



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 867**

51 Int. Cl.:
C09D 5/16 (2006.01)
C09D 183/04 (2006.01)
C08G 77/388 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08736601 .9**
96 Fecha de presentación : **28.04.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2150591**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.02.2010**

54 Título: **Composiciones de recubrimiento contra incrustaciones que contienen una organosilicona carboxi-funcional.**

30 Prioridad: **01.05.2007 EP 07107293**
15.05.2007 US 930411 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.04.2011

73 Titular/es:
AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL

72 Inventor/es: **Davies, Cait Marie;**
Williams, David Neil y
Willett, Kathryn Joyce

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 356 867 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).

DESCRIPCION

La invención se refiere a una composición de recubrimiento contra la formación de bioincrustaciones, a un sustrato recubierto con la citada composición y al uso de la citada composición de recubrimiento para inhibir la formación de bioincrustaciones sobre un sustrato en un medio acuático.

5 Estructuras industriales como cascos de buques, boyas, plataformas submarinas de perforación, equipos de diques secos, instalaciones de perforación de petróleo y tuberías sumergidas en agua están propensas a sufrir bioincrustaciones de organismos acuáticos, como algas verdes y pardas, lapas, mejillones, etc. Normalmente estas estructuras son metálicas aunque también pueden comprender otros materiales estructurales, como hormigón. Estas bioincrustaciones son un problema en cascos de buques porque incrementan la resistencia por rozamiento durante su movimiento por el agua, cuya consecuencia es una menor velocidad y un aumento de los costes de combustible. Es un problema en estructuras estáticas, como las columnas de plataformas submarinas de perforación e instalaciones de perforación de petróleo, primero porque la resistencia de capas gruesas de bioincrustaciones a las olas y corrientes puede causar en la estructura tensiones impredecibles y potencialmente peligrosas y, en segundo lugar, porque las bioincrustaciones dificultan inspeccionar defectos en la estructura, como corrosión y fisuras por tensión. Es un problema en tuberías, como tuberías de entrada y salida de agua de refrigeración, porque las bioincrustaciones reducen la superficie de la sección transversal eficaz, con la consecuencia de disminuir los caudales.

Los métodos comerciales más exitosos de inhibir la formación de bioincrustaciones implican usar recubrimientos que contienen sustancias tóxicas para la vida acuática, por ejemplo, cloruro de tributilestaño u óxido cuproso. Sin embargo, estos recubrimientos se consideran cada vez más desfavorables debido a sus efectos perjudiciales, como toxinas que se pueden liberar en el medio acuático. En consecuencia hay necesidad de recubrimientos contra la formación de bioincrustaciones que no liberen materiales notablemente tóxicos.

Desde hace muchos años se sabe (por ejemplo, por las patentes GB 1.307.001 y US 3.702.778) que recubrimientos de caucho de silicona resisten la formación de bioincrustaciones por organismos acuáticos. Se cree que estos recubrimientos presentan una superficie a la que no se pueden adherir fácilmente los organismos y, en consecuencia, se pueden denominar recubrimientos de desprendimiento de bioincrustaciones en lugar de recubrimientos contra la formación de bioincrustaciones. Los cauchos de silicona y compuestos de silicona tienen en general una toxicidad muy baja. El inconveniente de este sistema contra la formación de bioincrustaciones, cuando se aplica a cascos de buques, es que aunque se reduce la acumulación de organismos marinos, se necesitan velocidades del buque relativamente altas para eliminar todas las especies incrustantes. Así, en algunos casos, se ha demostrado que para un desprendimiento eficaz de un casco que ha sido tratado con dicho polímero, es necesario navegar con una velocidad de por lo menos 14 nudos. Por esta razón, los cauchos de silicona han tenido un éxito comercial limitado y hay necesidad de mejorar las propiedades de desprendimiento de bioincrustaciones y contra la formación de bioincrustaciones de estos recubrimientos respetuosos con el medio ambiente.

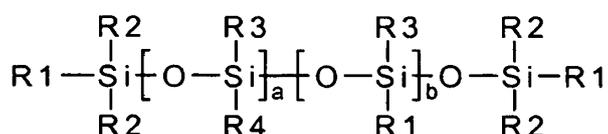
La patente FR 2 537 985 describe una composición de recubrimiento contra la formación de bioincrustaciones que comprende una resina de metilorganosiloxano, un elastómero de silicona, politetrafluoroetileno, un aglutinante acrílico y un disolvente o diluyente.

