



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 362 541**

(51) Int. Cl.:

C09D 5/16 (2006.01)

C09D 183/02 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 7/04 (2006.01)

C08K 7/06 (2006.01)

C08K 7/10 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **07815693 .2**

(96) Fecha de presentación : **18.10.2007**

(97) Número de publicación de la solicitud: **2084235**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **05.08.2009**

(54) Título: **Utilización de una composición como revestimiento para evitar el bioensuciamiento marino y desprender la suciedad marina.**

(30) Prioridad: **18.10.2006 US 852771 P**
11.07.2007 EP 07447043

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.07.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.07.2011

(73) Titular/es: **NANOCYL S.A.**
rue de l'Essor 4
5060 Sambreville, BE

(72) Inventor/es: **Beigbeder, Alexandre;**
Bonduel, Daniel;
Claes, Michäel;
Degree, Philippe y
Dubois, Philippe

(74) Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

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

Utilización de una composición como revestimiento para evitar el bioensuciamiento marino y desprender la suciedad marina.

Objeto de la invención

La presente invención se refiere a la utilización de una composición para reducir el ensuciamiento biológico de superficies en contacto permanente o prolongado con el medio marino.

Técnica anterior

La contaminación biológica por el medio marino, que es conocida como bioensuciamiento, ya sea microorgánica o macroorgánica, es un problema importante, no solamente para las instalaciones en tierra que utilizan una gran cantidad de agua de mar, sino también para las instalaciones fuera de la costa y más generalmente para cualquier objeto en contacto permanente o prolongado con el agua de mar, por ejemplo cascos de barcos y sogas, jaulas y redes de acuicultura. El motivo es que los organismos marinos, tales como las algas, mariscos y otros crustáceos les atacan y luego se desarrollan sobre las superficies expuestas, lo que acarrea el perjuicio del funcionamiento correcto y el deterioro de las instalaciones u objetos a los que están acoplados. En particular, pueden bloquear, por ejemplo, las entradas de las válvulas de toma de agua de mar y de este modo reducir la capacidad de absorción de agua de las instalaciones en tierra que utilizan agua de mar, o pueden llegar a adherirse a los cascos de la embarcación, reduciendo su velocidad y aumentando su consumo de combustible.

Las composiciones destinadas a evitar el bioensuciamiento marino y a desprender la suciedad marina se aplican habitualmente a las superficies en contacto permanente con el medio marino para controlar o prevenir la unión o el crecimiento de dichos organismos marinos, o alternativamente para facilitar su eliminación. Dicha composición contiene generalmente uno o más compuestos que son tóxicos para los organismos marinos, que se adhieren a las superficies sumergidas que se desea proteger. Para tener una eficacia duradera, estos compuestos tóxicos adolecen del inconveniente de que debe liberarse en el medio marino mediante el revestimiento o pintura contra el bioensuciamiento marino durante un periodo más o menos prolongado. Como resultado, dicha composición es siempre contaminante, incluso más de tal manera dado que generalmente comprende compuestos tales como mercurio, plomo o arsénico.

Determinados revestimientos o pinturas contra el bioensuciamiento marino contienen compuestos a base de cobre, que son conocidos hace tiempo por su toxicidad para el fitoplancton y otros organismos marinos. El cobre puede estar, por ejemplo, en forma de óxido cuproso, dióxido de cobre, tiocianato de cobre, acrilato de cobre, polvo de cobre en escamas o hidróxido de cobre, y puede desprenderse en el medio marino en forma de iones de cobre. Desgraciadamente, esta solución adolece del inconveniente de no ser duradera. Específicamente, una vez el contenido en cobre del revestimiento se ha agotado, el revestimiento ya no es eficaz. Normalmente, las composiciones tienen dosis muy altas de cobre para proporcionar al revestimiento una vida de servicio más prologada. Sin embargo, la utilización de altas concentraciones de cobre puede dar lugar también a la polución del medio marino.

Las normativas medioambientales se dirigen a la prohibición dentro de pocos años de la utilización de revestimientos contra el bioensuciamiento marino tales como los mencionados anteriormente, pero además a los que contienen derivados de estaño (IV) tales como los óxidos de estaño o tributilestaño, que son todos tóxicos y peligrosos desde el punto de vista medioambiental, en favor de revestimientos alternativos que son más asequibles desde el punto de vista medioambiental.

El documento WO 87/03261 propone especialmente una solución alternativa que consiste en producir, a través de la superficie que va a protegerse, una corriente AC o DC cuya intensidad y frecuencia son suficientes para dar choques eléctricos a los organismos marinos y prevenir su adherencia. Sin embargo, esta solución adolece del inconveniente de ser relativamente poco práctica para su ejecución.

Objetivos de la invención

La presente invención tiene como objetivo proporcionar una composición para evitar el bioensuciamiento marino y/o desprender la suciedad marina que no adolezca de los inconvenientes de la técnica anterior.

En particular, tiene como objetivo proporcionar una composición que es más asequible desde el punto de vista medioambiental y fácil de utilizar.

Asimismo, tiene como objetivo proporcionar una composición que proporciona los soportes, sobre los cuales se aplica una resistencia al ensuciamiento de origen marino.

Se dirige además a proporcionar una composición capaz de reducir la frecuencia de la limpieza de los soportes

sobre los cuales se aplica, y a reducir el tiempo de intervención.

Sumario de la invención

5 La presente invención describe la utilización de una composición que contiene un polímero a base de polisiloxano y nanotubos de carbono como revestimiento para evitar el bioensuciamiento marino y/o desprender la suciedad marina, creando una superficie que no es adhesiva para los organismos marinos.

10 Según las formas de realización específicas, la composición para evitar el bioensuciamiento marino y/o desprender la suciedad marina puede comprender uno o una combinación de cualquiera de las características siguientes:

- los nanotubos de carbono representan en peso entre el 0,01% y el 2,5% del peso total de la composición;
- los nanotubos de carbono representan en peso entre el 0,01% y el 1% del peso total de la composición;
- 15 - los nanotubos de carbono representan en peso entre el 0,05% y el 1% del peso total de la composición;
- los nanotubos de carbono representan en peso entre el 0,05% y el 0,5% del peso total de dicha composición;
- 20 - los nanotubos de carbono representan en peso el 0,1% del peso total de la composición;
- los nanotubos de carbono se seleccionan de entre el grupo constituido por nanotubos de carbono de una sola pared (SWNT), nanotubos de carbono de doble pared (DWNT) y nanotubos de carbono de varias paredes (MWNT);
- 25 - la composición contiene también sepiolita;
- en una composición que contiene sepiolita y nanotubos de carbono, los nanotubos de carbono representan en peso entre el 0,05% y el 0,1% del peso total de la composición y la sepiolita representa en peso entre el 1% y el 3,5% del peso total de la composición.
- 30

Breve descripción de las figuras

35 La figura 1 representa la mejora del desprendimiento de los crustáceos de los revestimientos a base de PDMS que comprenden nanotubos de carbono.

La figura 2 representa la mejora del desprendimiento de los crustáceos de los revestimientos a base de PDMS que comprenden sepiolita (ejemplos comparativos).

40 La figura 3 representa la mejora del desprendimiento de los crustáceos de los revestimientos a base de PDMS que comprenden nanotubos de carbono y sepiolita.

45 La figura 4 representa la mejora del desprendimiento de los crustáceos de los revestimientos a base de PDMS que comprende nanotubos de carbono y sepiolita en comparación con los revestimientos a base de PDMS que comprenden nanotubos de carbono o sepiolita (ejemplos comparativos).

50 La figura 5 representa la mejora del desprendimiento de los crustáceos de los revestimientos a base de PDMS que comprende nanotubos de carbono y sepiolita en comparación con los revestimientos a base de PDMS que comprenden nanotubos de carbono o sepiolita (ejemplos comparativos).

La figura 6 representa el asentamiento de los crustáceos sobre la superficie de los revestimientos a base de PDMS sin cargas (muestra 1c) o que comprende nanotubos de carbono, después de 24 h o de 48 h de inmersión.

55 La figura 7 representa el asentamiento de los crustáceos sobre la superficie de los revestimientos a base de PDMS sin cargas (muestra 1c) o que comprende sepiolita (ejemplos comparativos) o sepiolita y nanotubos de carbono, después de 24 h o de 48 h de inmersión.

60 La figura 8 representa una comparación de la mejora del desprendimiento de los crustáceos de los revestimientos a base de PDMS que contiene nanotubos de carbono según los dos procedimientos para dispersar los nanotubos de carbono en la matriz a base de PDMS (muestra 008: obtenida utilizando una premezcla, muestra 010: obtenida sin utilizar una premezcla).

65 La figura 9 representa la cantidad de esporas (o biomasa) del alga marina *Ulva* que tiene revestimientos a base de PDMS colonizados que comprenden nanotubos de carbono y sepiolita o que comprenden nanotubos de carbono o sepiolita (ejemplos comparativos) en comparación con el blanco sin cargas (muestra 1c). N=1350, barras de errores: $\pm 2 \times$ error estándar.

