

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 425 766**

51 Int. Cl.:

**C09D 5/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.01.2008 E 08780359 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2013 EP 2231791**

54 Título: **Procedimiento para aumentar la eficiencia de reducción de resistencia dinámica de polímeros para aplicaciones marinas e industriales**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**17.10.2013**

73 Titular/es:

**CORTANA CORPORATION (100.0%)  
SUITE 200 520 NORTH WASHINGTON STREET  
FALLS CHURCH, VA 22046-3538, US**

72 Inventor/es:

**RYAN, THOMAS D.;  
MOORE, CHRISTOPHER M.;  
BOYCE, TIMOTHY A. y  
MOORE, KENNETH J.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 425 766 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento para aumentar la eficiencia de reducción de resistencia dinámica de polímeros para aplicaciones marinas e industriales

**Declaración de interés gubernamental**

5 El Gobierno de los Estados Unidos puede usar la invención descrita en el presente documento con fines gubernamentales sin el pago de ningún derecho de autor relacionado.

**Campo técnico**

10 El potencial de los revestimientos viscoelásticos para reducir la resistencia dinámica ha sido objeto de investigación y de una serie de patentes durante los últimos 40 años en Estados Unidos, Francia, Japón, Ucrania y Rusia. Los revestimientos se pueden usar solos o junto con otras técnicas de reducción de resistencia dinámica. El rendimiento de dichos revestimientos no ha sido uniforme; son frágiles, pesados, costosos de instalar y, cuando fallan, pueden aumentar la resistencia dinámica. Debido a su coste y complejidad, se ha considerado únicamente su aplicación para barcos militares de alto valor. Además, los revestimientos están sometidos a obstrucción marina, lo que puede degradar su rendimiento y el rendimiento del buque. Algunos revestimientos requieren energía eléctrica, térmica o neumática para adaptar los parámetros dinámicos de una aplicación marina o industrial. Existe una necesidad de un revestimiento viscoelástico de bajo coste, de fácil mantenimiento y eficaz que se amolde a las demandas de los entornos marinos e industriales.

**Objetivos de la invención**

Los objetivos de la presente invención son:

- 20 (1) proporcionar un sistema de revestimiento viscoelástico que reduzca la resistencia dinámica eficaz que pueda auto-mejorarse y tolerar la tensión de los entornos marino/industrial;
- 25 (2) proporcionar un procedimiento para aumentar la eficacia de las técnicas de reducción de resistencia dinámica a la fricción tal como el bien conocido "Toms Effect" [Toms. B.A., "Some Observations on the Flow of Linear Polymer Solutions through Straight Tubes at Large Reynolds Numbers" Proc. 1st Intern. Congr. Rheol. Amsterdam, 11, 135-141, 1948]
- (3) mejorar el impacto ambiental favorable de la reducción de resistencia dinámica del polímero reduciendo de forma adicional las emisiones nocivas y las emisiones de dióxido de carbono de los sistemas de propulsión marinos;
- 30 (4) proporcionar un revestimiento viscoelástico anisótropo regenerador que, por sí mismo, reducirá la resistencia dinámica a la fricción del orden de un diez por ciento;
- (5) proporcionar un medio para inhibir la bio-obstrucción y la resistencia dinámica "en servicio" concomitante asociada a la operación en un entorno marino;
- (6) proporcionar un revestimiento reductor de la resistencia dinámica que no requiera una instalación costosa y la re-entrada en dársena para mantenimiento y reparación;
- 35 (7) proporcionar un revestimiento que no produzca "efectos de borde" de degradación;
- (8) proporcionar un revestimiento que no produzca deformaciones superficiales que se extiendan por encima de la subcapa viscosa y que, de este modo, actúen como elementos de rugosidad "dinámica", con un aumento de la resistencia dinámica;
- (9) proporcionar un revestimiento que, por su naturaleza, sea anisótropo en la dirección de flujo;
- 40 (10) proporcionar un revestimiento polimérico ablativo que se pueda rellenarse fácilmente durante la marcha en el mar o durante la operación en un entorno industrial; y
- (11) proporcionar una superficie viscoelástica que forme una superficie fibrosa o de tipo cepillo que reduzca el nivel de turbulencia como se ha demostrado con las fibras expulsadas en el flujo y con las superficies de micro-surcos que son denominadas riblets.

45 **Técnica anterior**

El interés en los revestimientos de conformidad para vehículos marinos data de mediados de 1960, cuando Max. O. Kramer estudió los revestimientos de conformidad como medio para reducir la resistencia dinámica ampliando la región de flujo laminar en una capa límite [Kramer, M. O., "Means and Method for Stabilizing Laminar Boundary Layer Flow", Patente de EE.UU. Nº 3.161.385, expedida el 15 de diciembre de 1964; y Kramer, Max Otto, "Means and Method for Stabilizing Laminar Boundary Layer Flow", Patente de EE.UU. Nº 3.585.953, expedida el 22 de junio

de 1971]. Kramer sugirió que los revestimientos superficiales que imitan satisfactoriamente la piel de delfín tenían el potencial de reducir el componente de fricción de la resistencia dinámica de un buque marino. Se llevó a cabo una demostración satisfactoria en la Bahía de Long Beach bajo el patrocinio de Navy Office of Naval Research de EE.UU. [Kramer, M.O., "Boundary Layer Control by `Artificial Dolphin Coating'", Naval Engineers Journal 89(5): 41-45, 1977]. Desde ese momento, ha existido poco éxito por parte de los investigadores de EE.UU. para reproducir ese trabajo. No obstante, durante la década de 1970 y 1980, se desarrolló trabajo sobre resistencia dinámica de revestimientos, patrocinado por la Armada Soviética, principalmente en Kiev, Ucrania y Novosibirsk, Rusia. Este trabajo, pionero por parte de L. F. Kozlov y Victor. V. Babenko, en el Institute of Hydromechanics de Kiev, Ucrania, produjo una serie de Certificados de Invención Soviéticos [Certificados Soviéticos 1413286, 1483538, 1597866, 1802672]. Estos esfuerzos soviéticos difieren de los de Kramer en que únicamente pretenden reducir el nivel de turbulencia en la capa límite en lugar de ampliar la región de flujo laminar. Se integraron algunos revestimientos con aditivos poliméricos para producir un sistema que fuera más eficaz que cualquier técnica sola. Barbenko et al. están entre los investigadores recientes en reconocer el potencial de estos revestimientos viscoelásticos tanto solos como en combinación con otras técnicas. El equipo de Kiev fue capaz de identificar características específicas de un revestimiento satisfactorio que no habían sido especificadas por parte de Kramer en los detalles de su esfuerzo inicial. Resultó evidente a partir del diseño de estos revestimientos que una característica importante era la anisotropía en la dirección de flujo.