La patente EP 0 903 389 describe una composición contra la formación de bioincrustaciones que comprende un óxido fotocatalítico, sílice o una resina de silicona y una resina fluorada hidrófoba.

De acuerdo con la solicitud de patente WO 02/074870, se obtiene una mejora adicional proporcionando una composición contra la formación de bioincrustaciones que contiene un polímero fluorado fluido que contiene grupos alquilo o alcoxi. Sin embargo, los polímeros u oligómeros fluorados fluidos que contienen grupos alquilo o alcoxi tienen el inconveniente de que no son adecuados para su uso en recubrimientos transparentes puesto que los recubrimientos que comprenden dichos fluidos no son transparentes sino que tienen una apariencia empañada o lechosa.

La presente invención proporciona una composición de recubrimiento contra la formación de bioincrustaciones que tiene energía superficial baja y propiedades elastómeras adecuadas, disminuye la sedimentación de organismos incrustantes y su fuerza de adherencia y se puede usar como recubrimiento transparente sin una apariencia empañada o lechosa.

La presente invención se refiere a una composición de recubrimiento contra la formación de bioincrustaciones que comprende (i) un polímero curable y (ii) un polímero de organosilicona representado por la fórmula general



50 en la que:

R1, que pueden ser iguales o diferentes, se selecciona de grupos alquilo, arilo y alquenilo, sustituidos opcionalmente con un grupo amino, un grupo oxigenado de fórmula OR^5 , en la que R^5 es hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-6} , y un grupo funcional de acuerdo con la fórmula (I)



5 en la que:

R^6 se selecciona de alquilo, hidroxialquilo y carboxialquilo de 1 a 12 átomos de carbono y polioxialquileno de hasta 10 átomos de carbono;

R^7 se selecciona de hidrógeno, alquilo, hidroxialquilo y carboxialquilo de 1 a 6 átomos de carbono y polioxialquileno de 1 a 10 átomos de carbono (R^7 puede estar unido a R^8 formando un anillo);

10 R^8 es un grupo alquilo de 1-20 átomos de carbono;

R^9 es hidrógeno o un grupo alquilo de 1-10 átomos de carbono, sustituido opcionalmente con grupos oxigenados o nitrogenados;

X se selecciona de O, S y NH;

15 con la condición de que por lo menos un grupo R1 del polímero de organosilicona sea un grupo funcional de acuerdo con la fórmula (I) anterior o una sal derivada del mismo;

R2, que pueden ser iguales o diferentes, se selecciona de alquilo, arilo y alquenilo;

R3 y R4, que pueden ser iguales o diferentes, se seleccionan de alquilo, arilo, polioxialquileno rematado o no rematado, alcarilo, aralquileno y alquenilo;

a es un número entero de 0 a 50.000;

20 b es un número entero de 0 a 100; y

a+b es por lo menos 25.

R2, R3 y R4 se seleccionan preferible e independientemente de metilo y fenilo y más preferiblemente son metilo.

R^6 es preferiblemente un grupo alquilo de 1-2, más preferiblemente de 2-5 átomos de carbono.

25 R^7 es preferiblemente hidrógeno o un grupo alquilo de 1-4 átomos de carbono.

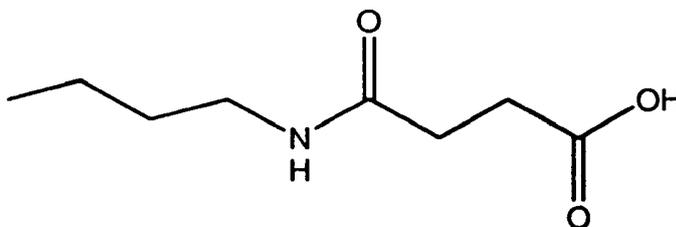
R^8 es preferiblemente un grupo alquilo de 2-10 átomos de carbono.

R^9 es preferiblemente hidrógeno o un grupo alquilo de 1-5 átomos de carbono.