La figura 10 representa la eliminación de la biomasa de esporulas de *Ulva* del revestimiento a base de PDMS que comprende diferentes cargas de nanotubos de carbono, en comparación con la eliminación del blanco sin cargas (muestra 1c) después de aplicar una fuerza de flujo de 41,7 Pa de agua de mar a la superficie. N = 540, barras de error = $\pm 2 \times$ error estándar.

La figura 11 representa la eliminación de la biomasa de esporulas de *Ulva* de los revestimientos a base de PDMS que comprenden el 0,1% de nanotubos de carbono (preparados utilizando diferentes procedimientos y con diferentes lotes de nanotubos de carbono), en comparación con la eliminación del blanco sin cargas (muestra 1c). N = 540, barras de error = $\pm 2 \times$ error estándar.

La figura 12 representa la eliminación de la biomasa de esporulas de *Ulva* de los revestimientos a base de PDMS que comprenden diferentes cargas de sepiolita (ejemplos comparativos) en comparación con la eliminación del blanco sin cargas (muestra 1c). N = 540, barras de error = $\pm 2 \times$ error estándar.

La figura 13 representa la eliminación de la biomasa de esporulas de *Ulva* de los revestimientos a base de PDMS que contiene dos cargas de sepiolita (1% [muestra-021, muestra-023] o 3,5% [muestra-022, muestra-024]) y nanotubos de carbono (0,05% [muestra-021, muestra-022] o 0,1% [muestra-023, muestra-024]) en comparación con la eliminación del blanco sin cargas (muestra 1c). N = 540, barras de error = $\pm 2 \times$ error estándar.

La figura 14 representa una comparación de la eliminación de las esporulas de *Ulva* de los revestimientos mezclados de nanotubos de carbono con revestimientos a base de sepiolita PDMS (como se detalla en la figura 13) con eliminación de los revestimientos con las cargas presentes individualmente en las mismas cargas. Muestra 007 = 0,05% de CNT, muestra 017 = 1% de sepiolita (ejemplo comparativo), muestra 018 = 3,5% de sepiolita (ejemplo comparativo), N = 540, barras de error = $\pm 2 \times$ error estándar.

La figura 15 representa una comparación de la eliminación de las esporulas de *Ulva* de los revestimientos mezclados de nanotubos de carbono con revestimientos a base de sepiolita PDMS (como se detalla en la figura 13) con eliminación de los revestimientos con las cargas presentes individualmente en las mismas cargas. Muestra 008 = 0,1% de CNT, muestra 017 = 1% de sepiolita (ejemplo comparativo), muestra 018 = 3,5% de sepiolita (ejemplo comparativo).

La figura 16 representa la variación en viscosidad del precursor del polímero en función de la cantidad de carga para los compuestos que comprenden nanotubos de carbono, sepiolita o Cloisite 30B.

La figura 17 representa la variación en viscosidad del precursor del polímero en función de la cantidad de carga para las composiciones que comprenden nanotubos de carbono de diferente naturaleza.

Descripción detallada de la invención

Para estudiar el problema de obtención de una composición para evitar el bioensuciamiento marino y/o desprender la suciedad marina, que sea fácil de utilizar e inocua para la vida marina, y que tenga la ventaja de facilitar el desprendimiento o evacuación de los organismos y algas que pueden haberse llegado a unir al soporte o superficie revestida con dicha composición, la invención propone la utilización de una composición que comprende una nanocarga cilíndrica en un polímero a base de polisiloxano. Al crear una superficie que es muy poco adhesiva para los organismos marinos, estos organismos son incapaces de agarrarse de forma duradera a la superficie revestida con el revestimiento según la invención, y pueden retirarse más fácilmente.

El término “soporte” significa cualquier material que puede revestirse con un polímero, y el término “superficie” significa cualquier superficie, ya sea interior o exterior, vertical u horizontal, de cualquier cuerpo u objeto. Sin ser restrictivo, los soportes afectados pueden ser soportes flexibles o soportes no flexibles. Pueden ser, por ejemplo, componentes de metal, plástico, vidrio o cerámica, o alternativamente soportes poliméricos o elastoméricos.

La expresión “nanocarga cilíndrica” significa una carga que tiene la forma de cilindro, aguja o fibra, y de las cuales dos de las tres dimensiones de la carga son inferiores a 100 nm o incluso del orden de uno a pocas decenas de nanómetros.

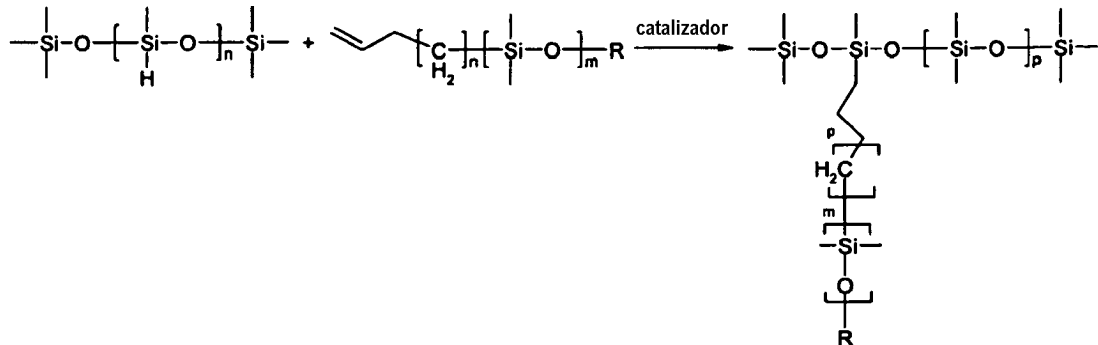
La composición según la invención tiene propiedades no adhesivas con respecto a los organismos marinos y/o a las algas marinas, y presenta la ventaja de ser capaz de obtener un revestimiento fuerte y flexible que no se agrieta o se llega a fisurar. La composición puede aplicarse con buena adhesión a toda la superficie, si la superficie es, por ejemplo, de madera, metal, vidrio o plástico.

Según una forma de realización preferida de la invención, el polímero a base de polisiloxano utilizado es Sylgard 184 de Dow Corning, que es una resina que se reticula por hidrosililación.

La expresión “resina que se reticula por hidrosililación” significa una resina obtenida a partir de dos precursores de

tipo polisiloxano, uno que comprende grupos vinilo y el otro grupo hidrosilano.

La reticulación consiste en una reacción de adición de los grupos de hidrosilano a los grupos vinilo (Esquema 1).

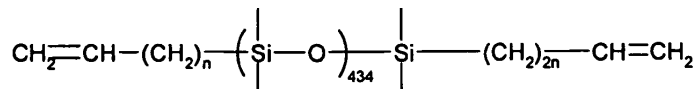


Esquema 1

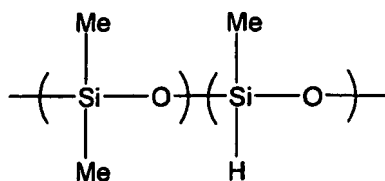
La composición de la resina Sylgard 184 de Dow Corning se proporciona en la Tabla 1 y la estructura química de los componentes se proporciona en los Esquemas 2 a 5.

Tabla 1: Composición de la resina

	Precursor A	Precursor B
Naturaleza y porcentaje del constituyente 1	SFD 117 al 67% terminado en PDMS vinilo	Polímero Si-H (0,76% H, MDD(H)) 60%
Naturaleza y porcentaje del constituyente 2	VQM 1 (2% de vinilo) 31%	SFD 117 39%
Naturaleza y porcentaje del constituyente 3	0,14% de catalizador de platino	Inhibidor de metilciclotetra-siloxano 1%
Otros constituyentes	Compuestos cíclicos y silicona volátil de bajo peso molecular (1,5%) y xileno (0,7%)	
Viscosidad dinámica	4817 cP	89,1 cP



Esquema 2: SFD 117, polisiloxano que lleva grupos vinilo



Esquema 3: Polímero de tipo polisiloxano que lleva grupos hidrosilano

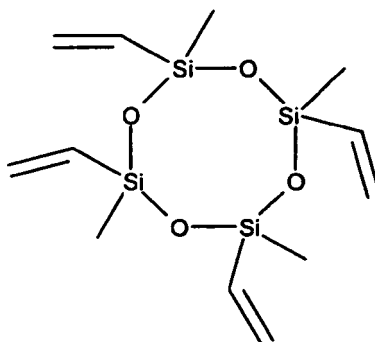


Tabla 2: (continuación)

Muestras	Descripción
009	Sylgard 184 con cargas (0,1% de CNT) obtenida sin utilizar premezcla
010	Sylgard 184 con cargas (0,1% de CNT) obtenida sin utilizar premezcla
011	Sylgard 184 con cargas (0,3% de CNT)
012	Sylgard 184 con cargas (0,5% de CNT)
013	Sylgard 184 con cargas (0,1% de CNT)
014	Sylgard 184 con cargas (2,5% de CNT)
021	Sylgard 184 con cargas (0,05% de CNT y 1% de sepiolita)
022	Sylgard 184 con cargas (0,05% de CNT y 3,5% de sepiolita)
023	Sylgard 184 con cargas (0,1% de CNT y 1% de sepiolita)
024	Sylgard 184 con cargas (0,1% de CNT y 3,5% de sepiolita)

- 5 Con respecto al estudio de la adhesión de crustáceos, las muestras se sumergieron previamente durante siete días en un depósito que contenía agua purificada por ósmosis inversa o en agua de mar artificial durante una hora antes que comenzara el ensayo. El protocolo del ensayo de asentamiento es el descrito en las páginas 19 y 20 del Biological Workshop Manual (BWM, AMBIO Biological evaluation workshop, Universidad de Birmingham, R.U., 21 a 22 de abril de 2005) con una ligera modificación. Se colocan larvas de lapa (cípridos) de aproximadamente veintitrés días en las muestras de revestimiento en 1 ml de agua de mar artificial, antes de que se incuben durante un periodo comprendido entre 24 y 48 a 28°C. Después de 24 horas, cada una de las muestras de revestimiento se inspeccionó para obtener el porcentaje de asentamiento. Después de un período adicional de 24 horas, los portaobjetos se inspeccionaron de nuevo y los datos de asentamiento se obtuvieron durante un período de 48 horas en total.
- 10
- 15 La fuerza necesaria para despegar las lapas de los revestimientos a base de PDMS se mide a continuación utilizando un dispositivo ideado para este fin y el asentamiento en los diferentes revestimientos a base de PDMS se normaliza a la muestra patrón 1c (es decir el revestimiento a base de PDMS sin ninguna carga).

