



ESPAÑA

10 MAYO 1978  
CONCEDIDA

ES (11) (21) (22)

NUMERO	4.63.315
FECHA DE PRESENTACION	

A1 (10)

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
43172/76	18 de octubre de 1976	INGLATERRA

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	e 09 b	

(64) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UNA PINTURA ANTISUCIEDAD PARA CASCO DE BARCO.

(71) SOLICITANTE (S)

THE INTERNATIONAL PAINT COMPANY LIMITED.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Henrietta House, Henrietta Place, Londres W1A 1AD, Inglaterra.

(72) INVENTOR (ES)

GEORGE HAILS, JOHN DAVID SYMONDS.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO.

Esta invención se relaciona con un procedimiento de obtención de una pintura antisuciedad para su aplicación a cascos de barcos.

5 El crecimiento de organismos marinos sobre las partes submarinas de los cascos de barco aumenta la resistencia friccional del casco a su paso a través del agua, conduciendo a un mayor consumo de combustible y/o una reducción de la velocidad del barco. El crecimiento marino se acumula tan rápidamente que el remedio de limpiar y volver a pintar el casco, en dique seco, resulta demasiado costoso. La alternativa que ha sido practicada con una mayor eficacia en el transcurso de los años, consiste en limitar el crecimiento de suciedad por la aplicación al casco de una pintura de capa de cobertura que incorpora agentes antisuciedad. Los agentes antisuciedad son biocidas que se liberan de la superficie de la pintura durante un periodo en concentraciones letales para los organismos marinos de la superficie del casco. La pintura antisuciedad falla solamente cuando la concentración de biocida disponible en la superficie de pinturas cae por debajo de la concentración letal y, en el caso de pinturas modernas, se alcanza una vida útil de hasta dos años.

10

15

20

De este modo, las mejores pinturas antisuciedad son eficaces en retrasar la infectación amplia de cascos durante periodos considerables, pero una pintura de capa de cobertura sobre una superficie marina de barco tiene irregularidades a partir de su método de aplicación y, por otra parte, está sujeta a roturas y deslaminaciones durante el servicio, aumentando la aspereza del casco de modo que disminuye el rendimiento del barco, incluso cuando se evite la suciedad. Un barco nuevo con un casco recientemente pintado tiene normal-

25

30

mente una aspereza comprendida entre 75 y 125 micras, siendo la aspereza la altura media de crestas por encima de los valles de la película, medida por el método empleado por British Ship Research Association. Durante el servicio de un barco, la aspereza puede aumentar a 500-750 micras, debido al inicio de corrosión y defectos en el mantenimiento del casco y proceso de pintado. Cuando la aspereza aumenta desde las 75-125 micras iniciales hasta 750 micras, se requiere una mayor potencia de hasta 40 % para mantener la misma velocidad.

Dicho de otro modo, la velocidad de un barco con un casco inicialmente liso se puede reducir desde 15 a 13,5 nudos para la misma potencia, a medida que el casco adquiere una aspereza de 750 micras. La pérdida de velocidad debido al ensuciamiento y aspereza del casco constituye el objeto de un artículo de Mr. I.E. Telfer titulado "Some aspects of the external maintenance of tankers" dado a conocer en la reunión de Royal Institution of Naval Architects and the Ordem dos Engenheiros en Lisboa, Portugal, Octubre 1.971. Sus resultados se reproducen en forma gráfica en la figura 1 de la patente española nº 436.264.

La patente española nº 436.264 describe y reivindica un procedimiento de obtención de una composición de pintura antisuciedad que funciona para proporcionar una superficie libre de suciedad. Una película de la pintura aplicada como capa de cobertura a un casco de barco tiene la propiedad notable de que al menos preserva su lisura superficial en aguas marinas relativamente en movimiento y en general la mejora, de modo que la película de pintura llega a hacerse más lisa durante el tráfico ordinario del barco, conduciendo a una mejor eficacia durante el servicio. La composición de pintura

antisuciedad está basada en un copolímero formador de película que contiene desde 50 a 80 % en peso de unidades de al menos una sal de triórgano-estaño de un ácido carboxílico olefinicamente insaturado, siendo el resto del copolímero unidades de al menos un comonomero olefinicamente insaturado. Dicho copolímero llega a ser soluble en el agua de mar cuando se agota su contenido en triórgano-estaño por intercambio iónico con el agua de mar. La composición de pintura obtenida según la patente española nº 436.264 emplea como pigmento un pigmento metalífero prácticamente insoluble en agua capaz de reaccionar con el agua de mar para formar un compuesto metálico soluble en agua. Igualmente, incluye como ingrediente una cantidad mínima específica de un retardador orgánico hidrófobo que tiene ciertas propiedades específicas para retardar la velocidad de disolución de la película de pintura en aguas marinas relativamente en movimiento.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una pintura antisuciedad para cascos de barco que comprende:

(a) un copolímero formador de película que contiene desde 50 hasta 80 por ciento en peso de unidades de al menos una sal de triórgano-estaño de un ácido carboxílico olefinicamente insaturado, siendo el resto del copolímero unidades de al menos un comonomero olefinicamente insaturado, y

(b) un componente pigmento sustancialmente insoluble en agua, parte del cual comprende un pigmento metalífero capaz de reaccionar con el agua de mar para formar un compuesto metálico soluble en agua, comprendiendo al menos un 5 % en peso del mismo, un pigmento que no reacciona con el agua de mar ni se disuelve en la misma, siendo suficiente la proporción del

5 pigmento metalífero capaz de reaccionar con el agua de mar para formar un compuesto metálico soluble en agua para que una película áspera de la pintura se convierta en lisa en agua marina relativamente en movimiento. La pintura antisuciedad de acuerdo con la invención exhibe la acción antisuciedad esperada a partir de su capacidad para liberar iones triórgano-estaño en el agua de mar, así como a partir de la propiedad notable de la pintura descrita en la patente española nº 436.264 de que el agua de mar relativamente en movimiento alisa la su

10 perficie pintada.