La mayoría de los revestimientos viscoelásticos sometidos a ensayo en los Estados Unidos no resultaron satisfactorios y, en realidad, algunos aumentaron la resistencia dinámica. Después de Kramer, el enfoque de los investigadores de EE.UU. fue intentar una gama de materiales de revestimiento disponibles. Fueron May y Voropayev [May, C.L. et al., "Design of Viscoelastic Coatings to Reduce Turbulent Friction Drag", Patente de EE.UU. Nº 6.516.652 B1, expedida el 21 de febrero de 2003] los primeros en llevar a cabo un esfuerzo para seleccionar cuidadosamente las propiedades del revestimiento viscoelástico considerando los parámetros de la capa límite turbulenta adyacente. Con este enfoque, se evitaron las condiciones desfavorables que han acompañado a los investigadores de EE.UU., tales como "divergencia estática", rugosidad dinámica y ondas sobre el revestimiento que avanza en contra del flujo, [Hansen, R. J. y Hunston, D.L., "Fluid-property Effects on Flow-generated Waves on a Compliant Surface", J. Fluid Mechanics, v. 133, 161-177, 1983]. May y Voropayev mostraron que se deberían adaptar las propiedades del material del revestimiento para adsorber las pulsaciones de la capa límite turbulenta en la dirección normal a la superficie y que la respuesta resultante debe estar 90 grados fuera de la fase y en la dirección del flujo. Tras ese enfoque, identificaron un número de características necesarias para que el revestimiento viscoelástico fuera satisfactorio. En primer lugar, reiteraron las consideraciones de Babenko de que el revestimiento debe ser anisótropo en la dirección de flujo. En segundo lugar, May y Voropayev también mostraron que cualesquiera deformaciones generadas por turbulencia sobre la superficie del revestimiento no deben superar la altura de la subcapa viscosa. En tercer lugar, mostraron que los bordes transversales de revestimiento formados de manera inapropiada podrían dar como resultado la reflexión de las ondas producidas por turbulencia en el revestimiento (es decir, efectos de borde) que degradarían la eficacia del revestimiento. En cuarto lugar, mostraron que la densidad de revestimiento debería ser aproximadamente la densidad del fluido que fluye sobre el revestimiento.

Incluso cuando se colocan de forma apropiada, los revestimientos son frágiles y se pueden romper, degradándose de este modo su eficacia. En general, los revestimientos fueron de suficiente complejidad y elevado coste de manera que su aplicación se ha limitado aparentemente a submarinos militares. Normalmente, los revestimientos son del orden de uno a diez centímetros de espesor, lo que les convierte en pesados y difíciles de instalar. Por estos motivos, la aplicación comercial todavía no se ha convertido en apta para su puesta en práctica.

Existen otras categorías de revestimientos que se encuentran disponibles comercialmente y reivindican una reducción de la resistencia dinámica [Gilman, Thomas H., "Methods of Applying a Hydrophilic Coating to a Substrate, and Substrates Having a Hydrophilic Coating". Pub. Nº US 2007/0184275 A1 publicada el 9 de agosto de 2007, y Dietz, Timothy M. et al., "Drag Reduction Article and Method of Use", Pub. Nº US 2004/0126541 A1 publicada el 1 de julio de 2004], o la capacidad para inhibir la obstrucción marina [Hamilton, Willard Chalson et al., "Hydrophilic Fouling-release Coatings and Uses Thereof" Pub. Nº US 2007/0258940 A1 publicada el 8 de noviembre de 2007], pero estos no son viscoelásticos. Otros incluyen revestimientos de parte inferior hidrófilos para embarcaciones, tales como SEASLIDETM y revestimientos pintados ablativos frente al agua que liberan polímero en el interior de la capa límite [Supcoe et al., patente de EE.UU. Nº 5.488.076, expedida el 30 de enero de 1996]. De igual forma, se sabe que las superficies con micro-surcos de vinilo con reverso adhesivo (denominadas riblets), cuando se encuentran limpias de cualquier obstrucción, reducen la resistencia dinámica. Dichos micro-surcos ordenan y estabilizan las estructuras de flujo longitudinales próximas a la superficie. No obstante, estos revestimientos desarrollan cada uno únicamente una función individual (por ejemplo, inhibición de la bio-obstrucción, liberación de polímero, o proporcionan una estructura superficial) y requieren una aplicación superficial especial cuando el casco está seco (es decir, fuera del agua). De este modo, se debe retirar el buque del servicio (es decir, entrada en dique seco) para re-aplicación. Más recientemente se han desarrollado un número de esfuerzos para usar nanotecnología emergente con el fin de producir superficies interactivas de turbulencia para reducir la resistencia dinámica por fricción [Karniadakis, Geroge Em et al., "Method and Apparatus for Reducing Turbulent Drag", patente de EE.UU. Nº 6.520.455 B2, expedida el 18 de febrero de 2003; Nosenchuck, Daniel M et al., "Electromagnetic Device and Method for Boundary Layer Control", patente de EE.UU. Nº 5.320.309, expedida el 14 de junio de 1994; y Nosenchuck,

Daniel M. et al., "Multiple Electromagnetic Tiles for Boundary Layer Control", patente de EE.UU. N° 5.437.421, expedida el 1 de agosto de 1995], pero estos sistemas son complejos, requieren sistemas de control avanzados y puede consumir cantidades importantes de energía.