- 20 La evaluación de la adhesión de los crustáceos a la superficie revestida con las composiciones según la invención, tiene en cuenta principalmente dos parámetros: uno se refiere a la fuerza, por unidad de área, que debe aplicarse para despegar el crustáceo de la superficie y la segunda se refiere al estado de la superficie una vez que el crustáceo se ha retirado específicamente, los crustáceos se adhieren a las superficies por medio de un pegamento producido por el organismo y, después de su desprendimiento pueden permanecer sobre el área de contacto del crustáceo una superficie que está “todavía contaminada”, con los residuos del pegamento o con parte del propio crustáceo.
- 25

- Los revestimientos que permiten al crustáceo desprenderse fácilmente de la superficie con un mínimo de residuos orgánicos después del desprendimiento del organismo se consideran que tienen buenas propiedades de desprendimiento de la suciedad marina. A partir de la fuerza que debe aplicarse para retirar el crustáceo de la superficie de los revestimientos, puede determinarse una “mejora” de las propiedades de desprendimiento de las lapas, normalizada a PDMS sin carga (muestra 1c). Por ejemplo, ya que la fuerza aplicada para retirar las lapas de la muestra 1c de referencia es de 0,24 N.mm², y como la fuerza que debe aplicarse a la muestra 007 es 0,201 N.mm², de este modo la mejora observada para la muestra 007 es de 0,039 N.mm², lo que representa el 16,25% de la fuerza correspondiente a la muestra 1c. Normalizada a la muestra 1c (muestra 1c=100%), la mejora observada para la muestra 007 es por consiguiente del 116,25%.
- 30
- 35

Según las figuras 1 a 5, se mejora el rendimiento del desprendimiento de lapas de un polímero a base de PDMS que contiene nanotubos de carbono y/o sepiolita.

- 40 Preferentemente, como se muestra en la figura 1, el revestimiento puede comprender en peso 0,01% a 1% de nanotubos de carbono, y más preferentemente entre 0,05% y 1%. De hecho, la presencia de nanotubos de carbono en el revestimiento a base de PDMS mejora las propiedades de desprendimiento de las lapas del revestimiento (es decir, nanotubos de carbono en un revestimiento a base de PDMS reducen la fuerza requerida para despegar las lapas), excepto para la muestra 005 (0,01% de nanotubos de carbono) para la cual la mejora no es significativa). Por lo tanto, el revestimiento a base de PDMS que comprende del 0,05 al 1% de nanotubos de carbono, la mejora observada está comprendida entre aproximadamente el 16% y aproximadamente el 38%.
- 45

- Preferentemente, como se muestra en la figura 2 para las muestras comparativas, el revestimiento a base de PDMS puede comprender en peso del 0,1 al 1% de sepiolita. De hecho, la presencia de sepiolita en el revestimiento a base de PDMS mejora también las propiedades de desprendimiento de las lapas del revestimiento. Para un contenido del 0,1 al 1% de sepiolita, la mejora observada es de alrededor del 14% a alrededor del 32%. Para las muestras que comprenden el 3,5% (muestra 018) y el 7% de sepiolita (muestra 019) no existe ninguna mejora significativa en comparación con el revestimiento a base de PDMS sin carga. El resultado observado para la muestra 020 (10% de sepiolita) puede ser debido a un artefacto en la manipulación.
- 50

Preferentemente, el revestimiento puede comprender nanotubos de carbono y sepiolita (figura 3). Preferentemente, el revestimiento puede comprender de 0,05 a 0,1% en peso de nanotubos de carbono y de 1 al 3,5% en peso de sepiolita.

En las figuras 4 y 5, la mejora en la liberación de las lapas de las muestras 021 (0,05% de CNT+1% de sepiolita), 022 (0,05% de CNT+3,5% de sepiolita), 023 (0,1% de CNT+1% de sepiolita) y 024 (0,1% de CNT+3,5% de sepiolita) se compara a las muestras 007 (0,05% de CNT), 008 (0,1% de CNT), 017 (1% de sepiolita), 018 (3,5% de sepiolita). Parece que la mejora con las cargas mezcladas puede no atribuirse claramente a los nanotubos de carbono o a la sepiolita.

Los estudios de asentamiento de las lapas (figuras 6 y 7) sugieren que, comparados con los revestimientos sin carga (muestra 1c) la presencia de nanotubos de carbono (figura 6) no impide el asentamiento de dichos revestimientos después de 48 h de inmersión, y solamente una ligera prevención puede observarse después de 24 h de inmersión. En cuanto a los revestimientos que contienen sepiolita (figura 7), puede señalarse que dichos revestimientos tienen mejor actividad contra el asentamiento en comparación con el revestimiento a base de PDMS sin carga. Sin embargo, comparado con un soporte de poliestireno o vidrio (datos no mostrados) los revestimientos a base de PDMS que contienen sepiolita y/o nanotubos de carbono impiden claramente la adherencia de los crustáceos.

Los revestimientos según la presente invención, presentan la ventaja de no ser ambientalmente tóxicos o peligrosos. Se determinó el porcentaje de mortalidad de los cípridos (Tabla 3).

Tabla 3: % de mortalidad media después de 24 y 48 horas

	Muestras	% de mortalidad media después de 24 h	Intervalo de confianza del 95% después de 24 h	% de mortalidad media después de 48 h	Intervalo de confianza del 95% después de 48 h
	1c	2,98	2,60	2,98	2,60
Muestras comparativas	015	1,69	1,86	1,69	1,86
	016	0,86	1,13	1,27	1,30
	017	2,55	3,32	2,52	3,31
	018	3,75	2,62	4,19	2,55
	019	0,00	0,00	0,00	0,00
	020	1,39	1,40	0,56	1,03
Muestras según la invención	005	0,42	0,82	0,83	1,10
	007	0,46	0,91	0,46	0,91
	008	0,00	0,00	0,00	0,00
	009	0,44	0,86	0,44	0,86
	010	0,42	0,82	0,86	1,13
	011	3,65	4,06	3,65	4,06
	012	0,86	1,13	0,86	1,13
	013	0,00	0,00	0,42	0,82
	014	1,71	1,91	2,09	1,94
	021	8,16	5,34	8,16	5,34
	022	5,83	4,32	3,75	4,02
	023	6,71	6,07	6,71	6,07
	024	6,27	5,92	6,27	5,92

Se observó un bajo nivel de mortalidad (Tabla 3), que es coherente con los niveles de fondo (es decir, el de los controles internos de laboratorio) de mortalidad. También se observaron algunos casos de numerosos cípridos secándose en el borde las muestras. Esto explica los niveles de mortalidad más elevados en la muestra 017, 018 y 021 a 024 (mejor que cualquier efecto tóxico). Sin embargo, no se observó ningún comportamiento anormal.

El revestimiento para evitar el ensuciamiento y/o desprender la suciedad puede procesarse por cualquier procedimiento adecuado. Preferentemente, según la figura 8, el revestimiento para evitar el ensuciamiento y/o para desprender la suciedad que comprende nanotubos de carbono puede procesarse utilizando un procedimiento de dos etapas que consiste en formar una premezcla que comprende nanotubos de carbono, y a continuación mezclar y/o diluir esta premezcla con una hélice de paletas para obtener la composición deseada.

El procedimiento analítico en relación con los estudios de colonización celular está de acuerdo con el apartado 4.2 del Biological Workshop Manual (BWM, AMBIO Biological evaluation workshop, Universidad de Birmingham, R.U., 21 a 22 de abril de 2005; *Ulva* Sporeling Growth). Las esporas se liberan de las plantas recogidas en el litoral. La concentración de esporas se ajusta a una concentración estándar, por ejemplo 1×10^6 esporas/ml. Cada una de las muestras de revestimiento (Tabla 2) se sumerge en 30 litros de agua destilada durante una semana y a continuación

en agua de mar artificial durante 1 hora, en la oscuridad, en presencia de las células de colonización (esporas del alga marina *Ulva*) antes de añadir el medio de cultivo. Las muestras se incuban a continuación en una incubadora iluminada durante 6 días, refrescándose el medio cada 2 días. La biomasa en cada portaobjetos se cuantifica por la medición de la cantidad de clorofila presente. Esto se cuantifica directamente por la fluorescencia *in situ* utilizando, por ejemplo, un lector de placas.

