

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 456**

51 Int. Cl.:

C09D 5/16 (2006.01)
C09D 183/04 (2006.01)
C09D 183/08 (2006.01)
B08B 17/02 (2006.01)
B01J 31/02 (2006.01)
B01J 27/24 (2006.01)
C08G 77/08 (2006.01)
B08B 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2009 E 09769449 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.08.2014 EP 2297253**

54 Título: **Artículo que presenta propiedades antiincrustantes, y destinado a ser utilizado en aplicaciones acuáticas, en particular marinas**

30 Prioridad:

29.05.2008 FR 0802913

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

09.12.2014

73 Titular/es:

**BLUESTAR SILICONES FRANCE (100.0%)
21 Avenue Georges Pompidou
69003 Lyon , FR**

72 Inventor/es:

**MALIVERNEY, CHRISTIAN;
BREUNIG, STEFAN y
BLANC, DELPHINE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 524 456 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

Artículo que presenta propiedades antiincrustantes, y destinado a ser utilizado en aplicaciones acuáticas, en particular marinas

5 La presente invención se refiere a un artículo que presenta propiedades antiincrustantes, y está destinado a ser utilizado en aplicaciones acuáticas, en particular marinas, así como a un procedimiento para retrasar la proliferación de organismos acuáticos sobre las estructuras sumergibles o semi-sumergibles.

10 La invención se refiere al campo de las pinturas marinas antiincrustantes ("antifouling"). Las pinturas marinas antiincrustantes son revestimientos de acabado destinados a impedir la fijación de animales o vegetales sobre las carenas de los navíos. Se emplean por razones de seguridad, de mantenimiento de la maniobrabilidad de los navíos, de disminución del consumo de combustible, de lucha contra la corrosión y el peso de las estructuras.

El problema de las "bioincrustaciones" constituye un problema mayor que resulta de la inmersión de materiales en los medios marinos. La prevención de este fenómeno representa un coste considerable en mantenimiento.

15 En efecto, la formación de "bioincrustaciones" o "incrustaciones" se produce durante la inmersión en agua de mar en la que una capa de moléculas orgánicas e inorgánicas se adsorbe en la superficie del material de manera extremadamente rápida. Esta capa de material adsorbido o "biopelícula" sirve de mediador para la adhesión de las bacterias presentes en suspensión en el medio marino.

20 Esta colonización de la superficie por las bacterias marinas es rápida y se alcanza un estado estacionario al final de un periodo de algunas horas a algunos días. Finalmente, otros organismos marinos llegan a colonizar la superficie, reclutando las bacterias adherentes estos otros organismos. El conjunto de estos organismos vivos unidos a la superficie constituye las "bioincrustaciones" o "fouling", anglicismo que designan las incrustaciones.

La adhesión de incrustaciones marinas se refiere a cualquier estructura sumergida en el mar: navíos, oleoductos, torres y circuitos de enfriamiento, estructuras portuarias, sensores marinos, sistemas de acuicultura, etc. Los daños generados son numerosos y diversos. En efecto, sobre estas estructuras se incrustan, por ejemplo, organismos que tienen un efecto negativo sobre los rendimientos de las estructuras.

25 En particular, para los cascos de navíos, la incrustación de diversos organismos marinos aumenta las fricciones entre los cascos de navíos y el agua del mar, lo que disminuye la velocidad y puede conllevar un consumo más alto de combustible. Así, el fondo de un navío que no está protegido por un sistema antiincrustación puede, después de menos de seis meses pasados en el mar, estar recubierto de 150 kg de incrustaciones por metro cuadrado.

30 Es por esto que, para evitar esta pérdida económica, y también para inhibir mejor los fenómenos de corrosión, se aplica sobre las partes sumergidas de las estructuras expuestas al agua unas pinturas denominadas antiincrustantes o "antifouling", que tienen como objetivo prevenir o reducir notablemente el ensuciamiento por incrustaciones de organismos marinos. El principio de las pinturas antiincrustantes se basa en la liberación controlada de la sustancia activa en la interfaz entre la superficie y el agua de mar. La eficacia de la pintura se mantiene mientras la concentración en sustancia activa liberada en superficie es eficaz y regular. La mayor parte de las pinturas antiincrustantes contienen, por lo tanto, un producto biocida que es generalmente un compuesto organometálico (a base de estaño, de cobre o de zinc) o un compuesto orgánico (fungicida, algicida, bactericida) que previene la adhesión de las incrustaciones marinas por su actividad tóxica.

35 Sin embargo, el problema asociado a la utilización de estas pinturas es que liberan en el medio marino unas sustancias nocivas para la fauna y la flora marinas. Además, los revestimientos se vuelven cada vez más rugosos degradándose progresivamente, lo que aumenta el consumo de carburante e incrementa el ruido hidrodinámico emitido por la estructura sumergida.

40 Esta nueva dificultad se resolvió utilizando unas pinturas antiincrustantes autopulibles. Además de poseer unos agentes biocidas, estas pinturas presentan, bajo la acción de la hidrólisis superficial por el agua de mar y la de la erosión que se debe al movimiento del navío, una pérdida regular y controlada de grosor en función del tiempo. La lenta erosión del revestimiento en contacto con el agua de mar permite restablecer constantemente la superficie con agentes biocidas.

45 Las pinturas antiincrustantes autopulibles desarrolladas desde los años 1960 eran a base de sales de estaño. Se trataba de pinturas autopulibles, formuladas a partir de copolímeros de metacrilato de tributilestaño (TBT) que poseen un porcentaje de lixiviación constante. El TBT injertado sobre un ligante acrílico es liberado lentamente por hidrólisis en el agua. Unos ejemplos de este tipo de pintura están descritos en los documentos FR-A-2266733, FR-A-2557585, EP-A-0051930 y GB-A-2118196.

50 El tributilestaño (TBT), muy eficaz fue por lo tanto el biocida más utilizado en las pinturas antiincrustantes, pero este producto, sus moléculas de degradación y sus metabolitos demostraron ser grave y duradamente contaminantes. Por estas razones, la organización marítima internacional prohíbe la utilización de las pinturas antiincrustantes a base de estaño.

55

Las pinturas antiincrustantes utilizadas hoy día son principalmente a base de compuestos cúpricos y/o de compuestos químicos de síntesis, pero también a base de polímeros de tipo silicona.

5 Para las pinturas a base de cobre, a pesar de que son menos tóxicas que las sales de estaño, son prácticamente siempre formuladas con una proporción masiva de óxido cuproso (véase por ejemplo el documento EP-A-051930 o FR-A-2557585), siendo el ligante principal a base de polímeros especiales, generalmente de tipo acrílico. Sin embargo, sólo son eficaces contra la fauna marina y para luchar contra el crecimiento de algas, es indispensable añadir herbicidas que pueden plantear nuevas amenazas sobre el medio ambiente.

10 Esta alternativa no aporta por lo tanto solución duradera para proteger al medio ambiente de la intolerancia significativa de iones pesados, en particular los del cobre, consecutivamente a la utilización intensiva de pinturas sin estaño pero ricas en cobre.

15 Otra solución para prevenir el ensuciamiento de las superficies de estructuras en contacto con el agua de mar consiste en recubrir estas superficie por al menos un revestimiento protector, siendo la capa externa del revestimiento en contacto con el agua un elastómero silicona. Estos revestimientos se preparan a partir de pinturas denominadas "fouling-release coating". El principio de estas nuevas pinturas antiincrustantes es crear una superficie muy lisa, de baja energía de superficie en la que los organismos tienen grandes dificultades para adherirse. Cuando tales superficies son estacionarias, pueden depositarse en ellas unos organismos marinos. Sin embargo, gracias a la flexibilidad y a la poca tensión superficial de la capa de acabado a base de silicona, estos organismos son simplemente eliminados por la fuerza del movimiento del agua o el efecto de fricción causado por el movimiento del navío. Esto significa también que, si hay suficiente movimiento del agua alrededor del casco de un navío, se produce un efecto de autolimpieza natural.

Gracias a estas propiedades, incluso los navíos que están menos frecuentemente en el mar o en aguas con menor movimiento, se benefician de intervalos de limpieza más escalonados. Esto se debe al hecho de que los organismos marinos tienen dificultades para adherirse a la superficie; lo que hace también la limpieza más fácil.