Los efectos de las pinturas según la invención se describe con referencia a los dibujos adjuntos en los cuales:

15 Las figuras 1 a 4 son secciones transversales esquemáticas a través de películas de pintura antisuciedad sobre el casco de un barco.

La figura 5 es una vista en planta de un disco de ensayo utilizado para ensayar las pinturas según la invención.

La figura 6 es una vista en alzado seccional de un aparato que utiliza el disco de ensayo de la figura 5.

20 En las figuras 1 a 4 de los dibujos adjuntos, se ilustra la diferencia en rendimiento de la pintura antisuciedad según la invención y una pintura antisuciedad convencional. Las cuatro figuras son vistas en sección transversal esquemática a través de parte del casco del barco, mostrando

25 la chapa de acero del casco 11, la pintura anticorrosiva 12 y la pintura antisuciedad 13 ó 23. La figura 1 representa un casco recientemente pintado que utiliza una pintura antisuciedad convencional 13 y la figura 2 muestra el casco con la misma pintura cerca del final de su vida útil, es decir unos

30 18 meses más tarde. Como se observa en la figura 2, se ha

lixiviado un agente antisuciedad dispersado en la matriz formadora de película del revestimiento por el agua de mar a una profundidad mostrada por la línea de trazos 14 entre las regiones 16 y 15. La región más exterior 15 descansa sobre la región antisuciedad potencialmente útil 16, inhibiendo la lixiviación del agente antisuciedad en concentraciones letales desde aquella región a la superficie exterior de la región 15, de modo que sobreviene el ensuciamiento.

La figura 3 representa un casco recientemente pintado con una capa de cobertura de pintura antisuciedad 23 según esta invención sobre una pintura anticorrosiva subyacente 12. Durante un período, la pintura de capa de cobertura es aplanada por el agua de mar, llegando a ser más fina y más lisa como se muestra en la figura 4, pero la capacidad antisuciedad permanece sin alterar y no se desarrolla ninguna superficie inactiva que impida la liberación del agente antisuciedad.

El comportamiento de alisado de las pinturas en agua de mar relativamente en movimiento se puede ensayar en el aparato mostrado esquemáticamente en las figuras 5 y 6. El disco de acero dulce 31 mostrado en la figura 5, que tiene un diámetro de 23 cm, se reviste globalmente con una pintura anticorrosiva convencional y se vuelve a revestir en tiras radiales, tales como 32, con las pinturas bajo ensayo. Las tiras se aplican mediante un aplicador normalizado adaptado para depositar una película de 20 micras de espesor (espesor húmedo).

El disco 31 está montado sobre un eje 33 accionado por un motor eléctrico 34 y sumergido en agua de mar 35 contenida en un recipiente 36 que tiene una entrada 37 y un rebose 38. La velocidad periférica del disco 31 es de 33 nudos.

Durante este ensayo, las películas de pintura de las tiras 32 se aplanan, eventualmente en el grado en que queda al descubierto el sustrato subyacente (pintura anticorrosiva). Existe siempre cierta variación en el espesor de la película de pintura dentro de cada tira, de modo que la tira de pintura no desaparezca espontáneamente; revelándose una mayor proporción del sustrato en el transcurso del tiempo. Cuando el sustrato queda al descubierto en un 50 % del area de la tira, se puede decir muy aproximadamente que la película de pintura de la tira 32 ha perdido, por aplanado, el espesor seco medio original de la película de pintura de la tira. El tiempo en días para conseguir ésto ("D<sup>50</sup>") es una medida de la velocidad de aplanado de la pintura en agua de mar relativamente en movimiento.

La superficie de la película de pintura en cada tira 42 debe examinarse durante el ensayo para observar si es lisa y firme. Las películas de pintura según la invención que retienen al menos su lisura inicial debe distinguirse de las películas de pintura que se separan en al menos una porción de la tira 42 mediante escamado o erosión localizada causando la presencia de aspereza o por separación del disco 31.

El ensayo anterior se puede emplear para ofrecer una velocidad absoluta de aplanado de la película de pintura, pero este resultado puede venir afectado por la temperatura, composición y velocidad de flujo del agua de mar. El ensayo se emplea preferiblemente con fines comparativos en donde una de las tiras 32 consiste en una pintura antisuciedad conocida por tener la velocidad deseada de disolución en agua de mar relativamente en movimiento. La pintura descrita a continuación en el ejemplo 1 de esta solicitud, ha resultado mostrar

buenas propiedades antisuciedad y de auto-alisado y una velocidad de disolución en agua de mar relativamente en movimiento adecuada para la mayor parte de los barcos de servicio comercial. Esta pintura se puede emplear como comparación para las pinturas a ensayar; en general, las pinturas deben tener un valor  $D^{50}$  de 0,2 a 5 veces el de la pintura del ejemplo 1. La pintura descrita en el ejemplo 1 de la patente española nº 436.264, que utiliza el copolímero C y 30 % en peso de dicloro difenil tricloroetano basado en el contenido en órgano-estaño del copolímero, es otra pintura de éxito comercial que puede ser empleada como tira de referencia en los ensayos.