Después de 6 días de cultivo, la cantidad de células (o biomasa) que se llega a adherir a las superficies se evalúa por la determinación de la fluorescencia *in situ* (apartado 4.2.1 del Biological Workshop Manual, AMBIO Biological evaluation workshop, Universidad de Birmingham, R.U., 21 a 22 de abril de 2005) en virtud de la autofluorescencia de la clorofila del pigmento fotosintético por medio de un lector fluorescente que emite luz de longitud de onda 430 nm, que excita la clorofila contenida dentro de los cloroplastos de las células de algas que crecen en la superficie de la muestra y a continuación se mide la luz de 630 nm, que se emite a medida que el pigmento vuelve al “estado de reposo”. Este procedimiento de cuantificación de biomasa presenta la ventaja de ser relativamente rápido y no destructivo.

Se determinó la fuerza de la adhesión de la espórrula por exposición a una tensión de cizallamiento de 41,7 Pa en un aparato de canal de agua (apartado 4.3.1 del Biological Workshop Manual, AMBIO Biological evaluation workshop, Universidad de Birmingham, R.U., 21 a 22 de abril de 2005). El aparato de canal de agua permite la determinación precisa de la tensión de cizallamiento de la pared a partir de las mediciones del caudal. El canal de flujo puede sostener, por ejemplo, 6 muestras (portaobjetos de microscopio con o sin revestimiento). Un sistema de cultivo en lecho de altura variable permite a cada muestra ajustarse de modo que la superficie se purga con la pared del canal circundante. Se crea flujo turbulento en una sección con relación de aspecto bajo de 60 cm de longitud del canal que precede a la muestra. Por ejemplo, los caudales de agua de mar (Instant Ocean) hasta de 4,9 m.s⁻¹ generan tensiones de cizallamiento de la pared hasta de 56 Pa. La exposición de las muestras al flujo puede normalizarse por ejemplo a 5 min. Las tensiones de cizallamiento de la pared pueden determinarse, por ejemplo, a partir de las mediciones de la pérdida de carga en la dirección del flujo utilizando la ecuación de Navier-Stokes promediadas por Reynolds.

Como se muestra en la figura 9, no existe ninguna diferencia significativa entre la cantidad de esporas que han colonizado los diferentes revestimientos a base de PDMS. Ninguno de los revestimientos ensayados parece ser menos hospitalario para las esporas del alga marina *Ulva*. Con respecto a la muestra 008 para la que la biomasa de *Ulva* es notablemente mayor que la referencia (1c), esta observación puede reflejar diferencias en la densidad del asentamiento inicial de las esporas de *Ulva*.

Para evaluar la adhesión de las esporas a las diferentes superficies, los revestimientos a base de PDMS se exponen a un flujo de agua de mar, de una fuerza de 41,7 Pa, para retirar un máximo de esporas. El número de células que queda en la superficie de los revestimientos se cuenta a continuación y el porcentaje de células despegadas se determina (figuras 10 a 15).

Parece que la presencia de nanotubos de carbono (figura 10) o de sepiolita (figura 11) permite al revestimiento a base de PDMS aumentar el porcentaje de células despegadas de la superficie del revestimiento. En otras palabras, en un revestimiento a base de PDMS que comprende nanocargas cilíndricas, las esporas del alga marina *Ulva* se adhieren menos fuertemente que sobre de un revestimiento de PDMS sin carga. El rendimiento de liberación de la suciedad del polímero se mejora de este modo.

Preferentemente, tal como se muestra en la figura 10, el revestimiento puede comprender en peso entre el 0,01 y el 2,5% de nanotubos de carbón, más preferentemente entre el 0,05 y el 0,5%, y aún más preferentemente 0,1% en peso de nanotubos de carbón.

Preferentemente, como se muestra en la figura 11, el revestimiento se procesa utilizando una premezcla que se mezcla a continuación y/o se diluye utilizando una hélice de paletas.

Preferentemente, como se muestra en la figura 12, para las muestras comparativas, el revestimiento a base de PDMS puede contener en peso del 0,1% al 10% de sepiolita.

Preferentemente, el revestimiento puede contener nanotubos de carbono y sepiolita (figura 13). Preferentemente, el revestimiento puede contener del 0,05 al 0,1% en peso de nanotubos de carbono y del 1 al 3,5% en peso de sepiolita.

En la figura 14, la separación de la espórrula *Ulva* de las muestras 007 (0,05% de CNT), 017 (1% de sepiolita) y 018 (3,5% de sepiolita) se compara con las muestras 021 (0,05 de CNT+1% de sepiolita) y 022 (0,05% de CNT+3,5% de sepiolita). Parece que, la separación de la espórrula *Ulva* de los revestimientos que contienen cargas mezcladas (a 0,05% de nanotubos de carbono) puede ser en gran medida atribuible a los nanotubos de carbono. Sin embargo, la comparación (figura 15) de la separación de la espórrula *Ulva* de las muestras 008 (0,01% de CNT), 017 (1% de sepiolita), 018 (3,5% de sepiolita) con las muestras 023 (0,1% de CNT+1% de sepiolita) y 024 (0,1% de CNT+3,5% de sepiolita) demuestran que, a 0,1% de nanotubos de carbono, las cargas mezcladas

presentan una eliminación aumentada de la espórida *Ulva*, lo que sugiere un efecto sinérgico entre los nanotubos de carbono y la sepiolita.

El efecto de los nanotubos de carbono sobre la viscosidad de una composición a base de PDMS, en particular las propiedades del viscosímetro de un precursor A, posibilita prever la aplicación de este precursor a brocha o un rodillo de pintura para las formas de realización concretas de la invención en la que la nanocarga cilíndrica de la composición comprende al menos nanotubos de carbono, es decir una composición en la que la nanocarga cilíndrica comprende nanotubos de carbono y uno u otras nanocargas cilíndricas más que no son nanotubos de carbono, o una composición en la que la nanocarga cilíndrica consiste en nanotubos de carbono.

El efecto de los nanotubos de carbono sobre la viscosidad de los constituyentes del polímero en el que se incorporan, especialmente del precursor A, se ilustra en la figura 16. La viscosidad del precursor A que contiene nanotubos de carbono de múltiples paredes está notablemente aumentada en comparación con las composiciones más habituales que contienen cargas a base de arcilla.

Como se muestra en la figura 17, la viscosidad del precursor A varía en función de diferentes parámetros tales como el tamaño, el diámetro y la pureza de los nanotubos de carbono.

Parece que el contenido en carga inferior al 1% en peso de nanotubos de carbono permite un aumento significativo en la viscosidad y más específicamente con nanotubos de carbono que no han experimentado ningún tratamiento después de la síntesis. Estos nanotubos conducen a un aumento significativo en la viscosidad del polímero con contenidos en carga muy bajos de entre el 0,2% y el 0,3% en peso. Este aumento sorprendente en viscosidad se explica por la muy alta afinidad de los nanotubos de carbono en bruto para el polímero de polisiloxano, como se muestra por las mediciones tomadas por medio de una prueba de "caucho ligado" (Tabla 4). El procedimiento experimental de esta prueba consiste en extraer 3,5 g de la mezcla precursor A y nanotubos de carbono con 30 ml de disolvente (heptano) durante 4 horas a 25°C. Después de centrifugar y evaporar el disolvente el residuo anhidro se pesa para determinar la cantidad de polímero PDMS unido a los nanotubos de carbono. La Tabla 3 demuestra que las nanocargas cilíndricas, los nanotubos de carbono o la sepiolita, tienen mayor afinidad para el precursor A en comparación con la carga de tipo plaqueta tal como Cloisite 30B.