Estas pinturas a base de siliconas, que forman un revestimiento antiincrustante, son por lo tanto muy novedosas:

25 - son totalmente respetuosas con el medio ambiente marino; sin ninguna liberación de metales, y
- mejoran el deslizamiento de los navíos, reduciendo así del 1 al 5% su consumo de fuel y por lo tanto sus emisiones de gases de efecto invernadero.

Existen numerosas patentes, por ejemplo las patentes FR-A-2 083 029 y US-A-3 702 778, que describen tales revestimientos cuya capa final, denominada "top-coat", es de elastómero de silicona endurecido en caliente o en frío.

30 Por ejemplo, en la solicitud de patente US nº 07/847 401, depositada el 6 de marzo de 1992, se describe un sistema antiincrustación de tres constituyentes, que comprende al menos una capa de imprimación epoxi, una capa de fijación o imprimación de adhesión ("tie-coat") y una capa antiincrustación ("top-coat") a base de elastómero de silicona. La capa final de imprimación epoxi es normalmente una capa fina que se aplica para obtener una superficie limpia y fresca, a la que la capa de fijación puede adherirse. La capa de fijación comprende un organopolisiloxano y un constituyente de endurecimiento. La capa antiincrustación comprende un organopolisiloxano, un silicato de alquilo, un agente de endurecimiento y un catalizador a base de estaño. La capa o las capas de imprimación epoxi son aplicadas directamente al soporte. La capa de fijación se aplica sobre la capa o las capas de imprimación epoxi. La capa antiincrustación de revestimiento de silicona se aplica después y se reticula sobre la capa de fijación, después del endurecimiento parcial de esta última.

40 Una capa antiincrustación ("top-coat") a base de elastómero de silicona puede comprender además unos compuestos que exudan y que mejoran el efecto "antiincrustación", en particular:

- unos aceites metilfenilpolisiloxanos (US-A-4 025 693).
- un compuesto líquido hidrocarbonado, por ejemplo una poliolefina,
- un plastificante,
- 45 - un aceite lubricante (FR-A-2 375 305),
- parafinas líquidas y masas cerosas de tipo petrolato (JP-A-83/013 673),
- un polímero termoplástico tal como PVC,
- un copolímero cloruro de vinilo/acetato de vinilo (KOKAI JP-A-79/026 826), o
- tensioactivos catiónicos, aniónicos, no iónicos, anfóteros (JP-A-85/258 271).

A fin de formar el revestimiento de elastómero de silicona, las formulaciones de siliconas utilizadas hacen intervenir generalmente un aceite de silicona, generalmente un polidimetilsiloxano reactivo con terminaciones hidroxiladas, eventualmente pre-funcionalizadas por un silano a fin de presentar unos extremos alcoxi, un reticulante y un catalizador de policondensación, clásicamente una sal de estaño o un titanato de alquilo, una carga de refuerzo y otros eventuales aditivos, como cargas de relleno, promotores de adherencia, colorantes, etc.

Estas composiciones organopolisiloxánicas vulcanizables a partir de la temperatura ambiente, son bien conocidas y están clasificadas en 2 grupos distintos: las composiciones monocomponentes (RTV-1) y las composiciones bicomponentes (RTV-2). El término "RTV" es el acrónimo para "Room Temperature Vulcanising".

Durante la reticulación, el agua (o bien aportada por una humedad atmosférica en el caso de los RTV-1, o bien introducida en una parte de la composición en el caso de RTV-2) permite la reacción de policondensación, que conduce a la formación de la red elastomérica.

Generalmente, las composiciones monocomponentes (RTV-1) reticulan cuando se exponen a la humedad del aire, es decir que no pueden reticular en un medio confinado. Por ejemplo, las composiciones de siliconas monocomponentes reticulan en frío según un mecanismo de hidrólisis de funciones reactivas de tipo acetoxisilano, cetiminoxisilano, alcoxisilano, etc., seguido por unas reacciones de condensación entre los grupos silanoles formados y otras funciones reactivas residuales. La hidrólisis se efectúa generalmente gracias al vapor de agua que se difunde en el material a partir de la superficie expuesta en la atmósfera. Generalmente, la cinética de las reacciones de policondensación es extremadamente lenta; estas reacciones son por lo tanto catalizadas por un catalizador apropiado. Como catalizadores utilizados, se recurre generalmente a catalizadores a base de estaño, de titanio, de una amina o de composiciones de estos catalizadores. Los catalizadores a base de estaño (véase en particular el documento FR-A-2 557 582) y de titanio (véase en particular el documento FR-A-2 786 497) son unos catalizadores que tienen una buena eficacia. Los elastómeros de siliconas monocomponentes de extremos -Si(OR) son a veces designados bajo la denominación de elastómeros alcoxi.

Referente a las composiciones bicomponentes, estas son comercializadas y almacenadas bajo la forma de dos componentes, conteniendo un primer componente los materiales poliméricos de base y conteniendo el segundo componente el catalizador. Los dos componentes se mezclan durante el uso, y la mezcla reticula en forma de un elastómero relativamente duro. Estas composiciones de dos componentes son bien conocidas y se describen en particular en el trabajo de Walter Noll "Chemistry and Technology of Silicones" 1968, 2ª edición en las páginas 395 a 398.

Estas composiciones comprenden esencialmente 4 ingredientes diferentes:

- un polímero reactivo α,ω -dihidroxiorganopolisiloxano,
- un agente de reticulación, generalmente un silano, un silicato o un polisilicato,
- un catalizador de estaño, y
- agua.

Generalmente, el catalizador de condensación es a base de un compuesto orgánico de estaño. En efecto, ya se han propuesto numerosos catalizadores a base de estaño como catalizadores de reticulación de estos RTV-1 y RTV-2. Unos catalizadores de policondensación clásicos comprenden unos compuestos de dialquilestaño, en particular unos dicarboxilatos de dialquilestaño, tales como el dilaurato y el diacetato de dibutilestaño, los compuestos de titanato de alquilo, tales como el tetrabutilo o el tetraisopropiltitanato, los quelatos de titanio (EP-A-0 885 933, US-5 519 104, US-A-4,515,932, US-A-4,563,498, US-A-4,528,353).

Sin embargo, los catalizadores a base de alquilestaño, a pesar de ser muy eficaces, generalmente incoloros, líquidos y solubles en los aceites de siliconas, presentan el inconveniente de ser tóxicos (CMR2 tóxicos para la reproducción).

Según otro enfoque, se han desarrollado unos catalizadores de la reacción de policondensación de silicona, de estructura guanidina, tales como la tetrametilguanidina, descrita en la solicitud de patente internacional WO 2004/020525. Se han desarrollado también otros catalizadores de estructura guanidina sililada y están descritos por ejemplo en las patentes US 4,248,993, US 2006/199901, EP 1464675 y EP 0738768. A pesar de que estas solicitudes no describen pinturas antiincrustantes, se señala que el problema asociado a la utilización de estos catalizadores orgánicos es que deben ser utilizados en presencia de reticulantes específicos muy reactivos y costosos (silanos de funciones 1-metilviniloxi), es decir que unos reticulantes clásicos de estructuras simples, que son muy ampliamente utilizados en las formulaciones RTV mono- o bi-componente, tales como por ejemplo los alquiltrialcoxisilanos, los silicatos de alquilo o los polisilicatos de alquilo, no se pueden asociar sin la presencia obligatoria de un reticulante muy reactivo, tal como un silano de funciones 1-metilviniloxi. En efecto, sin la presencia de este silano muy reactivo, la reticulación de la composición en elastómero es entonces insuficiente y no permite obtener buenas propiedades mecánicas. Así, el derivado 1,1,3,3-tetrametilguanidina, cuando se utiliza con un reticulante clásico, tal como por ejemplo un polisilicato de alquilo, y sin la presencia de un silano reactivo específico

de función metilviniloxi, la reticulación del sistema es entonces insuficiente y no puede generar un elastómero de silicona.

5 En aplicaciones antiincrustantes que hacen intervenir grandes cantidades de pinturas, este problema es prohibitivo debido al sobrecoste generado por la utilización de un reticulante específico, muy reactivo, costoso y que ofrece sólo poca flexibilidad al usuario final.