5 Además, es necesario un revestimiento que reduzca la resistencia dinámica, rentable, tolerante con el medio ambiente y simple, que se pueda explotar de manera que aumente el rendimiento y la eficacia operacional de buques que se mueven a través del agua (así como líquidos que se mueven a través de tuberías o conductos) y que se pueda aplicar sin grandes gastos de mantenimiento y/o requisitos de entrada en dique seco.

10 Experimentalmente, se ha logrado de manera fiable la reducción de la fricción por medio de la introducción de aditivos en el flujo de la capa límite. Los aditivos más comunes son soluciones acuosas de polímeros de cadena larga [Hoyt, J. W. y Fabula, A. G., "Frictional Resistance in Towing Tanks", Proc. 10th Intern. Towing Tank Conf., Teddington, 1963; Hoyt, J. W., "Fluid-Flow Friction Reduction", NURDC, 5 de mayo, 1969; y Hoyt, J.W., "Drag Reduction by Polymers and Surfactants" in Viscous Drag Reduction in Boundary Layers, editado por D. M. Bushell y J. N. Hefner, Vol. 123, 413-429, 1990]. Se ha desarrollado un número de técnicas para escoger, preparar y estabilizar las soluciones poliméricas de reducción de la resistencia dinámica [Bock, Jan et al., "Drag Reduction Agent". patente de EE.UU. N° 4.585.810, expedida el 29 de abril de 1986; Labude, Katrina M. et al., "Drag-reducing Polymer Suspensions," Pub. N° US 2003/0187123 A1 publicada el 2 de octubre de 2003; Johnston, Ray L. et al., "Method for Manufacturing Drag-reducing Polymer Suspensions," Pub. N° US 2003/0065055 A1 publicado el 3 de abril de 2003; Martin, Thomas J. et al., "Stabilized Polymer Drag Reducing Agent Slurries", patente de EE.UU. N° 7.256.224 B2, expedida el 14 de agosto de 2007; Martin, Thomas J., "Stabilized and Freeze-protected Polymer Drag Reducing Agent Suspensions," Pub. N° US 2007/0205392 A1 publicado el 6 de septiembre de 2007; y Bassett, David Robinson et al., "Processes for Preparing Aqueous Polymer Emulsions", Pub. N° US 2002/0045703 A1 publicado el 18 de abril de 2002]. Se han desarrollado otras técnicas para mejorar la propiedad de revestimiento de los polímeros [Trippe, J. C. et al., "High Molecular Weight Polymer Aditive for Coating and Protective Products", Pub. N° US 2002/0106454 A1 publicado el 8 de agosto de 2002], con el fin de fortalecer las fibras y las superficies de sellado en lugar de mejorar la reducción de la resistencia dinámica.

15 Otros aditivos de reducción de resistencia dinámica incluyen: soluciones basadas en tensioactivo en las cuales se han formado micelas [Gyr, A. y Bewersdorff, H. W., "Drag Reduction of Turbulent Flows by Additives", Kluwer Academic Publ., (ISBN 0-7923-3485-X), 1995]; materiales fibrosos tales como amianto o nailon [Lee, W. K. et al., "Turbulent Drag Reduction in Polymeric Solutions Containing Suspended Fibers" *AI Ch E J.*, 20 (1), 128-133, *Energ* 1974; y Sharma, R. S. et al., "Drag Reduction by Center-line Injection of Fibers in a Polymeric Solution", *Chem. Eng. J.* 18, 73-79, 1979] y pequeñas burbujas de gas, referidas como "microburbujas" [Merkle, C.L. y Deutsch, S., "Drag Reduction in Liquid Boundary Layers by Gas Injection," en *Viscous Drag Reduction in Boundary Layers*, editado por D. M. Bushnell y J. N. Hefner, Vol 123, 351-410, 1990]. Aunque se demostró que cada una de estas técnicas era satisfactoria en el laboratorio, su aptitud de puesta en práctica estuvo limitada por varios factores. Para las microburbujas, las limitaciones se refieren a su migración fuera de la región próxima a la pared de la capa límite donde son eficaces, así como también a su coalescencia para dar lugar a burbujas de escala mayor, que son menos eficaces en la reducción de la resistencia dinámica. Excepto para un conjunto limitado de geometrías de expulsor, los polímeros y otros aditivos pueden difundir rápidamente fuera de la región en la cual son eficaces, requiriendo de este modo tasas de consumo elevadas para mantener los niveles eficaces de concentración de aditivo próximas a la pared [Vdovin, A. V. y Smol'yakov A.V., "Turbulent Diffusion of Polymers in a Boundary Layer", *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, 22 (4), 526-531, 1981]. De igual forma, fue preciso premezclar y transportar los polímeros en forma de suspensión para garantizar la mezcla e hidratación de forma apropiada. Debido a las tasas de consumo muy elevadas necesarias con las técnicas de expulsión tradicionales [véase, por ejemplo, Winkel, E. S. et al., "Friction Drag Reduction at High Reynolds Numbers with Wall Injected Polymer Solutions", 26th Symposium of Naval Hydrodynamics, Roma, Italia, 2006], se espera el consumo de grandes volúmenes de suspensión en cuestión de horas y parece que la aplicación de polímeros está limitada a buques militares en los cuales una transmisión rápida de velocidad podría resultar útil.