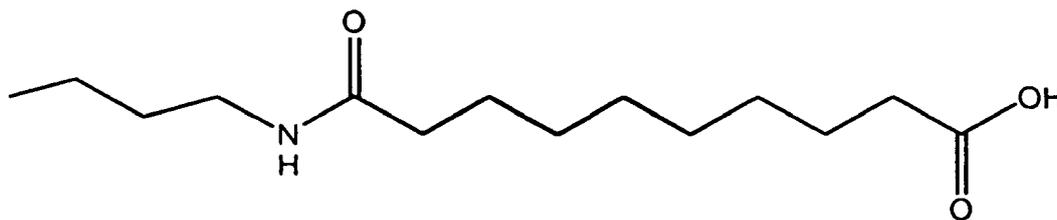
X es preferiblemente un átomo de oxígeno.

a+b varía preferiblemente de 100 a 300.

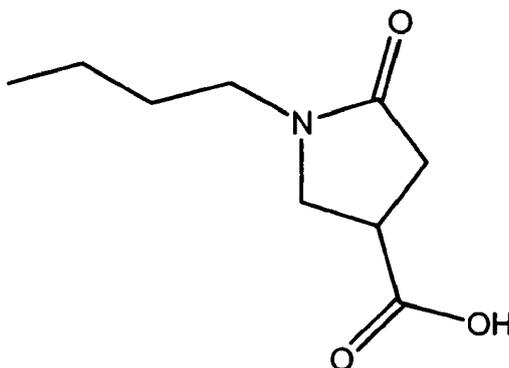
30 En una realización, R^7 es hidrógeno y R^8 es un grupo alquilo de 1-20, preferiblemente de 2-10, más preferiblemente de 2-5 átomos de carbono. Ejemplos de tales grupos funcionales son 1-butanoico-4-amidopropilo



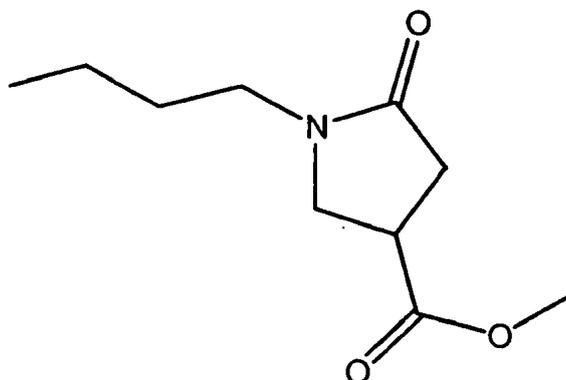
y 1-decanoico-10-amidopropilo



En otra realización, R^7 está unido a R^8 formando un anillo del tipo de la pirrolidona. Ejemplos de grupos funcionales de acuerdo con esta realización son 1-amido-3-carboxipirrolidona-1-propilo



5 y 1-amido-3-metoxipirrolidona-1-propilo



En una realización preferida, el polímero de organosilicona está presente en forma de fluido tanto en la composición de recubrimiento como en el recubrimiento obtenido curando la composición de recubrimiento.

10 En el contexto de la presente invención, un material fluido se define de conformidad con ASTM D4359-90 (1996): Método de ensayo estándar para determinar si un material es sólido o líquido. De acuerdo con este ensayo, se mantiene el material en un recipiente cerrado herméticamente a 38°C. Se quita la tapa y se invierte el recipiente. Se observa el flujo del material del recipiente para determinar si es sólido o líquido. Un material que fluye un total de 50 mm o menos en 3 minutos se considera sólido. En caso contrario, se considera líquido.

Preferiblemente el polímero de organosilicona (fluido) tiene una viscosidad entre 5 y 1.500 cst a 25°C.

15 Se pueden preparar polímeros adecuados de organosilicona de acuerdo con la patente US 6.565.837.

Preferiblemente el polímero de organosilicona no es reactivo con el polímero curable presente también en la composición de recubrimiento y no interviene en ninguna reacción de reticulación.

En la presente memoria, el término "polímero de organosilicona" comprende polímeros ricos en organosilicona y oligómeros de organosilicona.