Para un desarrollo duradero, parece por lo tanto necesario desarrollar nuevas pinturas antiincrustantes que no comprendan catalizador tóxico. Además, estos catalizadores deben ser utilizables sea cual sea el tipo de reticulante utilizado y permitir así el empleo de un reticulante más respetuoso de las condiciones de higiene y de seguridad.

10 Por ejemplo, una característica importante de una composición de silicona endurecible es la cinética de reticulación. El tiempo necesario para la obtención de una superficie seca (o "Tack Free Time") debe ser corto. Se requieren generalmente unas "Tack Free Time" inferiores a una hora.

15 Otra característica importante de una composición de silicona endurecible es el tiempo de aplicación ("pot-life" o "tiempo de trabajo"), es decir el tiempo durante el cual la composición se puede utilizar después de la mezcla sin endurecer. Este tiempo debe ser suficientemente largo, para permitir su utilización pero suficientemente corto para obtener un revestimiento duro. Por ejemplo, para un revestimiento de tipo "tie coat" o "top coat", se requiere generalmente un tiempo superior a una hora cuando la temperatura exterior está comprendida entre 20 y 30°C. Ahora bien, uno de los medios para ajustar este tiempo de trabajo es la naturaleza de los componentes utilizados como el catalizador.

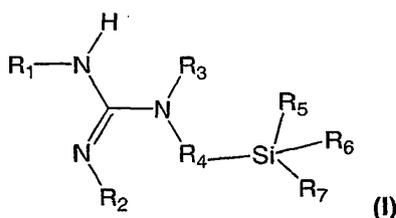
20 Por todas estas razones, se desarrollan hoy día nuevas estrategias para luchar contra la adhesión de incrustaciones acuáticas y en particular marinas.

La invención tiene como objetivo proponer un artículo que posee unas propiedades antiincrustantes por medio de revestimientos obtenidos a partir de pinturas antiincrustantes que no comprendan componentes prohibidos (biocida o catalizador) y que no contengan estaño.

25 La presente invención se refiere por lo tanto a un artículo que presenta unas propiedades antiincrustantes, y destinado a ser utilizado en unas aplicaciones acuáticas, en particular marinas, que comprende:

- a) un soporte,
- b) eventualmente al menos una capa de imprimación sobre dicho soporte que comprende al menos un producto anticorrosivo,
- c) eventualmente al menos una capa de imprimación intermedia que favorece la adherencia entre las capas,
- 30 d) al menos una capa que favorece la adherencia o "tie-coat", depositada sobre dicha capa de imprimación o sobre dicho soporte cuando la capa de imprimación está ausente, y
- e) al menos una capa antiincrustación o "top-coat", depositada sobre dicha capa que favorece la adherencia o "tie-coat",

35 estando dicho artículo caracterizado por que la capa antiincrustación y/o la capa que favorece la adherencia es/son preparada(s) a partir de una composición de poliorganosiloxano endurecible R que no contiene catalizador metálico, y caracterizada por que comprende, por un lado, una base de silicona B apta para endurecerse por una reacción de policondensación en un elastómero de silicona y, por otro lado, una cantidad de entre el 0,1 y el 10% en peso de la masa total de al menos un catalizador de policondensación A, que es un compuesto orgánico sililado y que responde a la fórmula general (I):



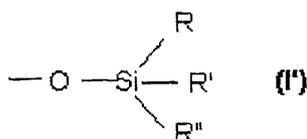
40 en la que,

- R₁ y R₂, idénticos o diferentes, representan, independientemente entre sí, un grupo alquilo monovalente lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo, un grupo (cicloalquil)alquilo, estando el anillo sustituido o no y pudiendo comprender al menos un heteroátomo, un grupo arilalquilo, fluoroalquilo, arilo sustituido o no, R₁₁R₁₂R₁₃Si, en el que
- 45 R₁₁, R₁₂, y R₁₃ son unos grupos alquilo monovalentes lineales o ramificados,

- R₃ representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo monovalente lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo, un grupo alquilo sustituido con un anillo, sustituido o no, y que puede comprender al menos un heteroátomo, un grupo arilalquilo, fluoroalquilo, alquilamino, alquilguanidina, arilo sustituido o no, un alquilalcoxisilano,

5 - R₄ representa una cadena alquilo lineal o ramificada que contiene de 1 a 50 átomos, preferentemente de 1 a 20, pudiendo algunos ser unos heteroátomos seleccionados entre O, S y N,

- R₅, R₆ y R₇, idénticos o diferentes, representan, independientemente el uno del otro, un grupo alquilo lineal o ramificado, un grupo aromático, un grupo alcoxi o un grupo trialkilsiloxi de fórmula (I') siguiente:



10 - R, R' y R'', idénticos o diferentes, representan, independientemente el uno del otro, un grupo alquilo lineal o ramificado de C₁-C₁₂ o un grupo aromático,

con la condición de que si R₃ es un átomo de hidrógeno, entonces R₁ y R₂ no son ni el uno ni el otro un grupo hidrocarbonado monovalente lineal.

15 Para alcanzar este objetivo, la solicitante tuvo el mérito de poner en evidencia, de manera muy sorprendente e inesperada, que los compuestos orgánicos sililados que responden a la fórmula general (I), que son unas guanidinas sililadas tri- o tetrasustituidas, permiten preparar unos revestimientos útiles como "tie-coat" o "top-coat" en las aplicaciones antiincrustantes. Los revestimientos obtenidos según la invención tienen unas propiedades de adhesión remarcables sobre los soportes así tratados, confiriendo al mismo tiempo una superficie tratada muy lisa, de baja energía de superficie sobre la cual los organismos tienen grandes dificultades para adherirse.

20 Es asimismo del mérito de los inventores haber vencido el prejuicio técnico, tal como se enseña por ejemplo en la solicitud internacional WO 2004/020525, que requería que, hasta ahora, los catalizadores próximos en términos de estructura, tales como la 1,3-difenilguanidina, la 1,3-di-o-tolilguanidina, la 1,3-dimetilguanidina o la 1,1,3,3-tetrametilguanidina debían estar asociadas a reticulantes específicos muy reactivos y costosos (silanos de funciones 1-metilviniloxi), para reticular unas formulaciones de tipo RTV.

25 Los compuestos sililados según la invención y que responden a la fórmula general (I) son unas guanidinas particularmente fáciles de obtener y con buen rendimiento como catalizadores. Presentan la ventaja de ser líquidos, incoloros, inodoros y solubles en las matrices de siliconas utilizadas en las aplicaciones "anti-fouling". Además, las guanidinas sililadas según la invención son aplicadas en los sistemas de siliconas a reticular en cantidades muy bajas, y permiten según las cantidades adaptar los tiempos de trabajo garantizando al mismo tiempo excelentes rendimientos de los elastómeros obtenidos.

30 Es interesante señalar que, además de las ventajas ecológicas (ausencia de estaño y de cobre) la utilización de una composición poliorganosiloxano endurecible R que no contiene catalizador metálico según la invención, permite preparar unas pinturas que pueden ser de diversos colores, incluyendo el blanco, gracias a la ausencia de óxido de cobre.

35 Cualquier material que es utilizado en un entorno acuático y que está sujeto a incrustaciones, puede ser un soporte para la presente invención. Unos posibles soportes son los materiales de construcción de los barcos, tales como el acero inoxidable, el aluminio, la madera, las fibras de vidrio impregnadas de resina y cualquier otro material compuesto. Los materiales utilizados para las canalizaciones, tales como el hormigón, los materiales plásticos, el acero y el hierro y otros metales, pueden también ser revestidos. Las dársenas que contienen agua, incluyendo las piscinas, están sujetas a incrustaciones. Los materiales utilizados para la fabricación de las dársenas son idénticos o parecidos a los utilizados para la fabricación de las canalizaciones.

40 El soporte puede estar revestido o no de una capa de imprimación que comprende al menos un producto anticorrosivo. Esta capa anticorrosiva contiene un producto anticorrosivo, que puede ser cualquier producto que inhibe la corrosión o la degradación del soporte tras una reacción con su entorno. Tales productos anticorrosivos son bien conocidos en la técnica. Se presentan en forma de bi-componente, que comprende un producto base de función epoxi y un catalizador de endurecimiento. La capa anticorrosiva tiene normalmente un grosor de 0,10 a 0,75 mm.