Para hacer que las comparaciones sean más exactas, el espesor seco de la pintura antisuciedad de cada tira 32 se puede medir antes del ensayo y calcularse en consecuencia la velocidad de aplanado. Alternativamente, si se emplea una aplicación convencional, el espesor de película seca se puede calcular a partir del espesor de película húmeda y del porcentaje en sólidos en volumen V en cada caso. Se puede calcular un "factor de rotor" para la pintura x bajo ensayo en comparación con la pintura de referencia, según:

$$\text{Factor rotor} = \frac{D_y^{50} \times V_x}{D_x^{50} \times V_y}$$

El aparato de las figuras 5 y 6 se puede emplear también para ensayar si una pintura llega a ser más lisa o no en un agua de mar relativamente en movimiento, de acuerdo con esta invención. En este caso, la pintura bajo ensayo se aplica al disco 31 totalmente sobre una de las caras, en lugar de hacerlo en tiras, a un espesor de película seca de 100 micras aproximadamente. Se dispone para que tenga una aspereza super

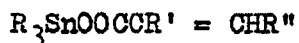
ficial de 50 micras aproximadamente, medido por el calibre de pared de British Ship Research Association. La película de pintura puede asperizarse combinándola mientras está parcialmente seca o la película de pintura se puede aplicar a brocha de forma grosera para dejar marcas de brocha que tienen una aspereza de 50 micras aproximadamente. El disco 31 se hace girar entonces como se muestra en la figura 6 a una velocidad periférica de 33 nudos durante un mes en agua de mar. Después de un mes, la película de pintura debe mostrar una disminución de la aspereza, que se puede medir por el calibre de pared de British Ship Research Association (es decir, la aspereza debe ser mediblemente inferior a la aspereza de la película antes de la rotación en agua de mar.

Tras el contacto con el agua de mar, el copolímero de las pinturas según la invención genera un residuo soluble en agua que esencialmente es una sal copolímero formada como resultado del agotamiento del contenido en órganoestaño del copolímero causado por intercambio de iones estaño por iones metálicos presentes en el agua de mar. Se ha encontrado que el copolímero debe contener más de 50 % en peso de unidades de sal de órganoestaño al objeto de generar el residuo soluble en agua en una proporción suficiente. Si el contenido en órganoestaño del copolímero es inferior al 50 % aproximadamente, el ión órganoestaño puede intercambiarse todavía con un ión metálico del agua del mar, pero el polímero residual se separa del casco del buque en un modo que no deja una superficie lisa o permanece sobre el casco. En este último caso, la pintura se comporta similarmente a las pinturas antisuciedad conocidas descritas con referencia a las figuras 1 y 2.

Cuanto mayor sea el contenido en sal de órganoesta-

ño del copolímero que exceda del 50 % en peso, mayor será la velocidad de intercambio iónico con agua de mar y más rápidamente se convertirá el copolímero en soluble, en agua para ser barrido de la superficie de pintura por el agua de mar que fluye sobre la superficie.

La sal de triórganoestaño del ácido carboxílico olefinicamente insaturado incorporada en el copolímero, tiene adecuadamente la fórmula general:



en donde los tres grupos R son iguales o diferentes y representan radicales alquilo con hasta 8 átomos de carbono o arilo o aralquilo, R' es hidrógeno o metilo y R'' es hidrógeno o  $-COOSn R_3$ , en donde R se define como anteriormente. De este modo, el catión de la sal,  $R_3Sn^+$ , se ejemplifica por tributil estaño, tripropil estaño, trietil estaño, tribencil estaño, dietilbutil estaño, tribromofenil estaño, difeniltolil estaño, tritolil estaño, dietilfenil estaño, etildifenil estaño, octildifenil estaño y dietiloctil estaño. Los cationes preferidos son aquellos que tienen tres grupos orgánicos idénticos unidos al átomo de estaño. El anión de la sal,  $-OCCR' = CHR''$  puede ser, por ejemplo, acrilato, metacrilato, maleato o fumarato. Ejemplos de la sal proceden del apareamiento de cualquier anión indicado con cualquier catión también indicado.

El copolímero contiene también unidades de al menos un comonomero etilénicamente insaturado. Sustancias adecuadas como comonomeros son los monómeros acrílicos, por ejemplo metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de amilo, acrilato de hexilo, y los correspondientes ésteres de ácido metacrílico, acrilonitrilo

lo, metacrilonitrilo, acrilamida y metacrilamida, y monómeros vínflicos, por ejemplo acetato de vinilo, butirato de vinilo, cloruro de vinilo, estireno y vinilpiridina.

5 El copolímero comprende preferiblemente sales metacrilato del triórganoestaño y ésteres metacrilato y/o acrilato como comonómeros.

10 Preferiblemente, la sal de triórganoestaño forma de 55 a 70 % en peso del copolímero y pueden emplearse variaciones de la proporción de dicha sal componente en combinación con variaciones de las proporciones de pigmentos capaces de reaccionar con el agua de mar y pigmentos que no reaccionen con el agua de mar, para proporcionar pinturas que tienen una gama de susceptibilidades a la acción de alisado del agua de mar. En la práctica se requieren proporciones elevadas (que alcanzan el 95 % en peso del componente pigmento) y proporciones bajas (que alcanzan el 50 % en peso del componente pigmento) de pigmentos que reaccionan con el agua de mar para proporcionar pinturas que respectivamente son las más y las menos susceptibles a la acción de alisado del agua de mar.

20 El pigmento sustancialmente insoluble en agua que es capaz de reaccionar con el agua de mar para formar un compuesto metálico soluble en agua, viene ejemplificado por óxido de cinc, tiocianato cuproso, acetoarsenito de cobre, óxido cuproso, cromato de cinc, 8-hidroxiquinolitato de cobre, dimetil ditiocarbamato de cinc, dimetil ditiocarbamato de cobre y cristales de borato de cobre, como se describe en la patente USA nº 3.476.577. Los pigmentos reactivos con agua de mar preferidos son óxido de cinc, óxido cuproso y tiocianato cuproso; el óxido cuproso es un pigmento valioso debido a su actividad biocida que aumenta a la del copolímero de triórganoestaño, si

25

30

bien puede causar una gelificación prematura del copolímero. Se ha encontrado que las pinturas según la invención, que contienen óxido cuproso, no pueden almacenarse normalmente durante más de seis meses. Si se requiere un almacenamiento más largo, se utiliza preferiblemente una pintura de dos paquetes en donde la dispersión de óxido cuproso se mantiene separada de la solución de copolímero.