20 Además de reducir la resistencia dinámica a la fricción cuando se usan por separado, la expulsión de las fibras, tales como amianto o nailon, también mejora el rendimiento de la reducción de expulsión de polímero [Lee, W. K. et al., "Turbulent Drag Reduction in Polymeric Solutions Containing Suspended Fibers", *AI Ch E J.*, 20 (1) 128-133, *Jan.* 1974; y Sharma, R. S. et al., "Drag Reduction by Center-line Injection of Fibers in a Polymeric Solution", *Chem. Eng. J.*, 18, 73-79, 1979]. Lee et al., informaron que la cantidad de fibras, que produjo solo aproximadamente un 15 por ciento de reducción de la resistencia dinámica a la fricción, produjo aproximadamente un 60 por ciento de reducción de la fricción cuando se combinaron con la cantidad de polímero que produjo tan solo aproximadamente un 36 por ciento de reducción de la fricción superficial. Sharma et al., posteriormente confirmaron la generalidad del rendimiento mejorado de reducción de la resistencia dinámica de un polímero combinado y sistemas de fibras. La oportunidad de explotar ese sinergismo ha sido difícil de conseguir debido a las limitaciones de las aplicaciones marinas e industriales de las fibras. Se sabe que dichas fibras son peligrosas de manipular y la mayoría son consideradas contaminantes a largo plazo. Por otra parte, las microburbujas y los polímeros se rompen al aire para dar lugar a aire en el primer caso y compuestos naturales tales como dióxido de carbono y agua en el segundo caso.

25 Existen otros ejemplos de sinergismo entre diferentes técnicas de reducción de la resistencia dinámica. Por ejemplo, se sabe que la combinación apropiada de expulsión de polímero y expulsión de microburbujas, como con las fibras y

el polímero, puede producir niveles de reducción de la resistencia dinámica más elevados que la suma de los niveles de rendimiento individuales [Semenov, B. N. et al., "Combined Effect of Small Amounts of Polymers Added to a Flow and of Surface Pliability on Turbulent Friction", *Seriya Tekhnicheskikh Nauk*: 89-94, 1984; Amirov, A. I. et al., "Experiments on Turbulent Drag Reduction by Joint Use of Compliant Coatings, Gas Microbubbles and Polymer Additives" Abstr. 9th European Drag Reduction Meeting, Ravello-Nápoles, 1995; and Deutshc, S. et al., "Combined Polymer and Microbubble Drag Reduction on a Large Flat Plate", *Journal of Fluid Mechanics* 556: 309-327, 2006]. De igual forma, Kozlov, Babenko, y Semenov informaron sobre el hecho de que la eficacia de la expulsión del polímero, cuando se usa con un revestimiento viscoelástico de rendimiento individual pobre, podría mejorarse significativamente. Similarmente, se ha observado que la acción combinada de los riblets y aditivos de polímero proporciona un nivel de reducción de resistencia dinámica que es mayor que los efectos por separado [Koury, E. y Virk, P.S., "Drag Reduction by Polymer Solutions in Riblet-Lined Pipes", Abstracts 8th European Drag Reduction Working Meeting, Lausanne, Suiza, 1993]. De este modo, si se pudieran solucionar los efectos ambientales negativos de las fibras y las dificultades asociadas con el desarrollo y mantenimiento de un revestimiento viscoelástico que reduce la resistencia dinámica, estas técnicas no solo ofrecerían un procedimiento práctico de reducción modesta de resistencia dinámica, sino que cuando se usan en combinación con el Efecto Toms (expulsión de una solución de polímero acuosa diluida), es evidente que el sistema integrado sería por un lado más eficaz y por otro más eficiente que la expulsión del polímero por sí mismo.