45 La capa de imprimación intermedia que favorece la adherencia entre las capas puede ser preparada a partir de productos conocidos y/o comerciales. Generalmente, se preparan a partir de bi-componentes basados en unos sistemas epoxi-amina y conocidos por el experto en la materia.

Unos ejemplos de composiciones para preparar una capa anticorrosiva o una capa de imprimación intermedia que favorece la adherencia se describen en la publicación "Protective Coatings, Fundamentals of Chemistry and Composition", de C.H.Hare, editada por Technology Publishing Company, Pittsburgh, 1994.

5 Cada una de las capas del artículo según la invención se puede aplicar mediante procedimientos bien conocidos en la técnica. Tales procedimientos comprenden la aplicación con brocha, la pulverización, la inmersión, la aplicación con rodillo o cualquier procedimiento normalmente utilizado para aplicar una pintura. Además, el secado de las diferentes capas del artículo según la invención se realiza según las prácticas habituales en esta técnica.

10 Cuando se utiliza una capa antiincrustación (o "top coat") según la invención, se le puede asociar una capa que favorece la adherencia (o "tie coat") de naturaleza diversa y variada. Cuando la capa que favorece la adherencia (o "tie-coat") no está preparada a partir de una composición según la invención, entonces esta sub-capa puede ser de naturaleza diversa y variada. Por ejemplo, puede ser de poliuretano, de caucho natural o sintético eventualmente clorado, tales como el cloropreno y el neopreno, de caucho butiral/silicona (KOKAI JP-A-78/137 231, JP-A-78/137 233 y JP-A-78/137 234). Según otro enfoque, por ejemplo el descrito en la patente US-5,449,553, un "tie-coat" está descrito y se prepara a partir de una composición endurecible con la humedad del aire, que comprende un catalizador de policondensación a base de estaño, un reticulante tal como el silicato de etilo y un copolímero procedente del producto de reacción de un organopolisiloxano con terminación silhidroxi con un monómero polimerizable tales como un estireno o una diolefina conjugada como, por ejemplo, el 1,3-butadieno. Según otro ejemplo descrito en la patente EP-1670866, un "tie-coat" está formado a partir de una composición que comprende

(i) del 0 al 60% en peso húmedo de pigmentos y de cargas; y

20 (ii) siendo el complemento una fase a base de ligante, que comprende:

- del 1 al 90% en peso húmedo de uno o más polisiloxanos de función amina,

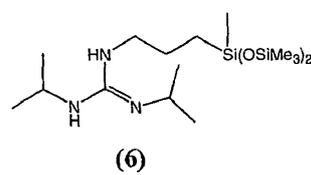
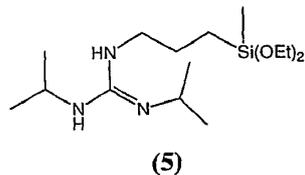
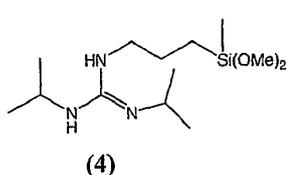
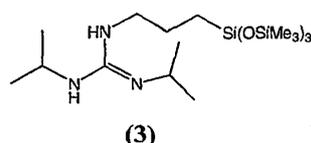
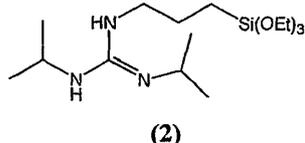
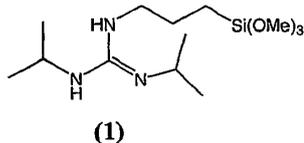
- del 1 al 90% en peso húmedo de uno o más polisiloxanos de función epoxi,

y

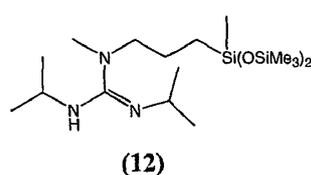
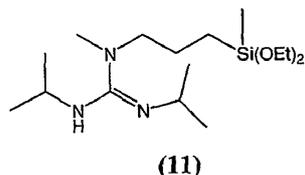
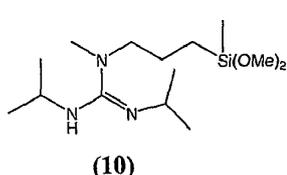
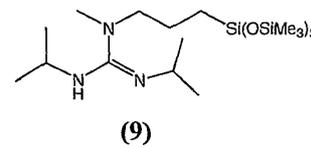
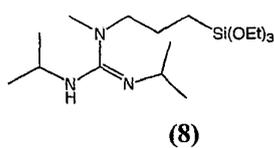
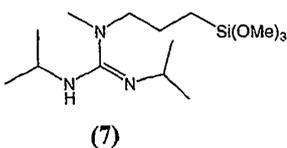
25 - del 0 al 20% en peso húmedo de un promotor de adhesión seleccionado del grupo constituido por los polisiloxanos de función hidróxilo, los polisiloxanos de función hidroxialquilo y los polisiloxanos de función alcoxi de C₁-C₄.

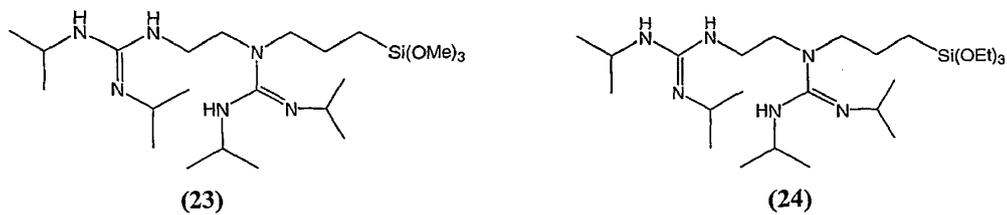
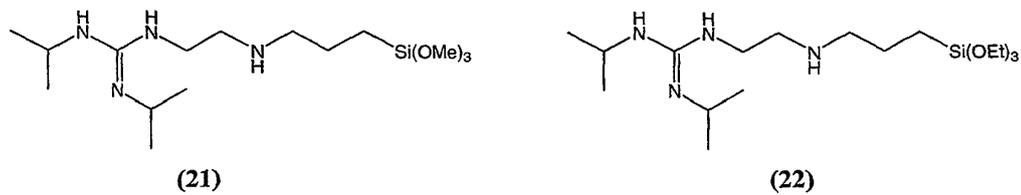
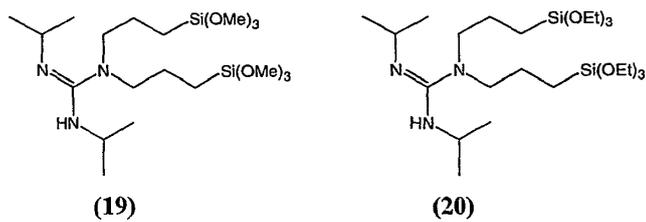
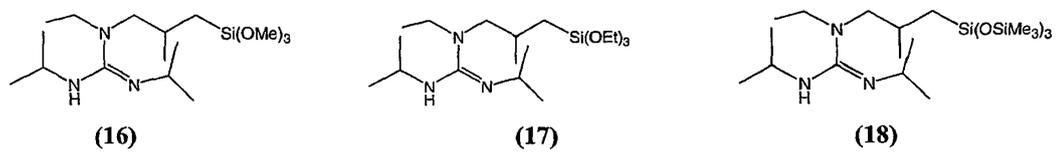
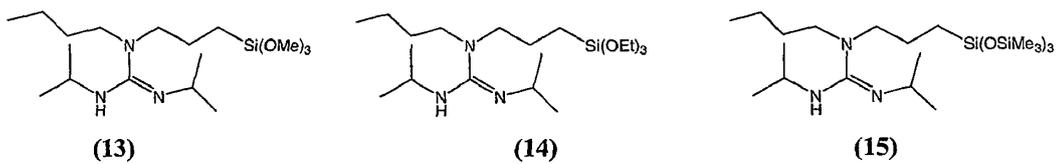
Otros ejemplos de "tie-coat" habituales son descritos en la patente US-4,861,670.

