En segundo lugar, el biocida debe ser plenamente compatible con los otros componentes de la capa protectora. En el contexto de capas protectoras de cera esto supone que el biocida de las mismas deberá ser compatible con la cera así como con cualquier residuo en ella abandonado cuando
20 el componente activo del biocida se desprende. Si la capa protectora de cera es aplicada como una emulsión acuosa se entiende también que el biocida no debe afectar adversamente la formación o la estabilidad de la emulsión.

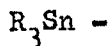
En tercer lugar, el biocida debe ser lo más barato posible
25 a la vez que de aceptable calidad.

La presente invención se refiere a un método para proteger superficies submarinas contra el desarrollo vegetativo en ellas empleando una capa de material antincrustante protector que contiene esteres organoestaño que se basan en ácidos
30 relativamente baratos y que es compatible con las capas protectoras de cera.

Consiste el método de que se trata en aplicar sobre la su-

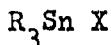
perficie submarina a proteger una capa formada por una película de cera en la cual está contenido un ester organoestaño de una cera oxidada o un ácido graso alifático.

El radical organoestaño del ester puede ser de fórmula general



Donde R es un grupo hidrocarbilo. R preferiblemente tiene de 1 a 10 átomos de carbono y puede ser alkilo por ejemplo propilo o butilo, cicloalkilo o arilo, por ejemplo fenilo.

Como se describe con más detalle luego, el ester puede estar formado por reacción de la cera oxidada o ácido graso alifático con compuesto organoestaño de fórmula general



Donde R es como se ha indicado arriba y X es un anión.

El término "cera oxidada" abarca cualquiera cera, sea sintética o natural, que contenga ácido carboxílico o grupos anhídrido capaz de ser esterificada con un compuesto organoestaño y, o que contenga grupos ester capaces de cambiar el éster con un compuesto organoestaño.

Una materia prima para la producción de cera oxidada es la cera mineral obtenida de fracciones del petróleo que hierven por encima los 300°C por técnicas de desparafinado por disolución bien conocidas. Las ceras consisten principalmente de hidrocarburos parafínicos y pueden ser parafinas normales (las denominadas ceras cristalinas derivadas de fracciones del petróleo destilado) o isoparafinas (las denominadas ceras microcristalinas derivadas del lubricante de petróleo residual o fracciones del petróleo residual). Las ceras normalmente tienen puntos de fusión de desde 45 a 120°C y pesos moleculares de a lo menos 300.

Los grupos ácido carboxílico pueden ser introducidos en las ceras parafínicas por oxidación con un gas que contenga oxígeno, usualmente aire, a temperaturas moderadamente ele-

vadas de sobre 100-200°C y usualmente en presencia de un catalizador. El gas debe ser soplado a través de la cera fundida como pequeñas burbujas (por ejemplo usando un disco sinterizado como entrada de gas). La presión normalmente es la atmosférica, aunque presiones elevadas pueden usarse. Una variedad de catalizadores de oxidación puede ser usada, los más generalmente usados siendo los compuestos de manganeso, cobalto, cobre, hierro o plata. Los compuestos de metal deben ser óxidos o sales, particularmente sales de ácidos orgánicos tales como ácidos grasos, y el catalizador debe ser disuelto o suspendido en la cera fundida.

Otras ceras que pueden ser susceptibles a la oxidación son las ceras producidas por la síntesis Fischer-Tropsch de monóxido de carbono e hidrógeno y ceras poliolefinas, por ejemplo ceras de polietileno o polipropileno, que pueden tener pesos moleculares del orden de 5.000 a 15.000.

Naturalmente incidentalmente ceras vegetales y animales pueden también ser apropiadas como materias primas para la producción de esteres organoestaño. Algunas pueden contener ya oxígeno y ser susceptibles a esterificación y, o, a cambiar el grupo ester. Por ejemplo la cera carnauba, una cera originaria de las palmas brasileñas, que contiene aproximadamente 85% de esteres. La cera Candelilla puede también ser apropiada.

Una alternativa al uso de esteres de cera oxidada es, como antes se ha indicado, el uso de esteres de ácidos grasos alifáticos. Los ácidos grasos pueden tener de 12 a 30 átomos de carbono y pueden ser saturados o insaturados. Ejemplos de ácidos apropiados comprenden el esteárico, oleico, palmítico, laurico y ácidos linoleicos. Mezclas, obtenibles en el comercio, de ácidos grasos pueden también usarse, por ejemplo, el material vendido como Alox 600 por la

Alox Corporation.

La reacción del compuesto organoestaño y la cera oxidada o ácido graso para dar el ester puede efectuarse simplemente por calentamiento de los reactivos bajo reflujo en un apropiado disolvente por ejemplo benceno. El agua producida por la reacción puede ser separada por la parte superior por ejemplo como una mezcla azeotrópica con benceno y medido por monitor el curso de la reacción. Cantidades estequiométricas de los reactivos pueden ser usadas y la reacción llevada a una completa actividad.