Tabla 4: Afinidad de los nanotubos de carbono para la matriz del polímero de la composición

Composición	Cantidad (en gramos) de PDMS unida por gramo de cargas	Comentarios
0,5% en peso de nanotubos de carbono (MWNT)	60	Excelente afinidad
0,1% en peso de nanotubos de carbono (MWNT)	107	
5% en peso de sepiolita	1,2	Buena afinidad
0,5% en peso de sepiolita	2,5	
0,5% en peso de cloisita 30B	~0,1	Sin afinidad

De este modo, las propiedades viscosimétricas del precursor A que contiene una pequeña cantidad de nanotubos de carbono le permiten que sea aplicada a brocha, a rodillo de pintura, por atomización o con una máquina de aplicación manual, para revestir la superficie de un material. Sin embargo, la aplicación de la composición según la invención a un soporte o a una superficie puede realizarse por cualquier medio adecuado. Por ejemplo, la aplicación puede realizarse por moldeo a inyección o por moldeo.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de una composición que comprende un polímero a base de polisiloxano y nanotubos de carbono como revestimiento para evitar el bioensuciamiento marino y/o para desprender la suciedad marina, creando una superficie a la cual no pueden adherirse los organismos marinos.
2. Utilización de una composición según la reivindicación 1, en la que los nanotubos de carbono representan en peso entre el 0,01% y el 2,5% del peso total de dicha composición.
3. Utilización de una composición según la reivindicación 2, en la que los nanotubos de carbono representan en peso entre el 0,01% y el 1% del peso total de dicha composición.
4. Utilización de una composición según la reivindicación 3, en la que los nanotubos de carbono representan en peso entre el 0,05% y el 1% del peso total de dicha composición.
5. Utilización de una composición según la reivindicación 4, en la que los nanotubos de carbono representan en peso entre el 0,05% y el 0,5% del peso total de dicha composición.
6. Utilización de una composición según la reivindicación 5, en la que los nanotubos de carbono representan en peso el 0,1% del peso total de dicha composición.
7. Utilización de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que los nanotubos de carbono se seleccionan de entre el grupo constituido por nanotubos de carbono de una sola pared (SWNT), nanotubos de carbono de doble pared (DWNT) y nanotubos de carbono de varias paredes (MWNT).
8. Utilización de una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha composición comprende asimismo sepiolita.
9. Utilización según la reivindicación 8, en la que los nanotubos de carbono representan en peso entre el 0,05% y el 0,1% del peso total de dicha composición y la sepiolita representa en peso entre el 1% y el 3,5% del peso total de dicha composición.