Según un modo de realización preferido, el catalizador de policondensación A es un compuesto orgánico sililado seleccionado entre el grupo constituido por los compuestos (1) a (54) siguientes:

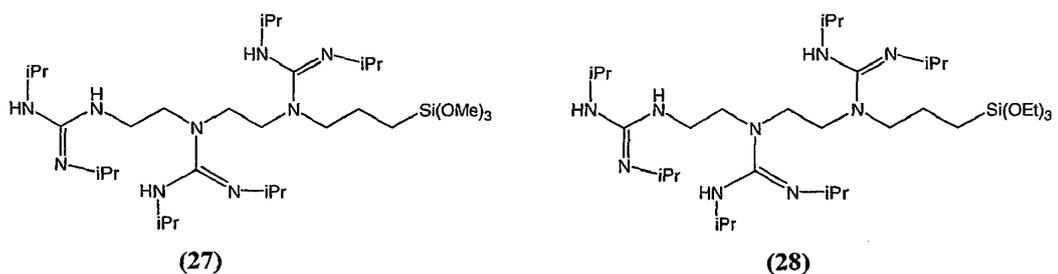
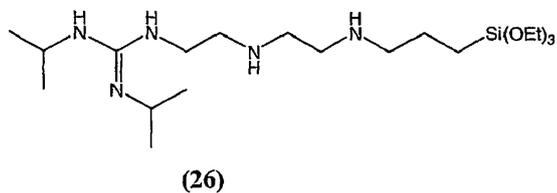
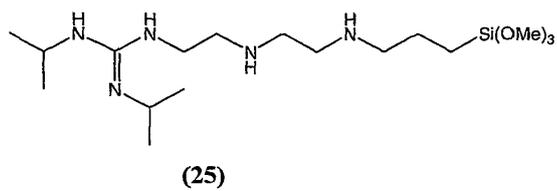


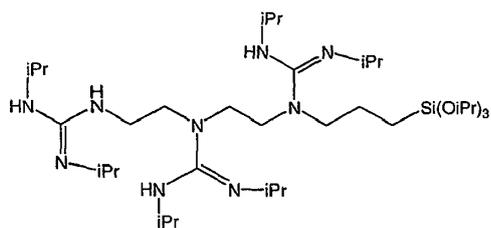
30



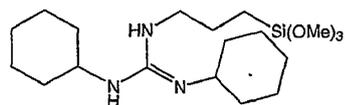


5

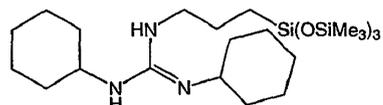




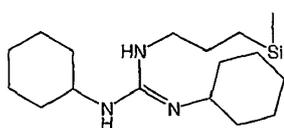
(29)



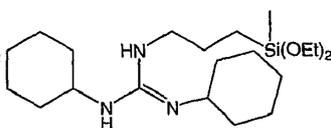
(30)



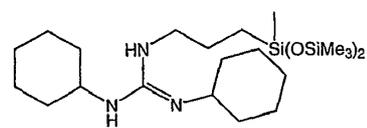
(31)



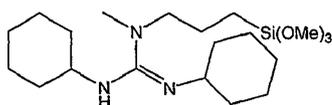
(32)



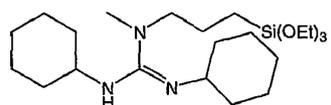
(55)



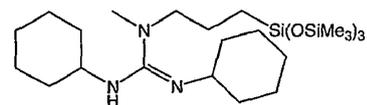
(33)



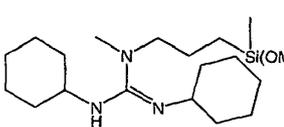
(34)



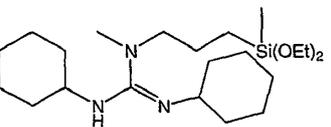
(35)



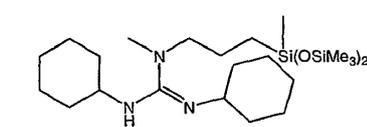
(36)



(37)

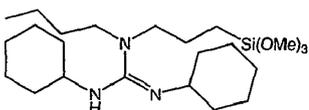


(38)

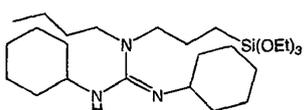


(39)

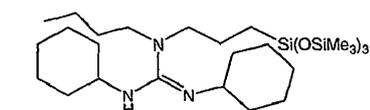
5



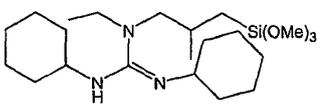
(40)



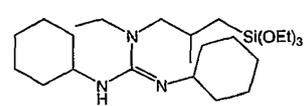
(41)



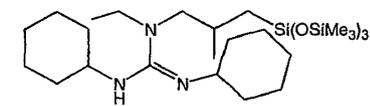
(42)



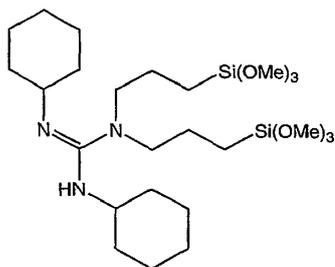
(43)



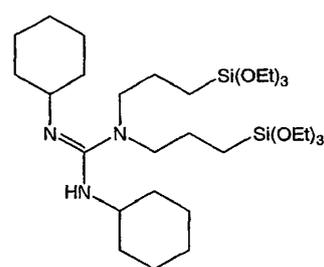
(44)



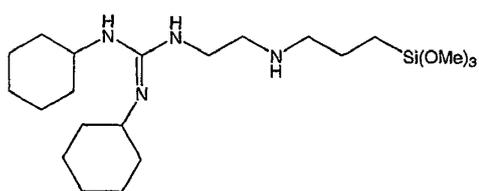
(45)



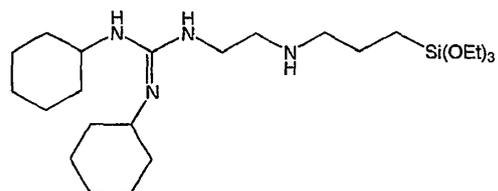
(46)



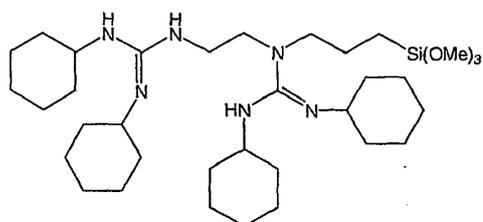
(47)



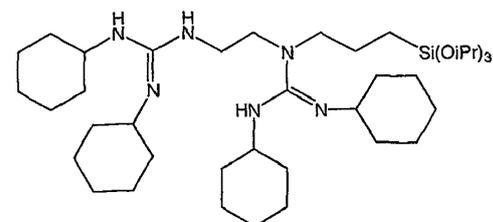
(48)



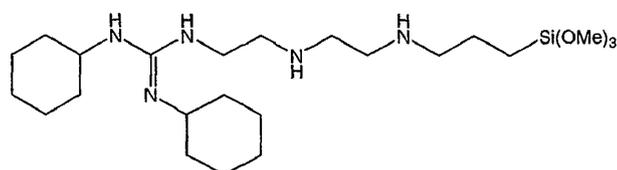
(49)



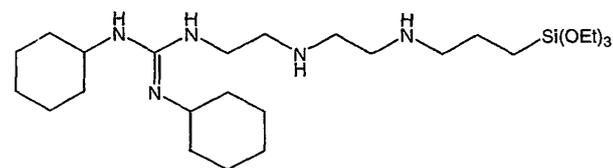
(50)



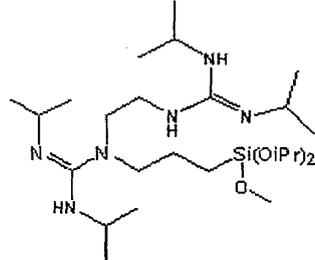
(51)



(52)



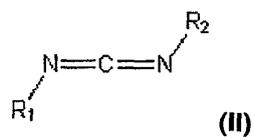
(53)



(54)

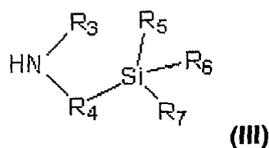
5

Los compuestos de fórmula (I) útiles según la invención se obtienen por ejemplo según un procedimiento de preparación que comprende la reacción de una carbodiimida de fórmula (II)



(II)

con una amina primaria o secundaria de fórmula (III)



en la que R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son tales como se han definido anteriormente.