En una realización preferida, el polímero de organosilicona tiene un peso molecular medio en el intervalo de aproximadamente 500 a 15.000. Cuando el peso molecular es mayor que 15.000, las propiedades antiincrustantes del recubrimiento quedarán comprometidas.

Preferiblemente el polímero de organosilicona está presente en la composición de recubrimiento de la invención en una cantidad de por lo menos 1% en peso, preferiblemente de por lo menos 3% en peso y lo más preferiblemente de por lo menos 5% en peso. Preferiblemente la composición de recubrimiento contiene no más de 40% en peso, más preferiblemente no más de 20% en peso y lo más preferiblemente no más de 10% en peso del polímero de organosilicona. Todos los porcentajes en peso se basan en el peso total de la composición de recubrimiento.

La composición de recubrimiento de la invención comprende además un polímero curable. Preferiblemente este polímero es un polímero que contiene organosiloxano. Más preferiblemente el polímero que contiene organosiloxano comprende unidades repetitivas de estructura general $-\text{[SiR}^{\text{R}'}\text{R}^{\text{R}''}\text{-O]}-$ en la que R' y R'' se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo, arilo, aralquilo y alqueno. En particular se prefiere seleccionar independientemente R' y R'' de metilo y fenilo. Es aún más preferido que tanto R' como R'' sean metilo. También se pueden emplear poliorganosiloxanos cíclicos análogos a los de la fórmula anterior.

Ejemplos más específicos de polímeros adecuados que contienen organosiloxano son polidimetilsiloxanos con funcionalidad hidroxilo y polímeros híbridos acrílicos-siloxano. El polímero más preferido que contiene organosiloxano es un polímero que contiene grupos siloxano sustancialmente exentos de carbono (esto es, que contienen menos de 1% en peso de carbono), por ejemplo, polidimetilsiloxano (PDMS). Otros polímeros adecuados son los descritos en la solicitud de patente WO 99/33927, en particular los polímeros descritos en la página 12, líneas 23-31, a saber, organohidrogenopolisiloxanos o polidiorganosiloxanos. El polisiloxano puede comprender, por ejemplo, un copolímero de unidades de diorganosiloxano con unidades de organohidrogenosiloxano y/o con otras unidades de diorganosiloxano, o un homopolímero de unidades de organohidrogenosiloxano o de unidades de diorganosiloxano.

También se pueden usar, como polímero curable en la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención, polisiloxanos que se pueden reticular mediante una reacción de hidrosililación. Estos polisiloxanos se conocen como "siliconas híbridas" y se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente EP 874032-A2, página 3, líneas 37-53, a saber, polidiorganosiloxanos de fórmula $\text{R}^{\text{R}''}\text{-(SiOR}^{\text{R}''}\text{)}_m\text{-SiR}^{\text{R}''}\text{R}^{\text{R}''}$, en la que cada R'' es independientemente un radical de un hidrocarburo o de un hidrocarburo fluorado, siendo hidrógeno por lo menos dos radicales R'' por molécula, y m tiene un valor medio en el intervalo de aproximadamente 10-1.500. Preferiblemente la silicona híbrida es un hidrogenopolidimetilsiloxano. El peso molecular medio numérico preferido de la silicona híbrida está en el intervalo de aproximadamente 1.000-28.000, que corresponde a un valor de m en el intervalo de aproximadamente 13-380.

Preferiblemente el polímero curable está presente en la composición de recubrimiento de la invención en una cantidad de por lo menos 30% en peso, más preferiblemente de por lo menos 50% en peso y lo más preferiblemente de por lo menos 70% en peso. Preferiblemente la composición de recubrimiento contiene no más de 99% en peso, más preferiblemente no más de 90% en peso y lo más preferiblemente no más de 80% en peso del polímero curable.

Preferiblemente la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención comprende también una o más cargas, pigmentos, catalizadores y/o disolventes.

Ejemplos de cargas adecuadas son sulfato bórico, sulfato cálcico, carbonato cálcico, sílices o silicatos (como talco, feldespato y caolín), pasta/escamas de aluminio, bentonita y otras arcillas. Algunas cargas pueden tener un efecto tixotrópico sobre la composición de recubrimiento. La proporción de cargas puede estar en el intervalo de 0 a 25% en peso, basado en el peso total de la composición de recubrimiento. Ejemplos de pigmentos adecuados son óxido de hierro negro y dióxido de titanio. La proporción de pigmentos puede estar en el intervalo de 0 a 10% en peso, basado en el peso total de la composición de recubrimiento.