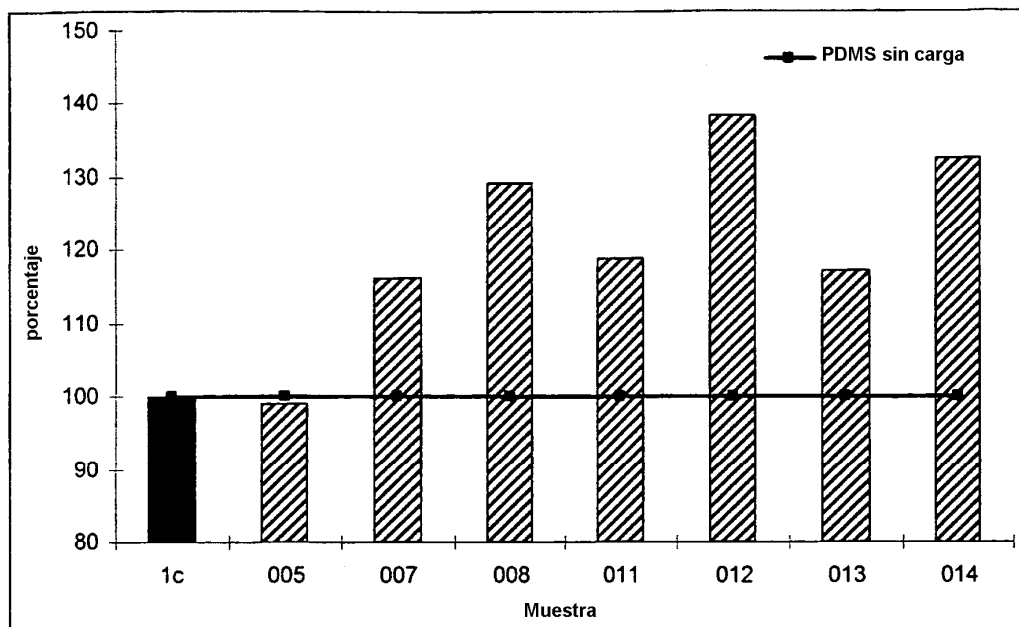


Fig. 1

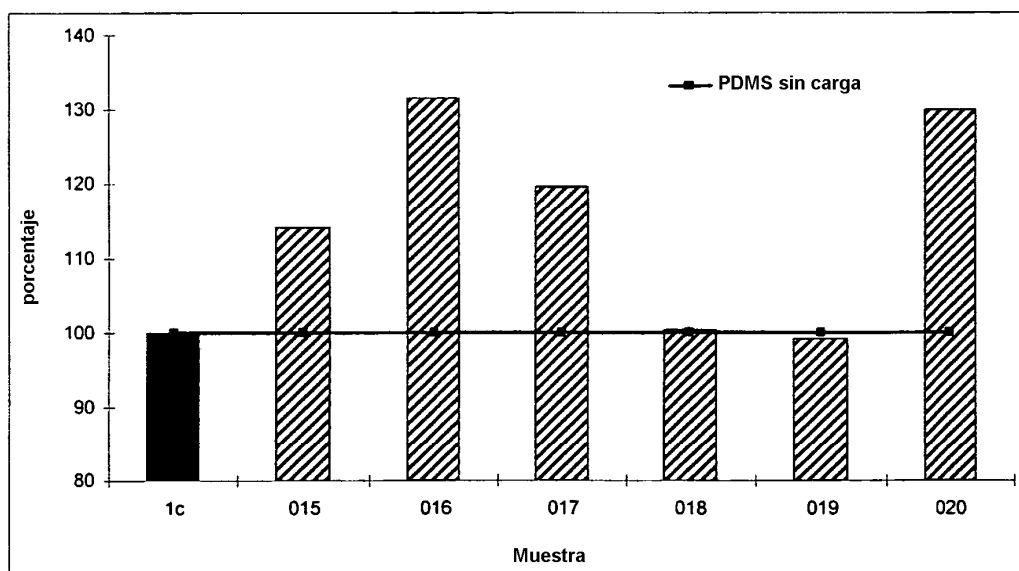


Fig. 2

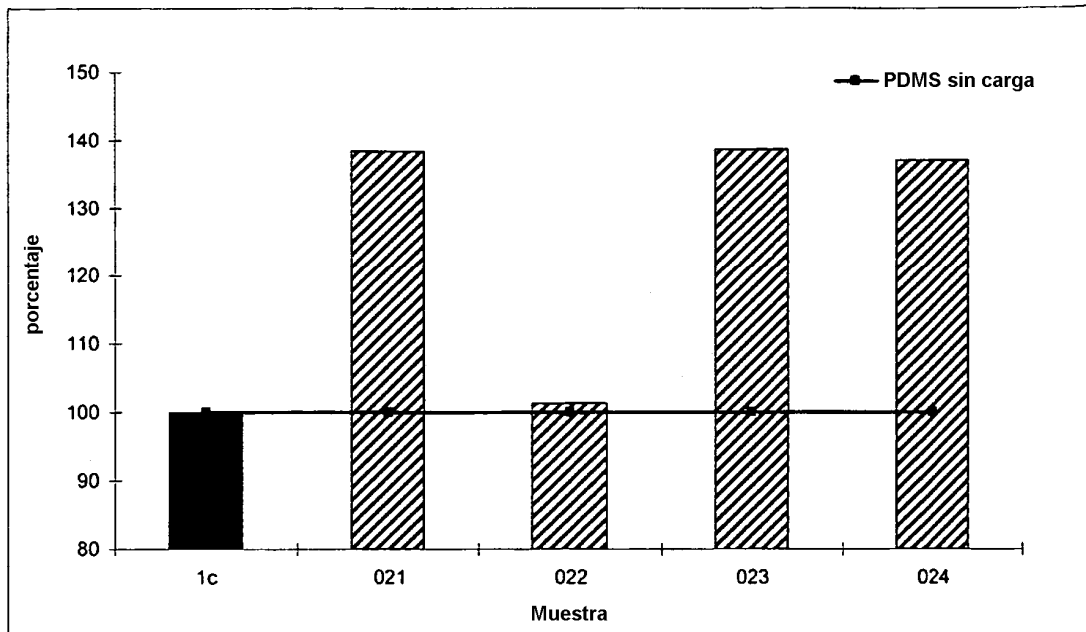


Fig.3

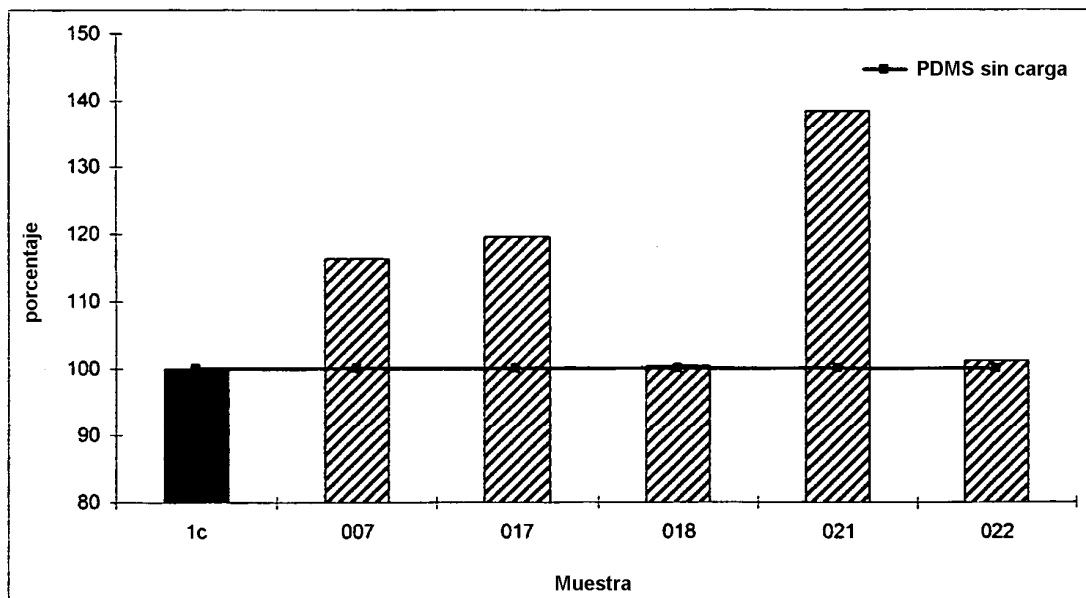


Fig.4

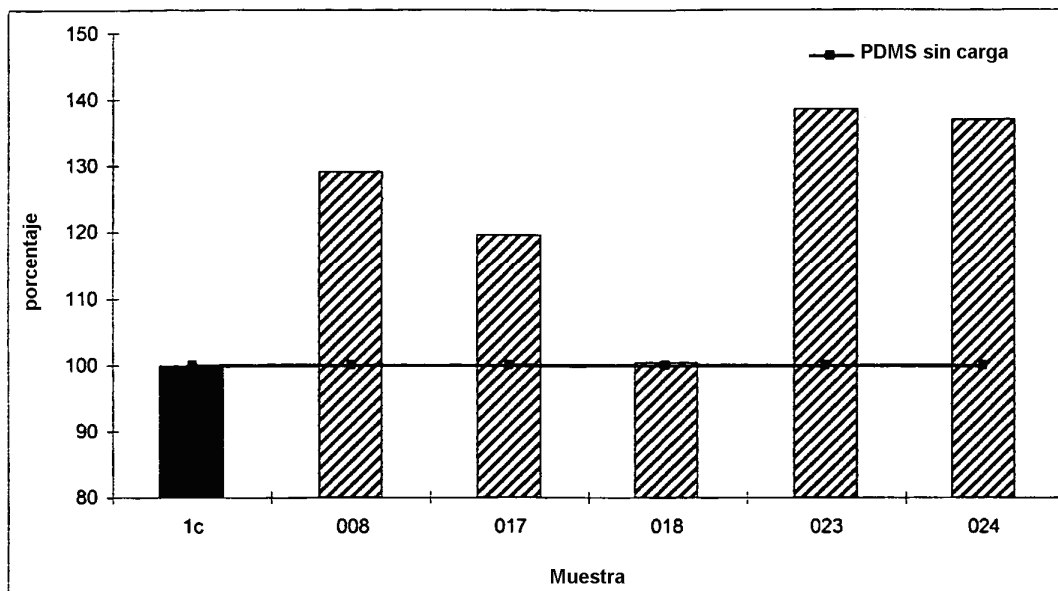


Fig.5

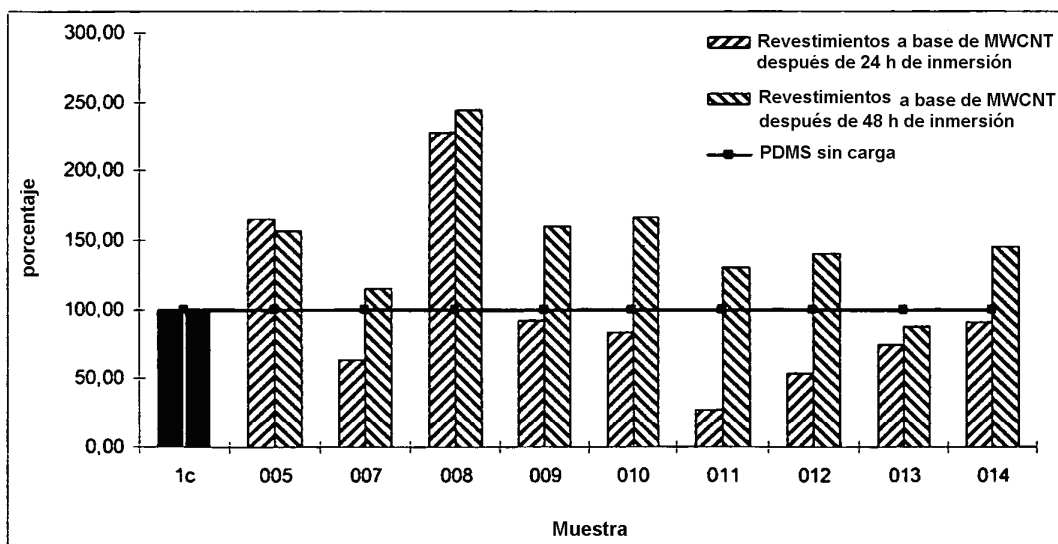