Se sabe que los polímeros usados en la reducción de la resistencia dinámica, tales como poli(óxido de etileno) (PEO) forman capas de entrelazado mientras se encuentran en contacto con o fluyen sobre una superficie [Barham, P. et al., "Adsorption-entanglement Layers in Flowing High Molecular Weight Polymer Solutions III. Solution Concentration and Solvent Power", *Colloid & Polymer Science*, 264 (6): 515-521, 1986; Hand, J.H. y Williams, M.C., "The Adsorbed-entangled Layer in Drag Reduction," *Chemical Engineering Science*, 28: 63-68, 1973; y Kowalski, T., "Turbulence Suppression and Viscous Drag Reduction by Non-Newtonian Additives", *Transactions of the Royal Institution of Naval Architects*, 207-219, 1968]. Los factores que controlan la formación y crecimiento de las capas de entrelazado-adsorción incluyen la naturaleza química de la superficie en la cual se forman las capas, la concentración de solución polimérica, el peso molecular del polímero, la energía del disolvente, la temperatura y el caudal sobre la superficie. Específicamente, con un mayor peso molecular, mayor concentración, mejores disolventes y mayores caudales (por ejemplo, velocidades de buque elevadas), las capas se forman más rápidamente y tienden a crecer de manera más espesa [Barham, P. J., "A Quantitative Model for the Formation of Adsorption-entanglement Layers", *Colloid & Polymer Science*, 165(7): 584-591, 1987; y Dijt, J.C. et al., "Kinetics of Adsorption and Desorption of Polystyrene on Silica from Decaline", *Macromolecules* 27: 3207-3218, 1994]. Debido a que una solución acuosa de sal es un buen disolvente para PEO, cabe esperar una capa bastante extendida en el entorno de agua salada [Jones y Richards, "Polymers at Surfaces and Interfaces", Cambridge University Press, 1999]. Este fenómeno resulta bien conocido en los campos de la ciencia de coloides y polímeros, en particular en las áreas de investigación e industria en las cuales el comportamiento de los polímeros en las superficies e interfases resultan de interés. Los informes preliminares de Kowalski (flujo externo) y Hand y Williams (flujo interno) fueron contradictorios casi de forma inmediata, al menos en parte, por los líderes de la comunidad de reducción de la resistencia dinámica [Kowalski, T., "Turbulence Suppression and Viscous Drag Reduction by Non-Newtonian Additives", *Transactions of the Royal Institution of Naval Architects*, 207-219, 1968 (véase las discusiones escritas adjuntas en las páginas 216-219 por parte de G.E. Gadd, A.G. Fabula, B. Lato y C.H. Shen); y Gyr, A. y Mueller A., "The Effect of Wall Adsorption on the Toms Effect", *Chemical Engineering Science* 29: 1057-1060, 1974]. La falta de aceptación de la adsorción polimérica sobre las superficies para flujos externos se puede atribuir a varios factores. Durante los ensayos de laboratorio con modelos a escala o placas lisas en túneles de agua, las operaciones de ensayo son de corta duración, con frecuencia de menos de un minuto. Los períodos cortos de ensayo son para garantizar que no se forma un nivel de fondo del polímero y se produce un sesgo de los resultados de ensayo. De igual forma, para inhibir cualquier formación, el túnel se opera a velocidad elevada después de los períodos cortos de ensayo y, con frecuencia, con niveles suficientes de cloro para "degradar" el polímero en la solución. De este modo, además de limitar la oportunidad de adsorción, el efecto del cloro añadido y del lavado del túnel a alta velocidad se inhibirá el procedimiento de adsorción. Las revisiones del trabajo de Kowalski inspeccionaron el hecho que supuso una instalación de ensayo abierta en lugar de recirculante. De este modo, el flujo podría ser continuo sin tener en cuenta el polímero expulsado previamente que contamina el flujo entrante. Kowalski llevó a cabo sus ensayos durante períodos ampliados sin intentar, de manera intencionada, "lavar" su aparato de ensayo. También llevó a cabo ensayos en una pequeña embarcación en aguas abiertas. En segundo lugar, y también de importancia crítica, Kowalski fue aparentemente el primero en usar una ranura expulsora que formaba un ángulo pequeño (cinco grados con respecto a la superficie). Demostró que dicho ángulo de expulsión pequeño redujo la tasa de difusión del polímero expulsado fuera de la superficie. Se cuantificó posteriormente la importancia de esta característica expulsora a la hora de reducir la tasa de difusión por parte de Vdovin y Smol'yakov (1978 y 1981). Posteriormente, los ensayos en el mar también estuvieron limitados a una duración de dos a cinco minutos. Este límite de duración de dos a cinco minutos fue debido a las tasas de consumo elevadas necesarias para los expulsores ineficientes que precisaron grandes volúmenes de suspensión polimérica. La concentración normal de la suspensión fue de 10.000 ppm en peso (partes por millón en peso), que es igual a una parte de polímero con respecto a 99 partes de agua en peso. De este modo, el volumen de suspensión necesario para un ensayo de unos pocos minutos estableció que los ensayos individuales debían ser de corta duración si se pretendían evaluar más de unas pocas condiciones. Las series de ensayos en el mar desarrollados por Moore et al. [Moore, K. J. et al., "Design and Test of a Polymer Drag Reduction System on Sea Flyer", presentado en el 26th Symposium on Naval Hydrodynamics, Roma, Italia, 17-22

Septiembre 2006] emplearon un sistema de producción descendente de polímero bajo demanda (mezcla y activación, es decir, desenrollando las moléculas poliméricas) que usaba agua de mar. Este sistema bajo demanda, acoplado con el expulsor de fluidos Cortana, reduce el volumen de almacenamiento y los requisitos de consumo, permitiendo de este modo el ensayo casi continuo. Durante el transcurso de cada día, las operaciones de ensayo individuales se extendieron durante períodos de diez a 45 minutos permitiendo llevar a cabo múltiples ensayos individuales durante el transcurso de un día. Además, a diferencia del túnel de agua y de los ensayos previos en el mar, las tasas de bajo consumo, la expulsión tangencial, y el tiempo suficiente proporcionaron las condiciones necesarias para el establecimiento de capas de entrelazado de adsorción. También se sabe que el flujo de la solución polimérica bajo una tensión de cizalladura tangencial variable provocará la deformación de las capas de PEO adsorbidas. Churaev et al. informan que es posible cambiar el espesor hidrodinámico de las capas adsorbidas en un factor de dos o más, para los valores de tensión de cizalladura esperados en un buque de 30 nudos. Los cambios de espesor no están provocados por la desorción (un término usado en la bibliografía relacionada), que requiere un tiempo ampliado. Bajo la tensión de cizalladura, las capas de adsorción se deforman rápida pero irreversiblemente y las capas de adsorción de PEO se comportan como cuerpos viscoelásticos [Churaev, N. V. et al., "Hydrodynamic Thickness and Deformation of Adsorbed Layers of Polyethylene Oxides", *Journal of Colloid and Interface Science*, 169: 300-305, 1995]. El procedimiento de deformación tiene el efecto de comprimir y consolidar las capas adsorbidas. Además, cabe esperar que las propiedades viscoelásticas de las capas cambien en función de los ajustes de la tensión de cizalladura; es decir, se modularán las propiedades viscoelásticas debido a los ajustes en la velocidad de la embarcación en términos tanto de magnitud como de frecuencia de los cambios. De igual forma, si se usan microburbujas de gas en combinación con la expulsión del polímero y el establecimiento de las capas de entrelazado de adsorción, la presencia de microburbujas podría tener como resultado que el aire quedara atrapado en las capas. Si se establece el revestimiento y quedan atrapadas microburbujas de gas a medida que se forma el revestimiento, la densidad del revestimiento así como las propiedades viscoelásticas se verán modificadas. Se observó que la modificación producida por el aire atrapado degrada el rendimiento total de reducción de la resistencia dinámica, comenzando varios minutos después de iniciarse la expulsión del gas y continuando hasta varias decenas de minutos después de haberse detenido la expulsión de gas. No obstante, para revestimientos más establecidos, no se observó la degradación del sistema durante ni después de la expulsión de gas. De este modo, la relajación de la tensión de cizalladura sobre los revestimientos que se están formando, por medio de la ralentización de manera medible o la detención de la embarcación, puede liberar los gases atrapados, y la vuelta a la velocidad comprimirá de nuevo y consolidará el revestimiento sin materiales atrapados reducidos.