El empleo de un pigmento insoluble en agua según la invención tiene el efecto de controlar el alisado global que ejerce el agua de mar relativamente en movimiento sobre la película de pintura. Las partículas del pigmento metalífero que reaccionan con el agua de mar para formar un compuesto metálico soluble en agua, no sobreviven en la superficie de la pintura. A medida que las partículas de este pigmento se disuelven, la estructura de la película de pintura se abre para permitir el contacto del agua de mar con el copolímero. Sin embargo, aunque la combinación de un copolímero que contiene más de 50 % en peso de sal de órganoestaño y pigmento reactivo con el agua de mar es por sí misma una pintura antisuciedad, la misma tiene una vida de servicio tan corta, debido a su velocidad de disolución en agua de mar relativamente en movimiento, que resulta antieconómica.

El empleo de un pigmento insoluble en agua que no reaccione con el agua de mar es desestimado en la patente española nº 436.264 ya que no proporciona mejora alguna en el alisado de la película de pintura. Sin embargo, se ha encontrado ahora que el empleo de un pigmento inerte en combinación con el pigmento metalífero capaz de reaccionar con el agua de mar, controla la velocidad de disolución de la película de pintura en agua de mar relativamente en movimiento. La solubili-

dad en agua de mar del pigmento inerte deberá ser inferior generalmente a una parte por millón y con preferencia mucho menos.

5 La proporción de componente pigmento a copolímero en la pintura es con preferencia tal que proporcione una concentración en volumen de pigmento de al menos 25 % pero inferior a la concentración en volumen crítica de pigmento, por ejemplo 25-50 %, en la película de pintura seca. La concentración en volumen crítica de pigmento es la máxima concentración en volumen de pigmento a la cual el material formador de película humecta a todas las partículas de pigmento, siendo normalmente de 50-55 % para los copolímeros y pigmentos anteriormente especificados. Dentro de este componente pigmento, las proporciones relativas del pigmento metalífero capaz de reaccionar con el agua de mar y el pigmento inerte que no reacciona o se disuelve en el agua de mar, son tales que la pintura llega a ser más lisa en agua de mar relativamente en movimiento, pero con preferencia no se disuelve tan rápidamente hasta el grado en que sea antieconómica.

20 La proporción máxima de pigmento inerte a pigmento reactivo con agua de mar que puede incluirse varía con muchos factores incluyendo la composición del copolímero que contiene estaño y la naturaleza del pigmento reactivo con agua de mar, pero en general el porcentaje en volumen de pigmento inerte basado en el total de componente pigmento es inferior al porcentaje en peso del componente de sal de triórganoestaño del copolímero. Normalmente, el pigmento inerte comprende de 5 a 25 50 % en peso del componente pigmento total, por ejemplo 10 a 35 % en peso cuando se emplean pigmentos solubles en agua e inertes de densidades específicas similares, por ejemplo óxido 30

de cinc u óxido cuproso como pigmento reactivo con agua de mar y dióxido de titanio u óxido férrico como pigmento inerte.

Más particularmente, los compuestos de óxido de cinc y otros compuestos de cinc tienden a promover una disolución más rápida de la película de pintura en agua de mar relativamente en movimiento que los compuestos de cobre tal como tiocianato cuproso. Cuando el componente de sal de triórganocetaño forma de 55 a 70 % en peso del copolímero y el pigmento reactivo con agua de mar es óxido de cinc, la relación de óxido de cinc a pigmento inerte es con preferencia de 40:60 a 85:15 en volumen. Para estos copolímeros que emplean tiocianato cuproso u óxido cuproso como pigmento reactivo, la relación de tiocianato cuproso u óxido cuproso a pigmento inerte es con preferencia de 60:40 a 90:10 en volumen.

El pigmento insoluble y no reactivo puede ser, por ejemplo, dióxido de titanio u óxido férrico. Algunos pigmentos colorantes tales como negro de humo y verde de ftalocianina son también insolubles y no reactivos con el agua de mar. Estos pigmentos colorantes se emplean generalmente en cantidades inferiores al 4 % en peso del pigmento total. Los mismos se incluyen en el pigmento insoluble y no reactivo cuando se calcula la proporción que forma en el componente total pigmento. Otros materiales insolubles usados frecuentemente en las composiciones de pintura marina son sílice y arcillas tales como bentonita, los cuales se utilizan para controlar las propiedades de flujo y sedimentación de la pintura. Estos materiales usados para conservar las propiedades de flujo y sedimentación no son considerados como pigmentos y no se incluyen cuando se calculan las proporciones de los pigmentos reactivos y no reactivos con el agua de mar.

La pintura según la invención puede contener también un retardador orgánico hidrófobo, no volátil (es decir de presión de vapor negligible a 25°C), con una solubilidad en agua de mar a 25°C no superior a 5 partes por millón en peso y miscible con el copolímero formador de película, tal y como se describe en la patente española nº 436.264, aunque en las pinturas de la presente invención no es necesario el retardador para conseguir un control satisfactorio de la velocidad de disolución de la película de pintura. Si se emplea, dicho retardador orgánico hidrófobo, no volátil, puede estar presente en cantidades de hasta 25 % en peso del copolímero formador de película, frecuentemente 2 % en peso aproximadamente o más del copolímero formador de película. Deben tomarse precauciones para no utilizar una proporción demasiado alta de retardador orgánico con una proporción elevada de un material sólido en polvo que no reaccione con el agua de mar para que no cese o llegue a ser inaceptablemente bajo el alisado de la película de pintura y la liberación de iones organoestaño. Ejemplos de retardadores orgánicos hidrófobos, no volátiles, son fluidos de silicona, difenilo clorado, cera de parafina clorada, naftaleno, difeniléter, diclorodifeniltricloroetano, y polibuteno de bajo peso molecular.