Disolventes adecuados incluyen hidrocarburos aromáticos, alcoholes, cetonas, ésteres y mezclas de los anteriores entre sí o con un hidrocarburo alifático. Para minimizar el uso de disolvente por cuestiones medioambientales, es ventajoso usarlo en forma de solución lo más concentrada posible compatible con la técnica de recubrimiento empleada. El contenido de sólidos de la composición de recubrimiento es preferiblemente por lo menos 50% en peso, más preferiblemente por lo menos 70% en peso. El contenido de sólidos es preferiblemente no más de 95% en peso, más preferiblemente no más de 90% en peso y lo más preferiblemente no más de 80% en peso.

Ejemplos de catalizadores adecuados son sales de ácidos carboxílicos de diversos metales, como estaño, cinc, hierro, plomo, bario y circonio. Preferiblemente las sales son sales de ácidos carboxílicos de cadena larga, por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño, dioctoato de dibutilestaño, estearato de hierro, octoato de estaño (II) y octoato de plomo. Otros ejemplos de catalizadores adecuados incluyen compuestos de organobismuto y organotitanio y organofosfatos, como hidrogenofosfato de bis(2-etilhexilo). Otros catalizadores posibles incluyen quelatos, por ejemplo, acetoacetato de dibutilestaño. Además, el catalizador puede comprender un ácido orgánico halogenado que tiene por lo menos un sustituyente halógeno en un átomo de carbono que está en posición α con respecto al grupo ácido y/o por lo menos un sustituyente halógeno en un átomo de carbono que está en posición β con respecto al grupo ácido o un derivado hidrolizable que forma un ácido bajo las condiciones de la reacción de condensación.

5 Dependiendo del tipo de polímero curable, la composición de recubrimiento puede requerir un agente de reticulación. La presencia de un agente de reticulación es necesaria sólo si el polímero curable no puede ser curado por condensación. Esto dependerá de los grupos funcionales presentes en el citado polímero. En general, cuando el polímero comprende grupos alcoxi, no es necesaria la presencia de un agente de reticulación. Si el polímero comprende grupos alcoxi, la presencia de una pequeña cantidad de un catalizador de condensación y agua es en general suficiente para conseguir un curado total del recubrimiento después de su aplicación. En estas composiciones, la humedad atmosférica es en general suficiente para inducir el curado y, como regla, no será necesario calentar la composición de recubrimiento después de su aplicación.

10 El agente de reticulación opcionalmente presente puede ser un agente de reticulación que comprende un silano funcional y/o uno o más grupos oxima. En la solicitud de patente WO 99/33927, página 19, línea 9, a página 21, línea 17, se presentan ejemplos de agentes de reticulación. También se pueden usar mezclas de agentes de reticulación diferentes.

15 La composición de recubrimiento contra la formación de bioincrustaciones de acuerdo con la presente invención se puede aplicar sobre un sustrato mediante técnicas normales, como aplicación con brocha, recubrimiento con rodillo o rociado (sin aire y convencional). Para conseguir la adherencia apropiada al sustrato se prefiere aplicar la composición de recubrimiento a un sustrato imprimado. La imprimación puede ser con cualquier sistema de recubrimiento de imprimación/sellado. Se obtuvieron buenos resultados, en particular con respecto a la adherencia, usando una imprimación que comprende un polímero acrílico con funcionalidad siloxi, un disolvente, un agente tixotrópico, una carga y, opcionalmente, un eliminador de humedad. Dicho compuesto de imprimación se describe en la solicitud de patente WO 99/33927. También es posible aplicar la composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención sobre un sustrato que contiene una capa envejecida de recubrimiento contra la formación de bioincrustaciones. Antes de aplicar la composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención sobre una capa envejecida, ésta se limpia mediante lavado con agua a gran presión para eliminar todo tipo de suciedad. La capa de imprimación descrita en la solicitud de patente WO 99/33927 se puede usar como recubrimiento de unión entre la capa de recubrimiento envejecida y la composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención.