Además, usando espectroscopia de infrarrojos de transformada de Fourier, se ha comprobado que, en presencia de un campo de flujo, la estructura principal de la cadena polimérica se orienta en la dirección de flujo, incluso a tasas de cizalladura bajas [Frantz, P. et al., "Orientation of Adsorbed Polymer in Response to Shear Flow", *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects* 86: 295-298, 1994]. De este modo, el carácter de la capa viscoelástica adsorbida, cuando se produce en un campo de flujo, es anisótropo en la dirección de flujo. En general, se puede unir un gran número de moléculas largas a la superficie. Pueden formar "bucles" grandes que se extienden fuera de la solución y se separan por medio de "trenes" que se adsorben físicamente, así como "colas" largas que son arrastradas al interior la solución. En ocasiones, estas colas se denominan "cepillos", que pueden ser densos a medida que son arrastrados al interior del campo de flujo. De este modo, a medida que continúa el flujo, el revestimiento puede crecer por medio de entrelazado de las moléculas que fluyen libremente con las moléculas previamente establecidas que tienen bucles y colas.

También se sabe que las superficies de poli(óxido de etileno) (PEO) son altamente resistentes a las adsorciones de proteínas y otras biomoléculas [Harris, J. M. y Zalipsky, S., (Editores), *Poly(ethylene glycol) Chemistry and Biological Applications*, ACS Symp, Ser. 680, American Chemical Society, Washington, D.C., 1997]. Se usa una película de PEO como protector superficial para reducir la adsorción de proteínas y la adhesión celular en implantes médicos, biosensores y dispositivos de diagnóstico [Biederman, Hynek (Editor), *Plasma Polymer Films*, Imperial College Press, London, pp. 237-239, 338-340 y 357-361, 2004]. Los presentes inventores han observado la capacidad de la película de PEO para inhibir la adhesión celular con el fin de evitar la formación de limos microbianos que producen resistencia dinámica y permitir que tenga lugar la macro-obstrucción tubiforme y con forma de percebe.

Para producir eficaz y eficientemente un revestimiento viscoelástico anisótropo, la concentración de soluciones de polímero de elevado peso molecular tanto a lo largo de la pared como en la corriente libre (que tienen una velocidad  $U_{\infty}$ ) debería ser suficientemente elevada para garantizar una elevada probabilidad de entrelazado de adsorción sobre la pared. Las técnicas de expulsión que dirigen el polímero expulsado hacia afuera al interior de la corriente, en lugar de en la dirección tangencial o casi tangencial con respecto a la pared, mejorarán la difusión del polímero fuera de la región próxima a la pared. [Vdovin, A.V. y Smol'yakov, A.V., "Diffusion of Polymer Solutions in a Turbulent Boundary Layer", *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics* 19(2), 196-201, 1978; y Vdovin, A.V. y Smol'yakov, A.V., "Turbulent Diffusion of Polymers in a Boundary Layer", *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics* 22(4), 526-531, 1981]. Por otra parte, un expulsor que dirige el polímero expulsado a lo largo de la pared de la embarcación (es decir, el caso de la embarcación), sin introducir inestabilidad, contribuirá a evitar la difusión turbulenta y garantizará que existan elevadas concentraciones de material expulsado en las proximidades de la pared, aumentando de este modo el potencial para establecer capas de entrelazado-adsorción. La capacidad para producir un expulsor tangencial que usa técnicas de ranura recta en el pasado ha supuesto un reto estructural, espacial y de fabricación. No obstante, se ha demostrado que dicho expulsor de ángulo pequeño (aproximadamente

cinco grados con respecto a la superficie de flujo) produce capas adsorbidas de vida muy corta (es decir, del orden de minutos) [Kowalski, T., "Turbulence Suppression and Viscous Drag Reduction by Non-Newtonian Additives", Transactions of the Royal Institution of Naval Architects 207-219, 1968]. Debido a que esa configuración de ensayo no implicó recirculación sino sustitución continua del fluido de corriente libre, es evidente que la adsorción observada fue el resultado únicamente del polímero expulsado y no la formación a largo plazo de una concentración ambiental o "de fondo" del polímero en el campo de flujo. Más recientemente, los experimentos en el mar con expulsor de fluidos de Cortana Corporation [Moore, K. J. et al., "Method and Apparatus for Increasing the Effectiveness and Efficiency of Multiple Boundary Layer Control Techniques,", Patente de EE.UU. Nº 6.357.374 B1, expedida el 19 de marzo de 2002] han demostrado la viabilidad para establecer capas de entrelazado de adsorción operativamente prácticas y a largo plazo sobre una embarcación funcional. Por medio de la expulsión tangencial y evitando el aumento local de la turbulencia tradicionalmente asociada a la expulsión de aditivo, esta técnica de expulsión retarda la difusión rápida del aditivo a través de la capa límite.

Los presentes inventores han determinado que la expulsión tangencial de una concentración  $C_i$  de 1.000 a 1.500 ppm en peso de PEO WSR-310 a caudales de 5 a 10 veces el flujo a través de la subcapa viscosa (es decir,  $Q_i = 5 Q_s$  hasta  $10 Q_s$ ) es adecuada para establecer capas adsorbidas en el orden de decenas de minutos. Un vez que se ha establecido el revestimiento adsorbido, se podría reducir sustancialmente la tasa de consumo (es decir, el producto de concentración  $C_i$  veces el caudal  $Q_i$ ) (concretamente, en un factor de más de dos) con respecto a la tasa inicial con el caso no revestido y todavía lograr el mismo nivel de reducción de la resistencia dinámica. Además, ahora cantidades mucho más modestas de aditivo contribuyen a períodos ampliados de reducción de la resistencia dinámica. Además, la capacidad de mezcla de aditivos, tales como el polímero, a demanda con agua de mar [Moore, K.J. et al., "Design and Test of a Polymer Drag Reduction System on Sea Flyer", presentado en el 26th Symposium on Naval Hydrodynamics, Roma, Italia, 17-22 septiembre de 2006] ha eliminado la necesidad de transportar el aditivo en forma de suspensión mixta de agua dulce y permite la mezcla y expulsión del polímero en una solución acuosa de sal.