La pintura antisuciedad según la invención puede contener también un agente antisuciedad auxiliar, por ejemplo un biocida orgánico escasamente soluble. Dicho agente antisuciedad auxiliar puede ser deseable en una pintura aplicada a un barco que probablemente ha de permanecer parado durante largos períodos de tiempo en aguas en donde se puede presentar la suciedad.

La pintura se puede aplicar al barco, por ejemplo,

mediante pulverización, como una suspensión del componente pigmento en una solución del copolímero en un disolvente volátil tal como xileno y mezclas disolventes aromáticas de punto de ebullición similar, por ejemplo, Shellsol A ó Aromasol H, acetato de butilo, acetato de amilo, white spirit o una mezcla de los mismos con un disolvente aromático, metilisobutilcetona, metilisoamilcetona, tolueno o etilenglicol monoetil éter o su acetato.

La invención se ilustra por los siguientes ejemplos en los cuales las partes y porcentajes son en peso. Las películas bastas de todas las pinturas descritas en los ejemplos pasaron el ensayo de alisado en agua de mar relativamente en movimiento.

EJEMPLO 1

Se disuelven 24 partes de metacrilato de tributilestano y 16 partes de metacrilato de metilo en 60 partes de xileno, y se añaden 0,35 partes de peróxido de benzoilo. La temperatura se eleva gradualmente en 10 horas, enfriando según sea necesario para controlar la exoterma, hasta una temperatura final de 110°C.

La solución al 40 % resultante de un copolímero de metacrilato de tributilestano/metacrilato de metilo 60:40 en xileno, se mezcla con otros componentes en las cantidades mostradas a continuación para formar una pintura antisuciedad:

	<u>Partes</u>
Solución de copolímero	63
Tiocianato cuproso	17,9
Dióxido de titanio	7
Verde ftalocianina	1,3
Sílice coloidal	0,7

	<u>Partes</u>
	Bentonita 1
	Xileno 7,8
	Oxido de tributilestaño 0,8
5	Alcohol butílico 0,5

El tiocianato cuproso actúa como componente pigmento reactivo con agua de mar y el dióxido de titanio y verde de ftalocianina forman el componente pigmento no reactivo e insoluble.

10 Paneles de ensayo pintados con la pintura anterior fueron unidos a la quilla de un barco. Después de 12 meses, los paneles pintados se habían hecho más lisos y no estaban ensuciados mientras que las partes circundantes a los paneles de ensayo que no estaban pintadas con pintura antisuciedad mostraron un fuerte ensuciamiento. La concentración en volumen de pigmento en este ejemplo fué de 31,6 % y la relación de tiocianato cuproso a los pigmentos inertes fué de 71:29 en volumen.

EJEMPLO 2

20 Se mezclan los siguientes ingredientes para formar una pintura:

	<u>Partes</u>
	Solución de copolímero del ejemplo 1 63
	Tiocianato cuproso 17,6
25	Dióxido de titanio 6,5
	Verde ftalocianina 1,1
	Sílice coloidal 0,7
	Bentonita 1
	Parafina clorada 1,9
30	Xileno 6,9

	<u>Partes</u>
Oxido de tributilestaño	0,8
Alcohol butílico	0,5

5 Esta pintura contiene parafina clorada, la cual es un retardador orgánico hidrófobo no volátil que tiene una solubilidad inferior a 5 partes por millón, así como un componente pigmento no reactivo e insoluble. Cuando se pinta sobre paneles de ensayo, la pintura muestra un alisado sin ensuciar.

10 Las pinturas descritas en los ejemplos anteriores pueden tener adicionalmente un biocida incorporado en las mismas, para reforzar la acción del copolímero de órganoestaño, particularmente cuando un barco queda parado durante una semana o más y la falta de movimiento con respecto al agua de mar reduce el efecto del copolímero que contiene estaño.

15 EJEMPLO 3

Se mezclan los siguientes ingredientes para formar una pintura:

	<u>Partes en peso</u>
20 Solución de copolímero del Ejemplo 1	59,2
Tiocianato cuproso	22,8
Dióxido de titanio	4,4
Pigmento azul de ftalocianina	1,2
Sílice coloidal	0,7
25 Bentonita	0,9
Oxido de tributilestaño	0,7
Xileno	10,1

30 El dióxido de titanio y pigmento de azul de ftalocianina son ambos pigmentos insolubles y no reactivos con el agua de mar.

5 Cuando se ensaya la pintura sobre el aparato de las figuras 5 y 6, la pintura se alisa por el agua de mar relativamente en movimiento si bien la superficie de la película de pintura permanece firme y lisa. Su velocidad de separación es de aproximadamente 1,2 veces la de la pintura del ejemplo 1, indicando con ello que es una pintura antisuciedad y de autoalisado eficaz similar en propiedades a la pintura del ejemplo 1.

10 La concentración en volumen de pigmento en este ejemplo es del 35 % y la relación de tiocianato cuproso al pigmento inerte es de 82:18 en volumen aproximadamente.