20 Después de que el recubrimiento haya sido curado, aquél se puede sumergir inmediatamente y da protección inmediata contra la formación de bioincrustaciones y de desprendimiento de bioincrustaciones. Como se ha indicado anteriormente, el recubrimiento resultante tiene muy buenas propiedades de protección contra la formación de bioincrustaciones y de desprendimiento de bioincrustaciones. Esto hace a la composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención muy adecuada para usarla en aplicaciones marinas como recubrimiento protector contra la formación de bioincrustaciones. La composición de recubrimiento se puede usar en estructuras tanto estáticas como dinámicas, como cascos de buques, boyas, plataformas petrolíferas, instalaciones de producción de petróleo y tuberías sumergidas en agua. La composición de recubrimiento se puede aplicar sobre cualquier sustrato usado para estas estructuras, como metal, hormigón, madera o resina reforzada con fibras.

35 EJEMPLOS

Ejemplo de síntesis A: Síntesis de 1-metoxipirrolidona-3-amido-1-propilpolidimetilsiloxano

Se añadió 1-amido-3-carboxipirrolidona-1-propilpolidimetilsiloxano fluido a 500 ml de metanol y 0,28 g de ácido p-toluenosulfónico. La mezcla resultante se calentó a reflujo a 60°C durante 5 horas. Esto originó la formación de dos capas. La capa sobrenadante se separó y se concentró en vacío dando un aceite de color naranja.

40 Ejemplo de síntesis B: Síntesis de 1-butanoico-4-amidopropilpolidimetilsiloxano

Se disolvió anhídrido succínico (1 g; 0,01 mol) en tetrahidrofurano y se añadió la mezcla gota a gota en un período de 20 minutos a 43,7 g (0,01 mol) de un PDMS con funcionalidad amina. La solución resultante se calentó a 80°C a reflujo durante 2 horas. Esto originó la formación de dos capas. La capa sobrenadante se separó y se concentró en vacío dando un aceite.

45 Ejemplo de síntesis C: Síntesis de 1-decanoico-10-amidopropilpolidimetilsiloxano

Se disolvió ácido sebácico (2 g; 0,01 mol) en 60 ml de tetrahidrofurano y se añadió la mezcla gota a gota, agitando, a 43,7 g (0,01 mol) de un PDMS con funcionalidad amina. La solución resultante se calentó a 80°C a reflujo durante 5 horas. Esto originó la formación de dos capas. La capa sobrenadante se separó y se concentró en vacío dando un aceite.

Ejemplo 1

Se preparó una composición de recubrimiento de tres componentes con la siguiente formulación:

Componente 1 (Base)

33 g	Polidimetilsiloxano α,ω -hidroxifuncional (viscosidad dinámica 35 poises)
3 g	1-Amido-3-dimetilaminopropilamidopirrolidona-1-propilpolidimetilsiloxano
5 g	Xileno

5 Componente 2 (Agente de curado)

1,7 g	Ortosilicato de tetraetilo
5 g	Xileno

Componente 3 (Solución de catalizador)

0,28 g	Dilaurato de dibutilestaño
2,54 g	Pentano-2,4-diona

Ejemplo 2

10 Se preparó una composición de recubrimiento de tres componentes con la siguiente formulación

Componente 1 (Base)

65 g	Polidimetilsiloxano α,ω -hidroxifuncional
9 g	Xileno

Componente 3 (Agente de curado)

3 g	Ortosilicato de tetraetilo
5 g	1-Amido-3-carboxipirrolidona-1-propilpolidimetilsiloxano
9,5 g	Xileno

15 Componente 3 (Solución de catalizador)

0,5 g	Dilaurato de dibutilo
4,8 g	Pentano-2,4-diona

Ejemplo 3

Se preparó una composición de recubrimiento de tres componentes con la siguiente formulación

Componente 1 (Base)

33 g	Polidimetilsiloxano α,ω -hidroxifuncional
4,5 g	Xileno

Componente 2 (Agente de curado)

1,5 g	Ortosilicato de tetraetilo
2,5 g	1-Metoxipirrolidona-3-amido-1-propilpolidimetilsiloxano
4,5 g	Xileno