Las carbodiimidas se obtienen generalmente a partir de ureas o tioureas, ellas mismas obtenidas por ejemplo por reacción de una amina primaria R₁NH₂ y de un isocianato R₂NCO. Las carbodiimidas son unos productos conocidos por sí mismos, disponibles en el comercio.

La amina primaria o secundaria de fórmula (III), utilizada en la presente invención, comprende al menos un grupo sililado. Tales aminas son conocidas por sí mismas y generalmente utilizadas en el campo de las siliconas como promotores de adherencia. Las aminas para las cuales R₅ = R₆ = R₇ = OR₈, o R₅ = Me y R₆ = R₇ = OR₈, o R₅ = R₆ = Me y R₇ = OR₈, en las que Me es el grupo metilo y R₈ es un grupo metilo o etilo, están disponibles en el comercio.

El procedimiento así utilizado consiste en una síntesis simple y poco costosa, a partir de productos habituales.

Según una variante, la carbodiimida y la amina sililada, se calientan en presencia o no de un disolvente.

Según otra variante posible, la reacción de la carbodiimida de fórmula (II) con la amina de fórmula (III) se realiza sin disolvente. La reacción puede llevarse a cabo a temperatura ambiente, pero se prefiere calentar a una temperatura suficiente dependiendo de la sustitución de la amina (III). Así, si R₃ = H, es deseable no superar la temperatura de 100°C y si R₃ ≠ H el tiempo de reacción es tanto más corto cuanto más elevada es la temperatura. Así, la temperatura estará comprendida entre 20 y 150°C, preferiblemente entre 70 y 130°C.

Es posible utilizar un exceso de uno u otro de los constituyentes: en el caso de una carbodiimida volátil en exceso, este exceso será eliminado al final de la reacción, al mismo tiempo que el disolvente, si existe, y si la amina está en exceso, esta participará no sólo en la catálisis sino también como promotor de adherencia. El exceso puede ser de algunos tantos por ciento hasta varios equivalentes, preferiblemente entre el 10% y 1 equivalente. Cuando el compuesto por defecto está totalmente consumido, el disolvente, llegado el caso y eventualmente el exceso del otro compuesto, son evaporados, y el producto formado, generalmente un líquido poco viscoso, se utiliza tal cual como catalizador en las reacciones de policondensación.

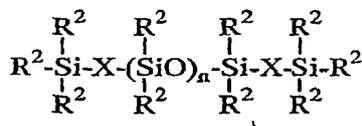
La cantidad de catalizadores de policondensación A según la invención está comprendida entre el 0,1 y el 10% en peso de la masa total, preferentemente entre el 0,1 y el 5%, ya sea una preparación mono o bi-componente.

Según un modo de realización particularmente preferido, la composición de poliorganosiloxano endurecible para formar la capa antiincrustación comprende además una cantidad catalíticamente eficaz de al menos un catalizador de policondensación A según la invención, y tal como se ha definido antes, y una base de silicona B que comprende:

- al menos un aceite de poliorganosiloxano C susceptible de reticular por policondensación en un elastómero;
- al menos un compuesto L que exuda en la superficie de la capa antiincrustación cuando la red de elastómero está formada, mejorando así el efecto "antiincrustación",
- al menos un agente de reticulación D;
- eventualmente al menos un promotor de adherencia E;
- eventualmente al menos una carga mineral silícea, orgánica y/o no silícea F, y
- eventualmente al menos un pigmento, una base colorante o un agente de coloración H, y
- eventualmente al menos un disolvente K.

Unos ejemplos de compuestos L que exudan en la superficie de la capa antiincrustación cuando se forma la red de elastómero, mejorando así el efecto "antiincrustación" son, por ejemplo:

a) unos aceites de poliorganosiloxanos que responden a la fórmula general (II) siguiente:



(II)

en la que:

- R² es un radical alquilo, arilo o alqueno, se prefieren los radicales metilo y fenilo (siendo un ejemplo particularmente preferido un aceite metilfenilpolisiloxano, tal como se describe por ejemplo en la patente US-A-4 025 693),

5 - X es un átomo de oxígeno o un grupo hidrocarbonado divalente de 1 a 8 átomos de carbono,

- n es un número definido a fin de obtener un diorganopolisiloxano que tiene una viscosidad comprendida entre 10 y 1x10⁶ mm²/s a 25°C.

10 Estos aceites de poliorganosiloxanos pueden eventualmente ser injertados y comprender unos grupos acrílico, amida, amina, carbonilo, carboxílicos, carboxilatos, tiol, tioéter, urea, amonio cuaternario, fluoroalquilo o perfluoroalquilo.

También pueden ser empleados unos aceites de polidimetilsiloxano injertados o secuenciados que comprenden al menos un bloque poliéter (con, por ejemplo, unos grupos polietilenglicol y/o polipropilenglicol).

b) un compuesto líquido hidrocarbonado: por ejemplo una poliolefina tal como un copolímero de etileno/propileno y en particular un poliisobuteno de bajo peso molecular (hasta 5000 g/mol y preferentemente entre 300 y 500 g/mol),

15 c) un compuesto líquido orgánico seleccionado entre los polidienos, los poliésteres, los poliisocianatos, los poliuretanos, los poliepoxis, los fluoroalquilos, los fluoroéteres, los aceites lubricantes (véase por ejemplo la patente FR-A-2 375 305), unos plastificantes (por ejemplo unos ésteres de ácido graso que pueden eventualmente ser sustituidos por unos heteroátomos o unos ésteres de ácido fosfórico o unos compuestos halohidrocarbonados).
20 También pueden ser utilizados los polietilenglicoles, los polipropilenglicoles o el aceite de ricino, y proporcionan también propiedades anti-goteo durante la aplicación de la composición,

d) parafinas líquidas y masas cerosas de tipo petrolato (JP-A-83/013 673),

e) un polímero termoplástico tal como PVC,

f) un copolímero cloruro de vinilo/acetato de vinilo (KOKAI JP-A-79/026 826), o

g) unos tensioactivos catiónicos, aniónicos, no iónicos, anfóteros (JP-A-85/258 271).

25 Unos ejemplos de disolventes K son, por ejemplo: unos derivados hidrocarbonados alifático, cicloalifático o aromático tales como el aguarrás, el ciclohexano, el tolueno, el octametiltrisiloxano, el xileno y los disolventes éster tales como el metoxipropilacetato, el n-butilacetato y el 2-etoxietilacetato, así como sus mezclas. La cantidad de disolvente se determina según la aplicación o el soporte a tratar, a fin de obtener una pintura de viscosidad aceptable.

30 Descripción de la base de silicona B:

Las bases de silicona utilizadas en la presente invención, que reticular y se endurecen mediante reacciones de policondensación son bien conocidas. Estas bases están descritas en detalle en particular en numerosas patentes y están disponibles en el comercio.

35 Estas bases de siliconas pueden ser mono-componentes, es decir envasadas en un solo envase, y estables al almacenamiento en ausencia de humedad, endurecibles en presencia de humedad, en particular de humedad aportada por el aire ambiente o por el agua generada dentro de la base durante su empleo.

40 Aparte de las bases mono-componentes, se pueden utilizar unas bases bi-componentes, es decir envasadas en dos envases, que se endurecen en el momento de la incorporación del catalizador de policondensación según la invención. Son envasadas después de la incorporación del catalizador en dos fracciones separadas, pudiendo una de las fracciones contener por ejemplo sólo el catalizador según la invención o una mezcla con el agente reticulante.