EJEMPLO 4

Se mezclan los siguientes ingredientes para formar una pintura:

	<u>Partes en peso</u>
15 Solución de copolímero del ejemplo 1	48,2
Oxido de cinc	35,6
Dióxido de titanio	6,1
Sílice coloidal	0,6
20 Bentonita	0,7
Oxido de tributilestao	0,6
Xileno	8,2

25 El óxido de cinc actúa como pigmento reactivo con el agua de mar y el dióxido de titanio es el pigmento insoluble y no reactivo con el agua de mar.

30 Cuando se ensaya sobre el aparato de las figuras 5 y 6, la pintura se aplana por el agua de mar relativamente en movimiento del mismo modo que la pintura del ejemplo 1, pero aproximadamente dos veces más rápido. Este resultado indica que es una pintura antisuciedad y de auto-alisado eficaz

aunque no tan económica para la mayoría de los fines como la pintura del ejemplo 1.

La concentración en volumen de pigmento en este ejemplo es del 35 % y la relación de óxido de cinc a dióxido de titanio es del 81:19 en volumen aproximadamente.

EJEMPLO 5

Se mezclan los siguientes ingredientes para formar una pintura:

		<u>Partes en peso</u>
10	Solución de copolímero del ejemplo 1	49,6
	Oxido de cinc	24,5
	Dióxido de titanio	15,5
	Sílice coloidal	0,6
	Bentonita	0,8
15	Oxido de tributilestaño	0,6
	Xileno	8,4

Cuando se ensaya sobre el aparato de las figuras 5 y 6, la pintura se aplana por el agua de mar relativamente en movimiento en la misma manera que la pintura del ejemplo 1. Su velocidad de separación es de aproximadamente 1,2 veces la velocidad de la pintura del ejemplo 1, indicando que es una pintura antisuciedad y de auto-alisado eficaz.

La concentración en volumen de pigmento en este ejemplo es del 35 % y la relación de óxido de cinc a dióxido de titanio es de 54:46 en volumen aproximadamente.

EJEMPLO 6

Se copolimerizan en xileno 65 partes de metacrilato de tributilestaño y 35 partes de metacrilato de metilo empleando iniciador de peróxido de benzoilo, por el proceso descrito en el ejemplo 1, para formar una solución al 40 % en

5 sólidos de copolímero de metacrilato de tributilestano/meta-  
acrilato de metilo. Esta solución de copolímero al 40 % se em-  
plea en la formulación del ejemplo 5 para reemplazar a la so-  
lución de copolímero del ejemplo 1 y los ingredientes se mez-  
clan para formar una pintura.

10 Cuando se ensaya sobre el aparato de las figuras 5  
y 6, la pintura se aplanar por el agua de mar relativamente en  
movimiento de la misma manera que la pintura del ejemplo 1. La  
velocidad de separación es de aproximadamente dos veces la ve-  
locidad de la pintura del ejemplo 1, indicando que es una pin-  
tura antisuciedad y de auto-alisado eficaz, aunque no tan eco-  
nómica, para la mayoría de los fines, como la pintura del ejem-  
plo 1.

#### EJEMPLO 7

15 Se mezclan los siguientes ingredientes para formar  
una pintura:

	<u>Partes en peso</u>
Solución de copolímero del ejemplo 1	47,6
Oxido de cinc	32,5
20 Oxido de hierro rojo	9,9
Sílice coloidal	0,6
Bentonita	0,7
Oxido de tributilestano	0,6
Xileno	8,1

25 El óxido de hierro rojo (óxido férrico) es un pig-  
mento insoluble y no reactivo con el agua de mar.

30 Cuando se ensaya sobre el aparato de las figuras 5  
y 6, la pintura se aplanar por agua de mar relativamente en mo-  
vimiento de la misma manera y a la misma velocidad que la pin-  
tura del ejemplo 6.

La concentración en volumen de pigmento en este ejemplo es del 35 % y la relación de óxido de cinc a óxido férrico es de 75:25 aproximadamente.

EJEMPLO 8

5 Se mezclan los siguientes ingredientes para formar una pintura:

	<u>Partes en peso</u>
Solución de copolímero del ejemplo 1	47,9
Oxido de cinc	23,6
10 Oxido de hierro rojo	18,4
Sílice coloidal	0,6
Bentonita	0,7
Oxido de tributilestaño	0,6
Xileno	8,2

15 Cuando se ensaya sobre el aparato de las figuras 5 y 6, la pintura se aplana por el agua de mar relativamente en movimiento de la misma manera que la pintura del ejemplo 1, pero aproximadamente 1,5 veces más rápido, indicando que es una pintura antisuciedad y de auto-alisado eficaz.

20 La concentración en volumen de pigmento en este ejemplo es del 35 % y la relación de óxido de cinc a óxido férrico es de 54:46 en volumen.