Fig.6

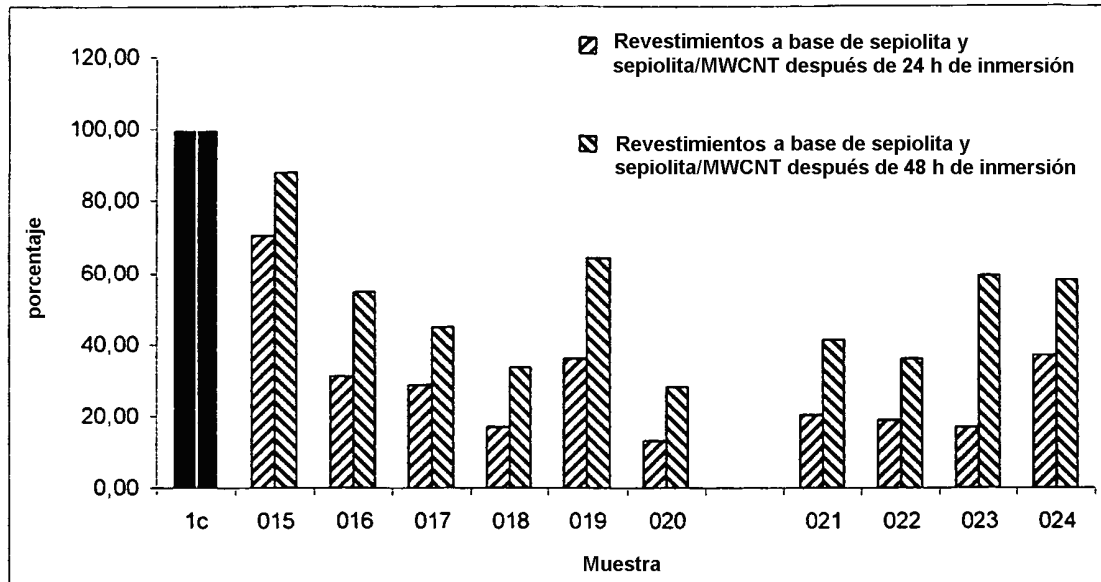


Fig.7

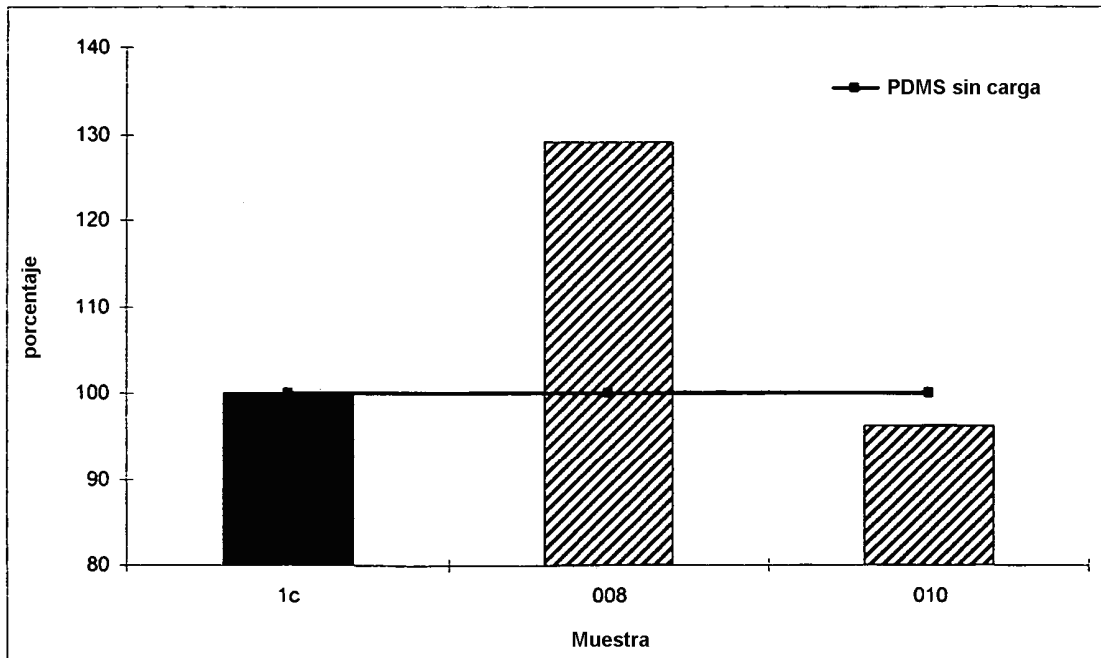


Fig.8

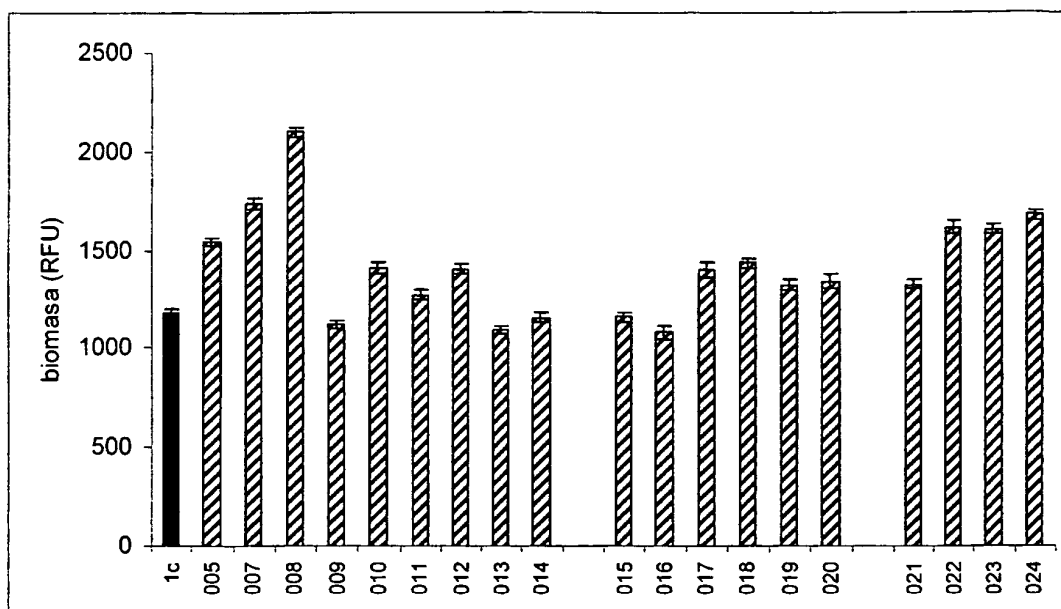


Fig.9

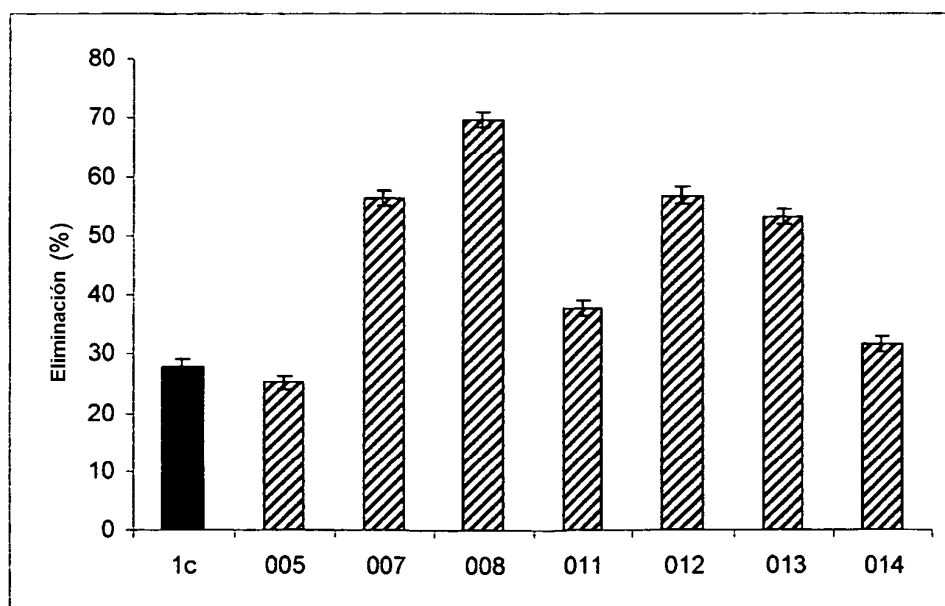


Fig.10

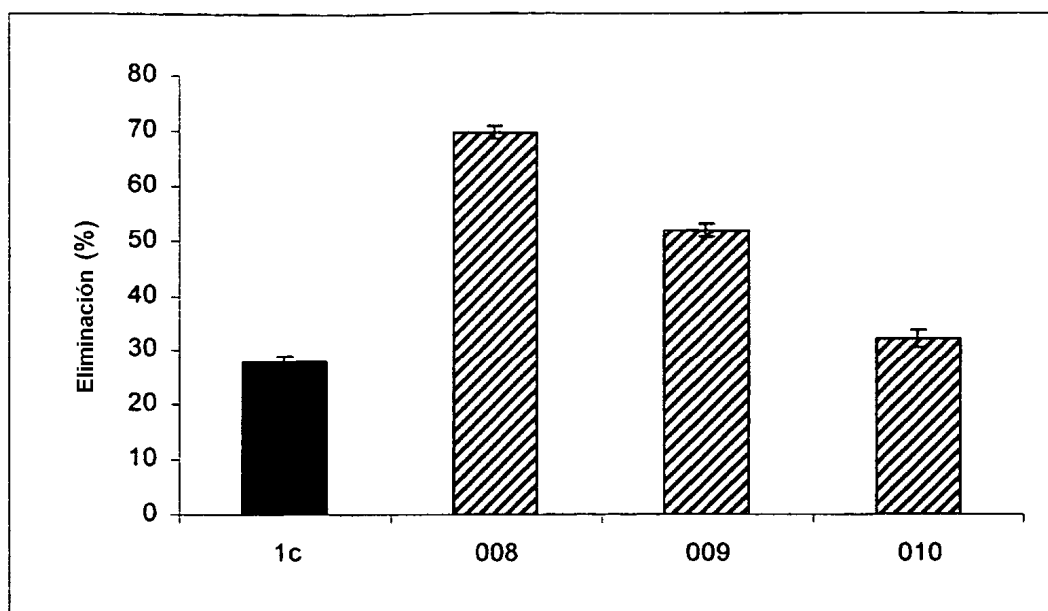


Fig.11