45 El aceite de poliorganosiloxano C es preferentemente un polímero α,ω -dihidroxipolidiorganosiloxano, de viscosidad comprendida entre 50 y 5.000.000 mPa.s a 25°C y el agente de reticulación D es preferentemente un compuesto organosiliciado, que tiene más de dos grupos hidrolizables unidos a los átomos de silicio por molécula. El aceite de poliorganosiloxano C puede también ser funcionalizado a nivel de sus extremos por unos radicales hidrolizables obtenido por condensación de un precursor portador de funciones hidróxilo con un silano reticulante portador de radicales hidrolizables. Este aceite de poliorganosiloxano C susceptible de reticular por policondensación en un elastómero puede también ser injertado con al menos un bloque poliéter (con, por ejemplo, unos grupos polietilenglicol y/o polipropilenglicol), poliacrilato o polimetacrilato.

Como agente de reticulación D se pueden citar:

50 - los silanos de fórmula general siguiente (y los productos de hidrólisis parcial de este silano):

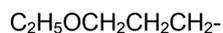
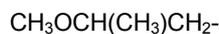


en la que:

- los símbolos R^1 , idénticos o diferentes, representan unos radicales hidrocarbonados de C_1 - C_{10} que abarcan:
- los radicales alquilo de C_1 - C_{10} tales como los radicales metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, etil-2-hexilo, octilo, decilo,
- los radicales vinilo, aliilo, hexenilo, y
- los radicales cicloalquilo de C_5 - C_8 tales como los radicales fenilo, totilo y xililo,

- los símbolos R^2 , idénticos o diferentes, representan unos radicales alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, tales como los radicales metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, etil-2-hexilo, unos radicales oxialquilenos de C_3 - C_6 y k es igual a 0, 1 ó 2.

Como ejemplo de radicales alcoxialquilenos de C_3 - C_6 , se pueden citar los radicales siguientes:



Los agentes de reticulación D son unos productos accesibles en el mercado de las siliconas; además, es conocido su empleo en las composiciones que se endurecen a partir de la temperatura ambiente; figura en particular en las patentes francesas FR-A-1 126 411, FR-A-1 179 969, FR-A-1 189 216, FR-A-1 198 749, FR-A-1 248 826, FR-A-1 314 649, FR-A-1 423 477, FR-A-1 432 799 y FR-A-2 067 636.

Entre los agentes de reticulación D, se prefieren más particularmente los alquiltrialcoxisilanos, los silicatos de alquilo y los polisilicatos de alquilo, en los que los radicales orgánicos son unos radicales alquilados que tienen de 1 a 4 átomos de carbono.

Como otros ejemplos de agentes de reticulación D que pueden ser utilizados, se citan más particularmente los silanos siguientes:

- el propiltrimetoxisilano,

- el metiltrimetoxisilano,

- el etiltrimetoxisilano,

- el viniltriethoxisilano,

- el metiltriethoxisilano,

- el propiltriethoxisilano,

- el tetraethoxisilano,

- el tetrapropoxisilano,

- los silanos de tipo 1,2-bis(trialcoxisilil)etano tales como el:

1,2-bis(trimetoxisilil)etano o el 1,2-bis(triethoxisilil)etano,

- el tetraisopropoxisilano,

- o también: $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$; $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; $[\text{CH}_3][\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3]\text{Si}[\text{OCH}_3]_2$, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$; $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$; $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_4$; $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$; $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.

Como otros ejemplos de agente de reticulación D, se pueden citar el polisilicato de etilo, o el polisilicato de n-propilo.

Otros agentes de reticulación D que pueden también ser empleados son los silanos de fórmula general siguiente (y los productos de hidrólisis parcial de este silano):



en la que:

- los símbolos R¹, idénticos o diferentes, son tales como se han definido anteriormente.

- los símbolos Y, idénticos o diferentes, representan unos grupos hidrolizables tales como, por ejemplo, los grupos amina, amida, aminoxi, oxima, aciloxi y alqueniloxi.

- 5 Se utilizan generalmente de 0,1 a 60 partes en peso de agente de reticulación D para 100 partes en peso de poliorganosiloxano C susceptible de reticular por policondensación en un elastómero.

Así, la composición según la invención puede comprender al menos un promotor de adherencia E tal como, por ejemplo, los compuestos organosilícicos que tienen al mismo tiempo:

(1) uno o más grupos hidrolizables enlazados al átomo de silicio, y

- 10 (2) uno o más grupos orgánicos sustituidos por unos radicales que comprenden un átomo de nitrógeno o seleccionados del grupo de los radicales (met)acrilato, epoxi, y alquenilo, y más preferiblemente aún del grupo constituido por los compuestos siguientes, escogidos solos o en mezcla:

viniltrimetoxisilano (VTMO),

3-glicidoxipropil-trimetoxisilano (GLYMO),

- 15 metacriloxipropiltrimetoxisilano (MEMO),

$[H_2N(CH_2)_3]Si(OCH_2CH_2CH_3)_3$,

$[H_2N(CH_2)_3]Si(OCH_3)_3$

$[H_2N(CH_2)_3]Si(OC_2H_5)_3$

$[H_2N(CH_2)_4]Si(OCH_3)_3$

- 20 $[H_2NCH_2CH(CH_3)CH_2CH_2]SiCH_3(OCH_3)_2$

$[H_2NCH_2]Si(OCH_3)_3$

$[n-C_4H_9-HN-CH_2]Si(OCH_3)_3$

$[H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3]Si(OCH_3)_3$

$[H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3]Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$

- 25 $[CH_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3]Si(OCH_3)_3$

$[H(NHCH_2CH_2)_2NH(CH_2)_3]Si(OCH_3)_3$

$$H_2(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_2$$

$$|$$

$$OCH(CH_2)CHOCH_3$$

$$H_2(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si-CH=CH_2$$

$$|$$

$$(OCH_3)_2$$

- 30 los silanos de tipo 3-ureidopropiltrialcoxisilano tales como: el 3-ureidopropiltriethoxisilano o el 3-ureidopropiltrimetoxisilano,

o unos oligómeros poliorganosiloxánicos que contienen tales grupos orgánicos en una cantidad superior al 20%.

Para las bases mono- y bi-componentes, se utilizan como cargas minerales F unos productos muy finamente divididos cuyo diámetro particular medio es inferior a 0,1 μm . Entre estas cargas figuran las sílices de combustión y las sílices de precipitación; su superficie específica BET es generalmente superior a 40 m^2/g . Estas cargas pueden también presentarse en forma de productos divididos de manera más basta, de diámetro particular medio superior a 0,1 μm . Como ejemplos de tales cargas, se puede citar el cuarzo triturado, las sílices de diatomeas, el carbonato de calcio, la arcilla calcinada, el óxido de titanio de tipo rutilo, los óxidos de hierro, de zinc, de cromo, de circonio, de magnesio, las diferentes formas de alúmina (hidratada o no), el nitruro de boro, el litopón, el metaborato de bario, el sulfato de bario, las micropérlas de vidrio; su superficie específica es generalmente inferior a 30 m^2/g .

- 40 Estas cargas pueden haber sido modificadas en la superficie mediante un tratamiento con los diversos compuestos organosilícicos habitualmente empleados para ese uso. Así, estos compuestos organosilícicos pueden ser unos

organoclorosilanos, unos diorganociclopolisiloxanos, unos hexaorganodisiloxanos, unos hexaorganodisilazanos o unos diorganociclopolisilazanos (patentes francesa FR-A-1 126 884, FR-A-1 136 885, FR-A-1 236 505, patente inglesa GB-A-1 024 234). Las cargas tratadas contienen, en la mayoría de los casos, del 3 al 30% de su peso de compuestos organosilícicos. Las cargas pueden estar constituidas de una mezcla de varios tipos de cargas de granulometría diferente; así, por ejemplo, pueden estar constituidas del 30 al 70% de sílices finamente divididas de superficie específica BET superior a 40 m²/g, y del 70 al 30% de sílices divididas de manera más basta de superficie específica inferior a 30 m²/g.

La introducción de las cargas tiene como objetivo conferir buenas características mecánicas y reológicas a los elastómeros que derivan del endurecimiento de las composiciones conformes a la invención.

En combinación con estas cargas, se pueden utilizar unos pigmentos minerales y/u orgánicos. Unos ejemplos de pigmentos H son, a título indicativo: el óxido de hierro rojo, el óxido de zinc, el negro de carbono, el grafito, el óxido de hierro amarillo, el blanco de óxido de titanio, el óxido de cromo, el óxido de cobalto, el litargirio, el ultramar y el rojo y amarillo de molibdeno, o unos pigmentos orgánicos conocidos y ampliamente utilizados en el campo de las pinturas acuáticas.