EJEMPLO 9

25 Se mezclan los siguientes ingredientes para formar una pintura:

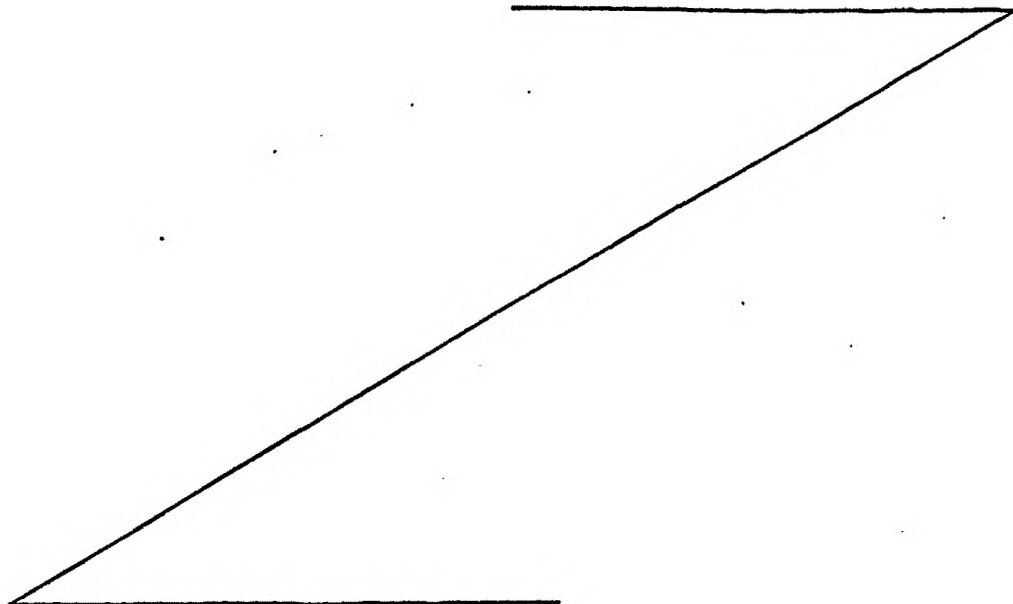
	<u>Partes en peso</u>
Solución de copolímero del ejemplo 1	38,8
Oxido de cinc	28,9
Dióxido de titanio	18,3
30 Sílice coloidal	0,7

	<u>Partes en peso</u>
Bentonita	0,9
Oxido de tributilestaño	0,4
Xileno	12

5 La concentración en volumen de pigmento en este ejemplo es del 45 % y la relación de óxido de cinc a dióxido de titanio es de 54:46 en volumen aproximadamente.

10 Cuando se ensaya sobre el aparato de las figuras 5 y 6, la pintura se aplana por agua de mar relativamente en movimiento de la misma manera que la pintura del ejemplo 1. Su velocidad de separación (permitiendo un espesor de película seca más grande a causa de su elevada concentración en volumen de pigmento) es aproximadamente la misma que la velocidad de la pintura del ejemplo 8.

15 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.



REIVINDICACIONES

5 1ª.- Procedimiento de obtención de una pintura anti-  
suciedad para cascos de barco, caracterizado porque comprende  
mezclar un pigmento con un copolímero formador de película  
de al menos una sal de triorganoestaño de un ácido carboxí-  
lico olefínicamente insaturado, estando constituido el resto  
del copolímero por unidades de al menos un comonomero olefi-  
nicamente insaturado, conteniendo en particular el copolímero  
de 50 a 80 % en peso de unidades de la sal de triorganoestaño  
10 y comprendiendo el pigmento un pigmento metalífero insoluble  
en agua capaz de reaccionar con el agua de mar para formar un  
compuesto metálico soluble en agua y un pigmento que no reac-  
ciona o se disuelve en el agua de mar y que forma al menos un  
5 % en peso del componente pigmento total, siendo suficiente  
15 la proporción del pigmento metalífero, capaz de reaccionar con  
el agua de mar, para formar un compuesto metálico soluble en  
agua, para que una película áspera de la pintura se alise en  
agua de mar relativamente en movimiento.

20 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque la relación de pigmento reactivo con  
agua de mar a pigmento no reactivo es de 50:50 a 95:5 en  
peso.

25 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, ca-  
racterizado porque dicha relación es de 65:35 a 90:10 en pe-  
so.

4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindi-  
caciones 1 a 3, caracterizado porque la concentración en volu-  
men de pigmento es de 25 a 50 %.

30 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindi-  
caciones 1 a 4, caracterizado porque el pigmento reactivo con

agua de mar comprende óxido de cinc.

5

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el copolímero contiene de 55 a 70 % en peso de dichas unidades de sal de triorganoestaño y la relación de óxido de cinc a pigmento no reactivo es de 40:60 a 85:15 en volumen.

7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el pigmento reactivo con agua de mar comprende tiocianato cuproso.

10

8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el pigmento reactivo con agua de mar comprende óxido cuproso.

15

9ª.- Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, caracterizado porque el copolímero contiene de 55 a 70 % en peso de dichas unidades de sal de triorganoestaño y la relación de tiocianato cuproso u óxido cuproso al pigmento no reactivo es de 60:40 a 90:10 en volumen.

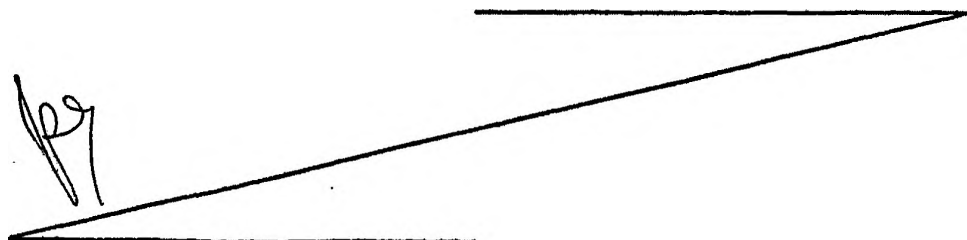
20

10ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el pigmento no reactivo comprende dióxido de titanio.

11ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el pigmento no reactivo comprende óxido férrico.

25

12ª.- Procedimiento de obtención de una pintura antisuciedad para cascos de barco, tal y como queda sustancial



mente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los ad-  
juntos dibujos.

Esta Memoria consta de 26 hojas, escritas a máquina  
por una sola cara.