Componente 3 (Solución de catalizador)

0,25 g	Dilaurato de dibutylestaño
2,4 g	Pentano-2,4-diona

5 Ejemplo 4

Se preparó una composición de recubrimiento de tres componentes con la siguiente formulación

Componente 1 (Base)

33 g	Polidimetilsiloxano α,ω -hidoxifuncional
4,5 g	Xileno

10 Componente 2 (Agente de curado)

1,5 g	Ortosilicato de tetraetilo
2,5 g	1-Butanoico-4-amidopropilpolidimetilsiloxano
4,5 g	Xileno

Componente 3 (Solución de catalizador)

0,25 g	Dilaurato de dibutilo
2,4 g	Pentano-2,4-diona

Ejemplo 5

15 Se preparó una composición de recubrimiento de dos componentes con la siguiente formulación

Componente 1

92 g	Polímero FR355 [®] (polímero híbrido acrílico/silicona (de Wacker)
5 g	1-Metoxipirrolidona-3-amido-1-propilpolidimetilsiloxano

Componente 2 (Agente de curado)

2,8 g	Catalizador/agente de curado T914 [®] (de Wacker)
-------	--

20 Ejemplo 6

Se preparó una composición de recubrimiento de dos componentes con la siguiente formulación

Componente 1

50 g	Polidimetilsiloxano α,ω -hidroxifuncional
3 g	1-Amido-3-carboxipirrolidona-1-propilpolidimetilsiloxano
1,5 g	Sílice micronizada por corrientes de aire (Aerosil [®])
5 g	Dióxido de titanio (Tiona 472 [®])
3 g	Metiltris(metiletilcetoxima)silano

Componente 2 (Solución de catalizador)

0,04 g	Dilaurato de dibutilestaño
7,5 g	Trimetilbenceno

5 Ejemplo 7: Ensayo contra la formación de bioincrustaciones

10 Se aplicaron las composiciones de los ejemplos 2, 3 y 4 mediante brocha a paneles marinos de madera contrachapada de 60 x 60 cm (espesor de la película seca aplicada 300 μ m aproximadamente) que se habían imprimado con dos recubrimientos de imprimación epoxídica y un recubrimiento acrílico de unión. Se aplicaron seis muestras de cada composición con un cepillo. Como referencia se aplicaron recubrimientos estándar y controles no tóxicos para evaluar el comportamiento relativo y la abundancia y diversidad de los sedimentos de bioincrustaciones sobre los recubrimientos de acuerdo con la invención.

Los paneles de ensayo se sumergieron en balsas diseñadas para la inmersión de superficies experimentales de ensayo y las condiciones eran representativas de las condiciones experimentadas por cascos de embarcaciones o barcos de placer.

15 Los paneles se acoplaron a bastidores de ensayo y se suspendieron verticalmente 0,5 y 1,5 m por debajo de la superficie del agua en cada protocolo de ensayo. Los paneles se inspeccionaron a intervalos regulares para analizar la presencia de bioincrustaciones e integridad del recubrimiento.

20 Los protocolos de ensayo incluían: Newton Ferrers, Reino Unido, que muestra bioincrustaciones típicas procedentes de todas las clases principales de bioincrustaciones, y Brattons, Suecia, que tiene predominio de bioincrustaciones de conchas (animales de cuerpo duro).

25 Se evaluó la extensión de las bioincrustaciones en cuatro categorías principales ecológicamente derivadas de bioincrustaciones: microbioincrustaciones, algas, animales de cuerpo blando y animales de cuerpo duro, y se realizó el análisis visualmente en base a estas cuatro categorías de bioincrustaciones puesto que proporcionan información suficiente para diferenciar comportamientos de los recubrimientos y permiten hacer comparaciones generales entre protocolos de ensayo.

Los resultados se indican en la tabla siguiente. Los datos de esta tabla se refieren a la superficie total cubierta de bioincrustaciones de las superficies de los paneles de ensayo, en porcentajes.