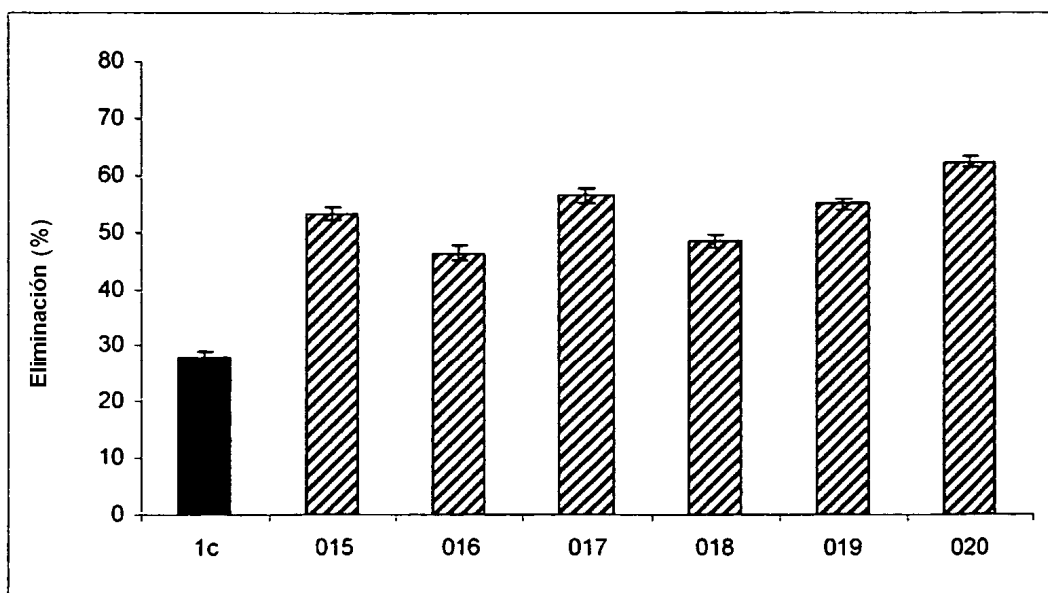


Fig.12

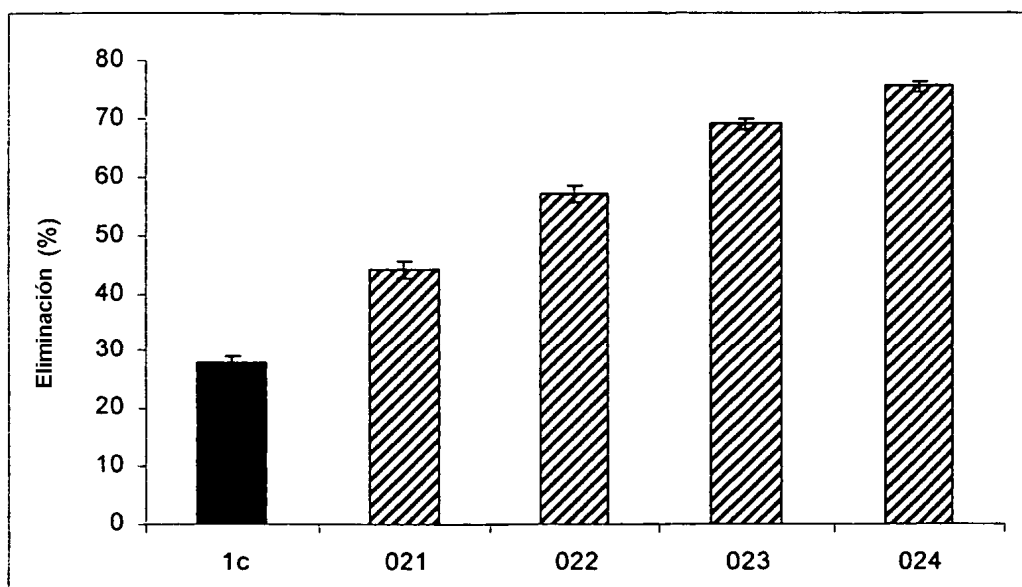


Fig.13

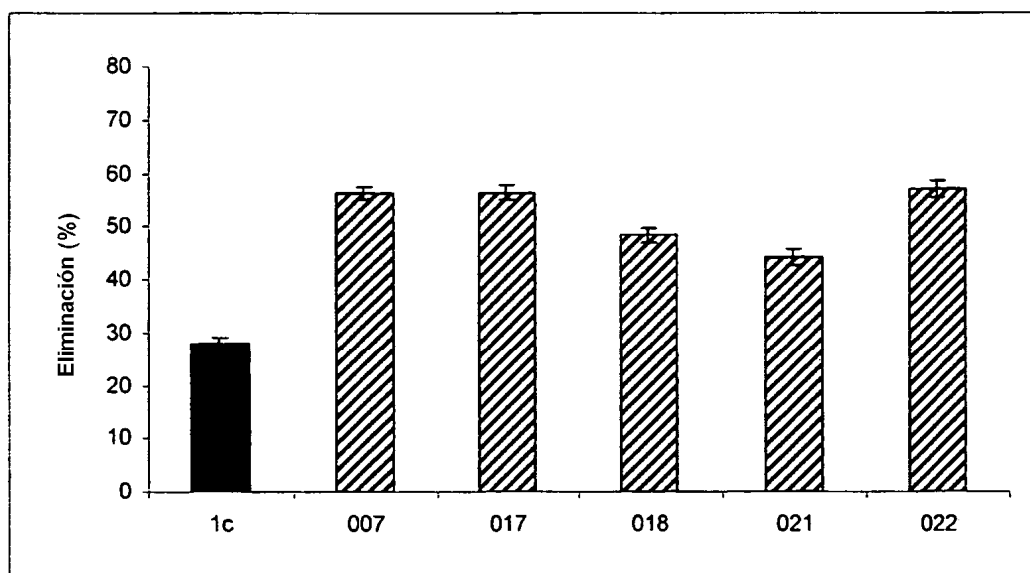


Fig.14

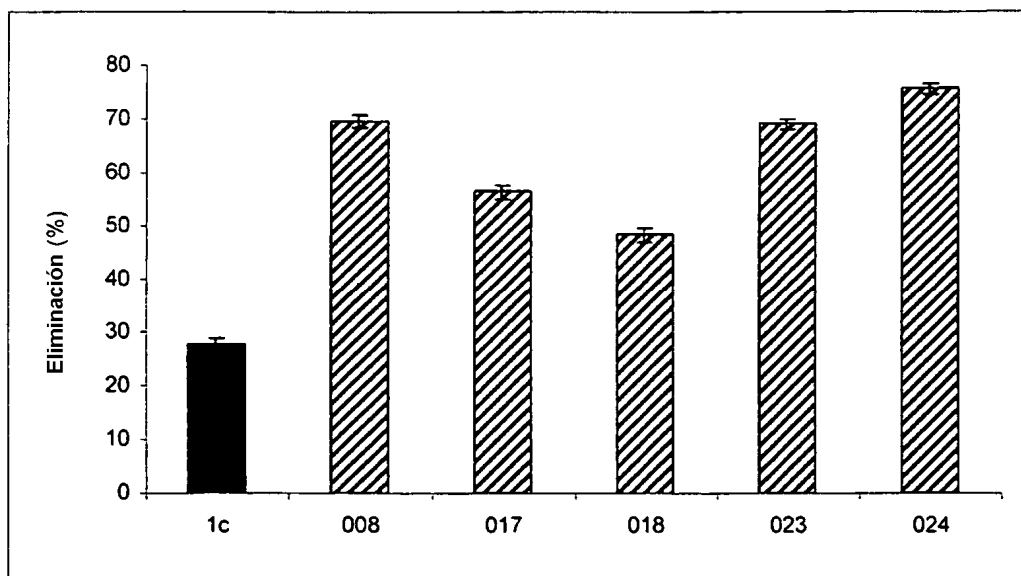


Fig.15

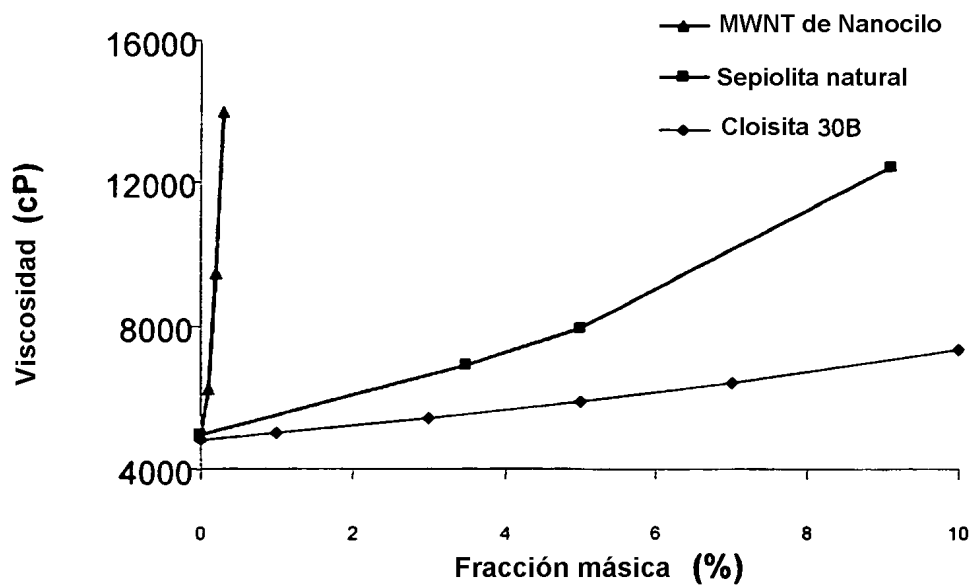
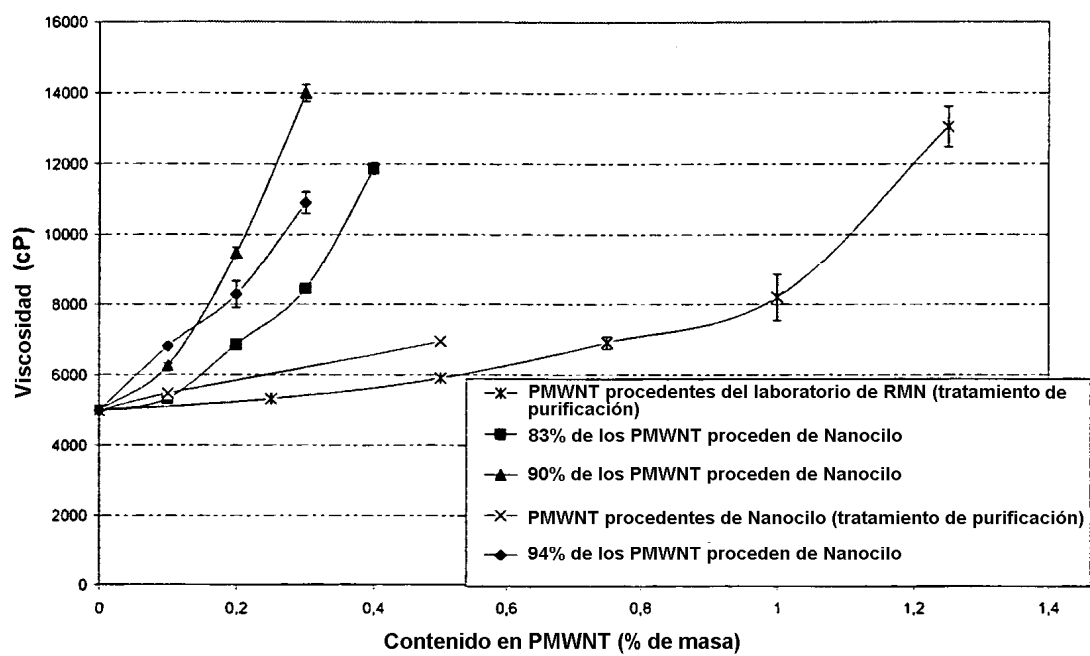


Fig.16

**Fig.17**