Es fácilmente observar que los esteres usados en la película de cera que según el método del presente invento viene aplicada sobre la superficie a proteger tienen las características antes mencionadas requeridas para un biocida que ha de usarse en capas protectoras de cera. Siendo ésteres, ellos dan un desprendimiento controlado del componente estaño de trihidrocarbilo activo por hidrolisis. También los esteres mismos son compatibles con las ceras y los residuos que quedan después de la hidrolisis son igualmente compatibles. Finalmente los esteres pueden darse de componentes relativamente baratos y obtenibles fácilmente.

Las ceras oxidadas pueden tener valores de acidez de desde 5 a 200 mg KOH/g y una cera con un valor de acidez de 50 puede ser esterificada para incorporar 0.26 g de estaño de trialkilo por gramo de ester cuando el compuesto estaño es óxido de estaño de tributilo. El cambio de los grupos ester si la cera oxidada contiene tales grupos puede aumentar el contenido de estaño de trihidrocarbilo a mayor nivel. Los ácidos alifáticos pueden ser esterificados para dar substancialmente cantidades molares de estaño de trialkilo en el ester.

Las capas aplicadas sobre la superficie submarina de acuer-

do con el método del invento son, como antes se ha indicado, en forma de película y en el caso de ésteres de cera oxidada es posible que todo el material de ésta consista en el éster. No obstante, a los niveles de contenido estaño de trihidrocarbilo de los esterres que son posibles, es preferible mezclar los esterres con otros tipos de cera, y tal mezcla con cera debe claramente ser necesario con los esterres de ácido graso.

Los materiales de cera pueden contener de 2 a 20% por peso de grupos organoestaño por ejemplo estaño de trihidrocarbilo, por peso de la capa protectora terminada y tales niveles pueden obtenerse por la incorporación de desde 5 a 100% en peso, preferiblemente desde 10 a 50% en peso, de ester en la capa protectora terminada.

La cera usada en las capas aplicadas sobre la superficie submarina de acuerdo con el método de la invención puede tener un punto de fusión de desde 45 a 120°C y una penetración de desde 1 a 600 $\frac{\text{mm}}{10}$ medida por ASTM D1321. Por conveniencia, la cera es preferiblemente predominantemente cera mineral derivada de una fracción de petróleo que hierve sobre los 300°C, por ejemplo cera n-parafina (cristalina) o isoparafina (microcristalina), pero pueden estar presentes pequeñas cantidades de otras ceras para ayudar a obtener las cualidades requeridas de firmeza, lustre, y plasticidad, por ejemplo cera oxidada clorada o no-esterificada, cera Montan, ozocerita, ceresina, cera Carnauba, cera poliolefina o cera Fischer-Tropsch.

El espesor de la capa protectora terminada puede ser de 5 a 500 micrometros, activándose el control por la proporción de aplicación y la viscosidad del material aplicado.

La invención es ilustrada con los ejemplos siguientes en los que se dan tipos de materiales antin crustantes que de

acuerdo con el método se aplican para proteger la superficie submarina, así como la forma de aplicación y el resultado obtenido.

EJEMPLO 1

- 5 Se prepararon estearatos de estaño de tributilo por reflujo.
59.5 g (0.1 mol) óxido de estaño de tributilo
56.8 g (0.2 mol) ácido estearico
200 ml benceno

10 La reacción fué continuada hasta que 1.8 ml de agua se recogieron en la parte superior indicando la completa reacción.

EJEMPLO 2

- 15 Se produjo estearato de estaño de trifenilo usando el método del Ejemplo 1, siendo los reactivos 0.1 mol de hidróxido de estaño de trifenilo y 0.1 mol de ácido estearico en 200 ml de benceno.

EJEMPLO 3

- 20 Ester de estaño de tributilo de una cera oxidada se preparó usando
35 g de cera de parafina oxidada
20 g de óxido de estaño de tributilo
100 ml de benceno

25 La mezcla fué refluida durante 3 horas y la reacción fué completa según la medición hecha por la cantidad de agua recogida en la parte superior.

La cera oxidada fué preparada como sigue:

- 30 Usando naftanato de manganeso (1% en cera) como catalizador, se burbujeo oxígeno a través de cera de parafina (de 60/62°C de punto de fusión) a 130°C durante 3 horas. La cera oxidada tenía un valor de acidez de 106 mg KOH/g.

EJEMPLO 4

Los esteres de los Ejemplos 1 y 2 fueron incorporados en

una emulsión de cera catiónica que tenía las siguientes composiciones.