Con respecto al impacto en el medio ambiente, el consumo en peso del polímero con respecto al peso de combustible ahorrado para una embarcación dada depende de la cantidad de reducción de resistencia dinámica, la velocidad de la embarcación, y la parte de resistencia dinámica a la fricción con respecto a la resistencia dinámica total. Debido a que la tasa de consumo del polímero, con un expulsor apropiado, varía de forma lineal con la velocidad y la tasa de consumo de combustible varía aproximadamente de forma cúbica con la velocidad, el beneficio de la reducción de la resistencia dinámica del polímero aumenta con la velocidad de la embarcación. Para embarcaciones bien diseñadas, de elevada velocidad, que operan a alrededor de 30 a 35 nudos, tal como trasbordadores de multicasco, la relación de combustible ahorrado con respecto a polímero gastado es del orden de 10:1. Cuando se quema un combustible simple tal como octano  $C_8H_{18}$ , se puede producir un número de gases nocivos, agua y por supuesto dióxido de carbono ( $CO_2$ ). La oxidación de un kilogramo de octano produce alrededor de tres kilogramos de dióxido de carbono. El polímero se degrada naturalmente para dar agua y dióxido de carbono. En el agua de mar, debido a la presencia de sales, se ha observado que el procedimiento de degradación avanza rápidamente después de varias decenas de minutos. No obstante, el procedimiento genera únicamente aproximadamente dos kilogramos de dióxido de carbono por cada kilogramo de polímero oxidado. Por consiguiente, cabe esperar que la oxidación de un kilogramo de octano produzca más de un 50 por ciento de dióxido de carbono más que la oxidación de un kilogramo de PEO. Debido a que la relación en peso de combustible ahorrado con respecto al peso del polímero gastado es del orden de 10, se reducen las emisiones de  $CO_2$  que se habrían generado por parte del combustible ahorrado en un factor de 15 (es decir, las emisiones de  $CO_2$  serían de aproximadamente un 93 % con respecto a la cantidad que, de lo contrario, habría sido). De este modo, si se redujera la resistencia dinámica total de la embarcación en un 30 por ciento, esto sería igual a aproximadamente una reducción de un 30 % del combustible quemado, y de este modo se conseguiría una reducción de aproximadamente un 28 % de las emisiones de  $CO_2$ .

### Breve resumen de la invención

La presente invención es un procedimiento para reducir las tasas de consumo de polímero estableciendo un revestimiento viscoelástico que reduce la resistencia dinámica en una superficie marina o industrial con respecto a los sistemas tradicionales de expulsión de polímero. En primer lugar se describirá el procedimiento en términos generales. En primer lugar, se combina un polímero que reduce la resistencia dinámica, que es soluble en agua y no iónico, con un fluido que se caracteriza como un disolvente bueno, tal como agua dulce o agua salada, para formar una solución concentrada (por ejemplo, del orden de 1.000 ppm en peso) del polímero (en la presente memoria la solución concentrada se denomina el "primer fluido"). El primer fluido concentrado de manera apropiada es expulsado tangencialmente al interior de una capa límite del segundo fluido, a medida que el segundo fluido fluye sobre una superficie, de manera que se evita la difusión rápida del polímero a través de la capa límite del segundo fluido. Se puede controlar la velocidad del segundo fluido (por ejemplo, modificando la velocidad de la embarcación) con el fin de garantizar la probabilidad de que un gran número de moléculas poliméricas expulsadas entre en contacto primero con la superficie y posteriormente con las capas adsorbidas sobre la superficie, de manera que se establezca un revestimiento viscoelástico que reduzca la resistencia dinámica en el tiempo deseado. A medida que las primeras corrientes de fluido se encuentran sobre la superficie y entran en contacto con ella, los polímeros de cadena larga establecen un revestimiento de tipo película sobre la misma. Debido a que el polímero se deposita sobre la superficie mientras fluye sobre la misma, las moléculas poliméricas, debido a su relación de aspecto

extrema, favorecen una orientación longitudinal de manera que la película resultante está estructurada y es anisótropa en la dirección de flujo. También es continua a lo largo de la superficie de modo que se evitan los bordes transversales no deseados. Además de ser anisótropa y tener aproximadamente una superficie continua, el espesor del revestimiento resultante, su estructura transversal y su densidad satisfacen los requisitos de un revestimiento bien colocado que reduce la resistencia dinámica. Además, cuando los polímeros, tales como PEO, forman estructuras de tipo cepillo, el revestimiento tiende a comportarse como un sistema de polímero, fibras y riblets. Aumentando la tensión de cizalladura, se pueden comprimir y consolidar las capas adsorbidas. De este modo, durante el procedimiento de deposición, se debería modificar la tensión de cizalladura, por ejemplo, se debería ralentizar la embarcación para liberar los gases atrapados y de este modo controlar la densidad y las propiedades viscoelásticas de las capas adsorbidas atrapadas. Debido a la naturaleza del revestimiento y del campo de flujo turbulento, la superficie de película es un procedimiento cíclico de deposición (adsorción) y ablación (desorción). Dependiendo de la tasa de expulsión, el polímero puede estar en condición de deposición, en condición de equilibrio de forma que la tasa de deposición sea aproximadamente igual a la tasa de ablación, o en condición de ablación. Como en el caso en el que se usan aditivos poliméricos con revestimientos, riblets o fibras, la tasa de consumo del polímero necesaria para lograr un nivel específico de reducción de resistencia dinámica se reduce en gran medida, con respecto a la tasa necesaria para períodos de expulsión reducidos sobre una superficie rígida. Los ensayos a escala completa en el mar han demostrado que, en la condición de ablación, es decir, sin expulsión continuada o con expulsión reducida, la película puede reducir la resistencia dinámica de fricción del orden de un diez por ciento.