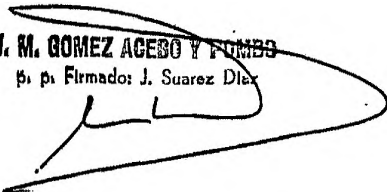
5

Madrid

- 7 NOV. 1977

THE INTERNATIONAL PAINT COMPANY LIMITED

J. M. GOMEZ ACEBO Y PONES  
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz



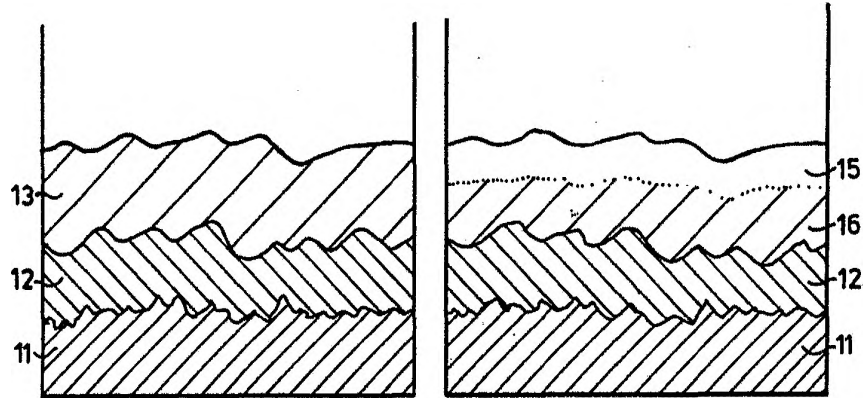


FIG.1.

FIG.2.

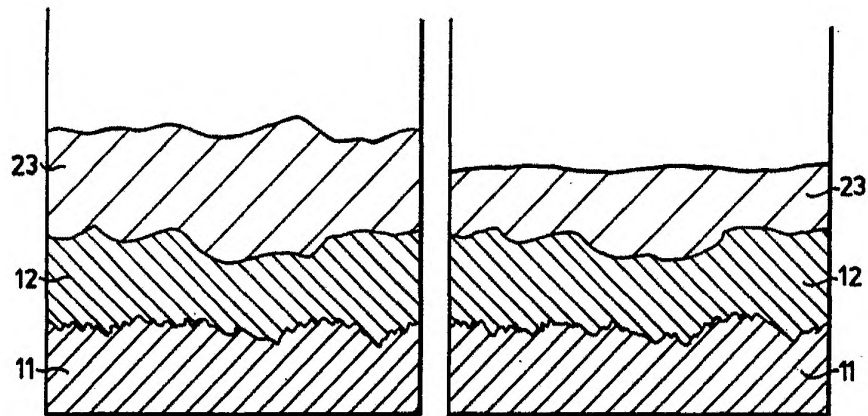


FIG.3.

FIG.4.

ESCALA  
VARIABLE  
17 NOV. 1977

Madrid

J. M. BOLAÑOS  
D. de Madrid

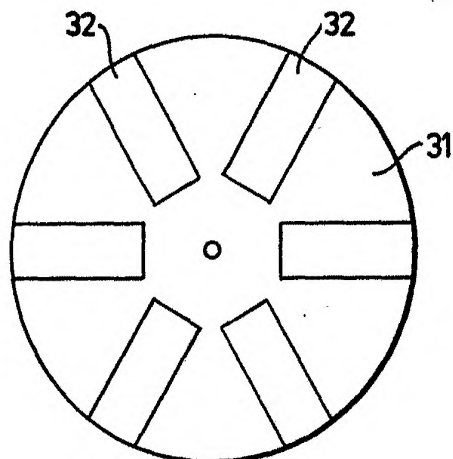


FIG. 5.

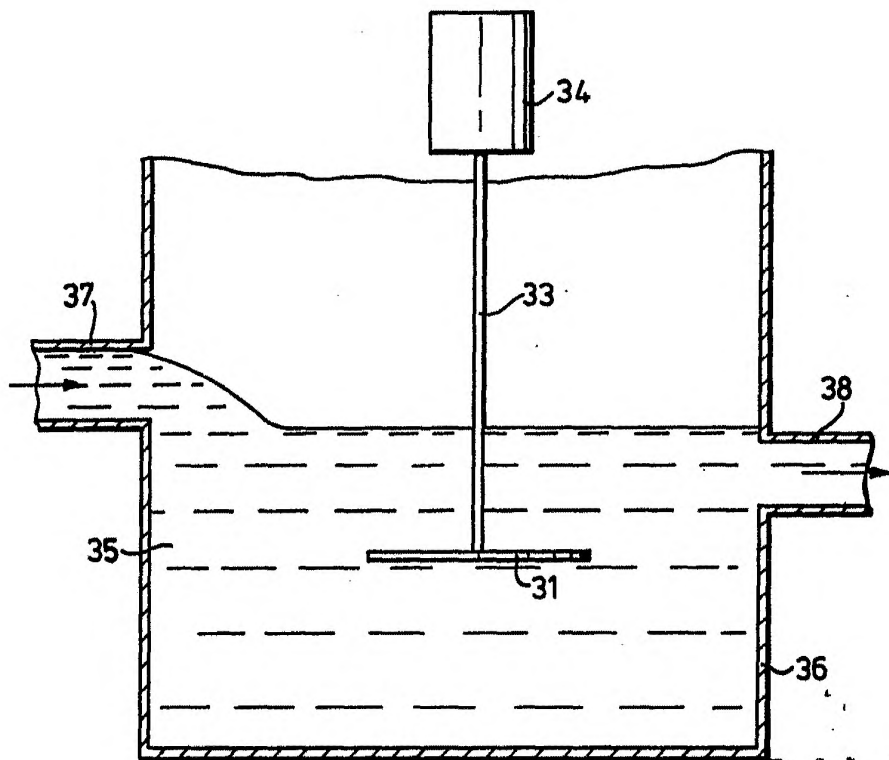


FIG. 6.

ESCALA  
VARIABLE  
NOV. 1977

Madrid  
J. M. GOMEZ AGUIRRE Y PARRA  
Ingenieros Industriales