Tabla

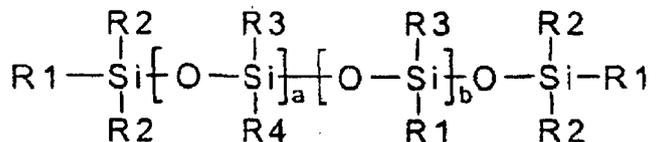
	Brattons, Suecia, 11 semanas	Brattons, Suecia, 22 semanas	Newton Ferrers, Reino Unido, 16 semanas
Ejemplo 2	75,83	14,20	33,33
Ejemplo 3	46,67	23,20	32,50
Ejemplo 4	83,83	33,40	75,67
Recubrimiento estándar contra bioincrustaciones	100,00	31,20	95,50
Sólo imprimación anticorrosiva	100,00	100,00	99,67

5 Esta tabla muestra que, después de cuatro meses de inmersión en aguas del Reino Unido y cinco meses de inmersión en aguas de Suecia, las bioincrustaciones acumuladas fueron significativamente menores que las de sustratos de control recubiertos sólo con la imprimación anticorrosiva y menores que las de un sustrato estándar. Las bioincrustaciones formadas sobre recubrimientos de los ejemplos 2-4 podían ser eliminadas fácilmente con un cepillado ligero mientras que las bioincrustaciones acumuladas sobre los sustratos de control no se podían eliminar de una manera similar.

Además, se debe mencionar que todos los recubrimientos de acuerdo con la presente invención eran transparentes y no tenían apariencia empañada ni lechosa.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de recubrimiento contra la formación de bioincrustaciones, que comprende un polímero curable y un polímero de organosilicona representado por la fórmula general



5 en la que:

R1, que pueden ser iguales o diferentes, se selecciona de grupos alquilo, arilo y alquenilo, sustituidos opcionalmente con un grupo amino, un grupo oxigenado de fórmula OR⁵, en la que R₅ es hidrógeno o un grupo alquilo C¹⁻⁶, y un grupo funcional de acuerdo con la fórmula (I)



10 en la que:

R⁶ se selecciona de alquilo, hidroxialquilo y carboxialquilo de 1 a 12 átomos de carbono y polioxialquilenos de hasta 10 átomos de carbono;

R⁷ se selecciona de hidrógeno, alquilo, hidroxialquilo y carboxialquilo de 1 a 6 átomos de carbono y polioxialquilenos de 1 a 10 átomos de carbono (R⁷ puede estar unido a R⁸ formando un anillo);

15 R⁸ es un grupo alquilo de 1-20 átomos de carbono;

R⁹ es hidrógeno o un grupo alquilo de 1-10 átomos de carbono, sustituido opcionalmente con grupos oxigenados o nitrogenados;

X se selecciona de O, S y NH;

20 con la condición de que por lo menos un grupo R1 del polímero de organosilicona sea un grupo funcional de acuerdo con la fórmula (I) anterior o una sal derivada del mismo;

R2, que pueden ser iguales o diferentes, se selecciona de alquilo, arilo y alquenilo;

R3 y R4, que pueden ser iguales o diferentes, se seleccionan de alquilo, arilo, polioxialquilenos rematado o no rematado, alcarilo, aralquilenos y alquenilo;

a es un número entero de 0 a 50.000;

25 b es un número entero de 0 a 100; y

a+b es por lo menos 25.

2. La composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que en una realización R⁷ es hidrógeno y R⁸ es un grupo alquilo de 1-20 átomos de carbono.

30 3. La composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que R⁷ está unido a R⁸ formando un anillo del tipo de la pirrolidona.

4. La composición de recubrimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el polímero de organosilicona es fluido.

5. La composición de recubrimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el peso molecular medio numérico del polímero de organosilicona es 500-15.000.

35 6. La composición de recubrimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el polímero curable es un polímero que contiene organosiloxano.

7. La composición de recubrimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el polímero curable comprende unidades repetitivas de estructura general -[SiR'R''-O]-, en la que R' y R'' se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo, arilo, aralquilo y vinilo.

8. La composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en la que R' y R" se seleccionan independientemente de metilo y fenilo.

9. Uso de una composición de recubrimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes para inhibir la formación de bioincrustaciones sobre un sustrato en un medio acuático.

5 10. Un sustrato recubierto obtenible aplicando sobre el sustrato la composición de recubrimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8 y curando después la citada composición de recubrimiento.