### Descripción detallada

La presente invención se refiere a un procedimiento para reducir las tasas de consumo de polímero estableciendo un revestimiento viscoelástico que reduce la resistencia dinámica sobre una superficie marina o industrial. El procedimiento incluye las siguientes etapas, llevadas a cabo en el orden indicado, pero no necesariamente en orden secuencial:

(a) mezclar un polímero que reduce la resistencia dinámica con un disolvente para dar una solución concentrada para producir un primer fluido que tiene aproximadamente la misma densidad que un segundo fluido que está fluyendo sobre la superficie, reduciéndose de forma deseada la resistencia dinámica por fricción del segundo fluido que fluye sobre la superficie;

(b) expulsar tangencialmente el primer fluido formado en la etapa (a) al interior del segundo fluido que fluye sobre la superficie de manera que no mejore la difusión del primer fluido expulsado a través de la capa límite de flujo de fluido del segundo fluido a medida que el segundo fluido fluye sobre la superficie, siendo la expulsión del primer fluido a una concentración y a un caudal de expulsión tales que se adsorbe un revestimiento de polímero que reduce la resistencia dinámica, que comprende capas de entrelazado de adsorción de polímero, sobre la superficie y el revestimiento de polímero que reduce la resistencia dinámica inicialmente se hace más grueso con el tiempo; y

(c) reducir la tasa de expulsión del primer fluido de manera que las capas de entrelazado de adsorción de polímero se vuelvan más finas con el tiempo.

Durante la etapa (b), se controlan una o más de la concentración  $C_i$  del primer fluido, la tasa de expulsión  $Q_i$  del primer fluido y la velocidad  $U_\infty$  de corriente libre del segundo fluido, con el fin de controlar la tasa de adsorción del revestimiento de polímero sobre la superficie para establecer una capa de entrelazado de adsorción de polímero en un período de tiempo deseado. Además, durante la etapa (b), opcionalmente se puede relajar la tensión de cizalladura sobre la capa de entrelazado de adsorción de polímero una o más veces para controlar el atrapamiento potencial de gases u otros materiales y consolidar las capas de entrelazado de adsorción de polímero resultantes. Aún más, una vez que se ha relajado la tensión de cizalladura sobre la(s) capa(s) de entrelazado de adsorción de polímero, se puede expulsar el primer fluido a una tasa que logre un estado de equilibrio del revestimiento durante la cual la tasa de ablación del polímero a partir de la superficie quede equilibrada con la tasa de deposición del polímero sobre la superficie. No obstante, el estado de equilibrio del revestimiento puede ser arbitrariamente corto (es decir, puede ser únicamente momentáneo).

Se pueden repetir las etapas anteriores (a) - (c) de manera que se mantenga un espesor mínimo deseado de revestimiento polimérico durante un período de tiempo prolongado.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para reducir las tasas de consumo de polímero por medio del establecimiento de un revestimiento viscoelástico que reduce la resistencia dinámica sobre una superficie marina o industrial, comprendiendo dicho procedimiento las etapas siguientes, llevadas a cabo en el orden indicado, pero no necesariamente en orden secuencial:
- 5 (a) mezclar un polímero que reduce la resistencia dinámica con un disolvente para dar una solución concentrada para producir un primer fluido que tiene aproximadamente la misma densidad que un segundo fluido que está fluyendo sobre la superficie, reduciéndose de forma deseada la resistencia dinámica por fricción del segundo fluido que fluye sobre la superficie;
- 10 (b) expulsar tangencialmente el primer fluido formado en la etapa (a) al interior del segundo fluido que fluye sobre la superficie de manera que no mejore la difusión del primer fluido expulsado a través de la capa límite de flujo de fluido del segundo fluido a medida que el segundo fluido fluye sobre la superficie, siendo la expulsión del primer fluido a una concentración y a un caudal de expulsión tales que se adsorbe un revestimiento de polímero que reduce la resistencia dinámica, que comprende capas de entrelazado de
- 15 adsorción de polímero, sobre la superficie y el revestimiento de polímero que reduce la resistencia dinámica inicialmente se hace más grueso con el tiempo y en el que uno o más de:
- la concentración  $C_i$  del primer fluido,
- la tasa de expulsión  $Q_i$  del primer fluido, y
- la velocidad  $U_\infty$  de la corriente libre del segundo fluido
- 20 están controlados con el fin de controlar la tasa de adsorción del revestimiento de polímero sobre la superficie; y
- (c) reducir la tasa de expulsión del primer fluido de manera que las capas de entrelazado de adsorción de polímero se vuelvan más finas con el tiempo.
- 25 2. El procedimiento que se explica en la reivindicación 1, y que además incluye, durante la etapa (b), relajar temporalmente una o más veces la tensión de cizalladura sobre el revestimiento adsorbido de polímero reduciendo la velocidad  $U_\infty$  de corriente libre del segundo fluido con el fin de controlar el atrapamiento potencial de gases u otros materiales y de consolidar la(s) capa(s) de entrelazado de adsorción de polímero resultante(s).
- 30 3. El procedimiento que se explica en la reivindicación 2, en el que, después de haber relajado la tensión de cizalladura, se expulsa el primer fluido a una concentración y una tasa que logren un estado de equilibrio del revestimiento durante el cual la tasa de ablación del polímero a partir de la superficie esté equilibrada con la tasa de deposición del polímero sobre la superficie.
4. El procedimiento que se explica en la reivindicación 3, en el que el estado de equilibrio del revestimiento existe solo momentáneamente.
- 35 5. El procedimiento que se explica en la reivindicación 1, en el que dichas etapas (a) a (c) de la misma se repiten una o más veces de manera que se mantenga un espesor mínimo deseado de revestimiento durante un período de tiempo prolongado.
6. El procedimiento que se explica en cualquier reivindicación anterior, en el que dicho disolvente que se mezcla con el polímero de reducción de la resistencia dinámica y dicho segundo fluido que fluye sobre la superficie son agua salada.

40