	Cera de parafina (60/62°C punto de fusión)	120 g	120 g
	Laurilamina	5 g	5 g
5	HCl concentrado	3 g	3 g
	Alcohol cetílico	5 g	7,5 g
	Diocetileftalato	2 g	2 g
	Espiritu blanco	5 g	5 g
	Agua	140 g	147,5 g
10	Compuesto de estaño	20 g	10 g
		(Estearato de estaño de tributilo)	(Estearato de estaño de trifenilo)

Las emulsiones fueron rociadas en planchas de acero suave de 2 pulgadas por 7 pulgadas cubiertas con una primera pintura anticorrosiva. Las capas protectoras de cera contenían 12.5% en peso de estearato de estaño de tributilo por peso de capa protectora terminada (de la cual 6.8 % de peso era estaño de tributilo) y 7 % en peso de estearato de estaño de trifenilo (del cual 4.1% en peso era estaño de trifenilo). Las planchas fueron sumergidas en el agua del mar en dos lugares. La plancha con estearato de estaño de tributilo fué sumergida en una plataforma de gas a 45 millas fuera del Mar del Norte austral. Una importante resistencia a la vegetación marina fué observada después de 3 meses de exposición. Planchas control que no habían sido tratadas con agente antincrustante se cubrieron con vegetación hídrica después del mismo tiempo.

La plancha con estearato de estaño de trifenilo fué sumergida en el puerto de Singapur durante 6 semanas. Una completa ausencia de incrustación marina se observó. Planchas

control que tenían capas protectoras de cera sin agentes antincrustantes fueron completamente cubiertas de vegetación de lapa después del mismo tiempo.

EJEMPLO 5

- 5 El ester de cera estaño de tributilo del Ejemplo 3 fué incorporado en una emulsión de cera catiónica que tenía la siguiente composición.

	Cera de parafina (60/62°C punto de fusión)	100 g
	Alcohol cetílico	7.5 g
10	Diocetileftalato	2 g
	Laurilamina	5 g
	HCl concentrado	3 g
	Espiritu blanco	5 g
	Ester de cera estaño de tributilo	10 g
15	Agua	167.5 g

Se obtuvo una emulsión calentando los componentes de arriba a 85°C y agitando vigorosamente con un mezclador Silver-son. La emulsión fué enfriada por debajo los 30°C con agitación y almacenada en una botella de cristal tapada a

- 20 rosca.

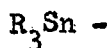
Esta emulsión fué rociada en una plancha de acero suave de 2 pulgadas por 7 pulgadas cubierta con una primera pintura anticorrosiva. La capa protectora de cera conteniendo 7.5% en peso de ester de cera estaño de tributilo por pe-

- 25 so de capa protectora terminada (del cual 2.7% en peso era estaño de tributilo). La plancha fué sumergida en el puerto de Singapur durante 6 semanas. Después de 6 semanas de sumergida la plancha estaba completamente libre de incrustaciones marinas. Una plancha control teniendo una capa protectora de cera formada de la misma emulsión de cera
30 pero que no contenía compuesto estaño alguno estaba cargada de incrustación de lapa después del mismo tiempo.

REIVINDICACIONES

1.- Método para proteger superficies submarinas contra las incrustaciones vegetativas caracterizado por el hecho que consiste en aplicar sobre la superficie submarina a proteger
5 una capa de protección antincrustante formada por una película de cera en la cual está contenido un ester organoestaño de una cera oxidada o un ácido graso alifático.

2.- Método tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho que el radical organoestaño del ester tiene la
10 fórmula



Donde R es un grupo hidrocarbilo que tiene 1 a 10 átomos de carbono.

3.- Método tal como el especificado en 2, caracterizado
15 por el hecho que R es alkilo, cicloalquilo o arilo.

4.- Método tal como el especificado en 1, 2 o 3, caracterizado por el hecho que la cera oxidada se obtiene por oxidación de cera obtenida de una fracción del petróleo que hierve por encima de 300°C.

20 5.- Método tal como el especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho que la cera oxidada tiene un valor ácido de desde 5 a 200 mg KOH/g.

6.- Método tal como el especificado en 1, 2 o 3, caracteri-
25 zado por el hecho que el ácido graso alifático tiene de 12 a 30 átomos de carbono.

7.- Método tal como el especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho que en la composición de la película que se aplica hay un conteni-
30 do de 2 al 20 por ciento en peso de grupos organoestaño por peso de la capa protectora terminada.

8.- Método tal como el especificado en cualquiera de las

reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por el hecho que en la composición de la película que se aplica hay un contenido de 5 al 100 por ciento en peso de ester por peso de capa protectora terminada.

5 9.- Método tal como el especificado en 8, caracterizado por el hecho que en la composición de la película que se aplica hay un contenido de 10 al 50 por ciento en peso de ester por peso de capa protectora terminada.

10 10.- Método tal como el especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por el hecho que el componente cera de la película que se aplica, aparte del ester de cera oxidada tiene un punto de fusión de 45 a 120°C.

15 11.- Método tal como el especificado en 10, caracterizado por el hecho que la cera es una cera mineral derivada de una fracción del petróleo que hierve por encima los 300°C.

12.- Método tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho que la película con la capa protectora forma un revestimiento que tiene un espesor de desde 50 a 500 micrómetros.

20 13.- Método tal como el especificado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho que la capa de protección se aplica como emulsión acuosa.

14.- "Método para proteger superficies submarinas contra las incrustaciones vegetativas"

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

Barcelona, 8 de Septiembre de 1977.