Otros agentes auxiliares y aditivos habituales (tixotropantes, anti-goteo, etc.) pueden ser incorporados a la composición según la invención.

Además de los constituyentes principales, unos polímeros poliorganosiloxanos lineales no reactivos G pueden ser introducidos, preferentemente con el propósito de actuar sobre las propiedades físicas de las composiciones conformes a la invención y/o sobre las propiedades mecánicas de los elastómeros procedentes del endurecimiento de estas composiciones.

Estos polímeros poliorganosiloxanos lineales no reactivos G son bien conocidos; comprenden más especialmente: unos polímeros α,ω -bis(triorganosiloxi)diorganopolisiloxanos de viscosidad de al menos 10 mPa.s a 25°C, formados esencialmente de unidades diorganosiloxi y de como máximo el 1% de unidades monoorganosiloxi y/o siloxi, estando los radicales orgánicos enlazados a los átomos de silicio seleccionados entre los radicales metilo, vinilo y fenilo, siendo el 60% al menos de estos radicales orgánicos unos radicales metilo y siendo como máximo el 10% unos radicales vinilo. La viscosidad de estos polímeros puede alcanzar varias decenas de millones de mPa.s a 25°C; comprenden por lo tanto unos aceites de aspecto de fluido a viscoso, y unas gomas de blandas a duras. Se preparan según las técnicas habituales descritas más precisamente en las patentes francesas FR-A-978 058, FR-A-1 025 150, FR-A-1 108 764, FR-A-1 370 884. Se utilizan preferentemente los aceites α,ω -bis(trimetilsiloxi)dimetilpolisiloxanos de viscosidad que va de 10 mPa.s a 1000 mPa.s a 25°C. Estos polímeros que desempeñan el papel de plastificantes pueden ser introducidos a razón de como máximo 70 partes, preferentemente de 5 a 20 partes, por 100 partes de aceite de poliorganosiloxano C susceptible de reticular por policondensación.

Las composiciones según la invención pueden además comprender al menos una resina de silicona H1. Estas resinas de siliconas son unos polímeros organopolisiloxanos ramificados bien conocidos y disponibles en el comercio. Presentan, por molécula, al menos dos unidades diferentes seleccionadas entre las de fórmula R^m₃SiO_{1/2} (unidad M), R^m₂SiO_{2/2} (unidad D), R^mSiO_{3/2} (unidad T) y SiO_{4/2} (unidad Q). Los radicales R^m son idénticos o diferentes, y se seleccionan entre los radicales alquilo lineales o ramificados, los radicales vinilo, fenilo, trifluoro-3,3,3-propilo. Preferentemente, los radicales alquilo presentan de 1 a 6 átomos de carbono incluidos. Más particularmente, se puede citar como radicales R alquilo, los radicales metilo, etilo, isopropilo, tertio-butilo y n-hexilo. Estas resinas son preferentemente hidroxiladas y tienen, en este caso, una cantidad ponderal en grupo hidroxilo comprendido entre 5 y 500 meq/100g.

Como ejemplo de resinas, se pueden citar las resinas MQ, las resinas MDQ, las resinas DT y las resinas MDT.

Para fabricar las composiciones conformes a la invención, es necesario en el caso de las composiciones monocomponentes utilizar un equipo que permite mezclar íntimamente, protegido de la humedad, con y sin aporte de calor, los diversos constituyentes fundamentales a los que son añadidos eventualmente los adyuvantes y aditivos antes citados. Todos estos ingredientes pueden ser cargados en el equipo según un orden cualquiera de introducción.

La invención se refiere también a un procedimiento de aplicación de un revestimiento antiincrustación sobre un soporte destinado a ser utilizado en aplicaciones acuáticas, caracterizado por que comprende las etapas siguientes:

a) eventualmente la aplicación de al menos una capa de imprimación sobre dicho soporte que comprende al menos un producto anticorrosivo,

b) eventualmente la aplicación de al menos una capa de imprimación intermedia que favorece la adherencia entre las capas y su endurecimiento,

c) la aplicación de una capa que favorece la adherencia o "tie-coat" sobre dicha capa de imprimación o sobre dicho soporte cuando la capa de imprimación está ausente,

- d) el endurecimiento de dicha capa que favorece la adherencia,
 e) la aplicación de una capa antiincrustación o "top-coat", y
 f) el endurecimiento de dicha capa antiincrustación,

5 caracterizándose dicho procedimiento por que la capa antiincrustación y/o la capa que favorece la adherencia es/son preparada(s) a partir de una composición de poliorganosiloxano endurecible R según la invención y tal como se ha descrito anteriormente.

10 El grosor de las capas aplicadas puede variar, y películas de 12 a 1000 micrómetros de grosor (bajo condición de un depósito homogéneo) han dado buenos resultados. El grosor tipo de las diferentes capas es de aproximadamente 50 μm para la de imprimación, 150 μm para la "tie coat" y 150 μm para la "top coat". Por supuesto, el experto en la técnica sabrá adaptar el grosor de las diferentes capas en función del resultado deseado.

El último objeto de la invención se refiere a la utilización de una composición de poliorganosiloxano endurecible R según la invención y tal como se ha descrito anteriormente para formar un revestimiento que favorece la adherencia "tie-coat" o un revestimiento antiincrustación "top-coat" de una pintura destinada a proteger un artículo contra la adhesión de organismos acuáticos.

15 Unas bases monocomponentes están descritas en detalle por ejemplo en las patentes EP 141 685, EP 147 323, EP 102 268, EP 21 859, FR 2 121 289 y FR 2 121 631, citadas como referencia.

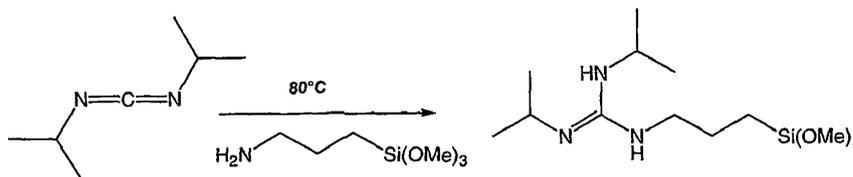
Unas bases bicomponentes están descritas en detalle por ejemplo en las patentes EP 118 325, EP 117 772, EP 10 478, EP 50 358, EP 184 966, US 3 801 572 y US 3 888 815, citadas como referencia.

20 Otras ventajas y características de la presente invención aparecerán con la lectura de los ejemplos siguientes, dados a título ilustrativo y de ninguna manera limitativo.

Ejemplos:

1) Preparación de los catalizadores según la invención

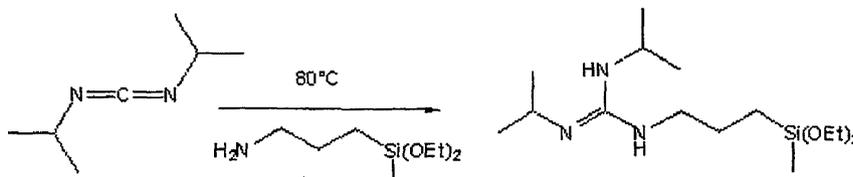
1. 1,2-diisopropil-3-(3-(trimetoxisilil)propil)guanidina (1)



25 Una mezcla de 11,74 g de (3-(trimetoxisilil)propil)amina (0,0654 moles) y de 9,9 g de diisopropilcarbodiimida (0,0785 moles, 20% de exceso) se calienta durante 6h30 a 80°C. El análisis por CPG muestra entonces una conversión superior al 97% de la amina. La mezcla final incolora se evapora hasta sequedad a 100°C bajo 2 mbar durante 2h para dar 22,5 g de un líquido incoloro de baja viscosidad, que corresponde a la guanidina esperada.

30 RMN $^1\text{H}/\text{CDCl}_3$ (ppm): 0,69 (2 H, m), 1,12 (12 H, d), 1,63 (2 H, quint.), 2,99 (2 H, t), 3,48 (11 H, se - el desplazamiento de los protones isopropílicos se confunde con los protones de los metoxi)

2. 1-(3-(dietoxi(metil)silil)propil)-2,3-diisopropilguanidina (5)

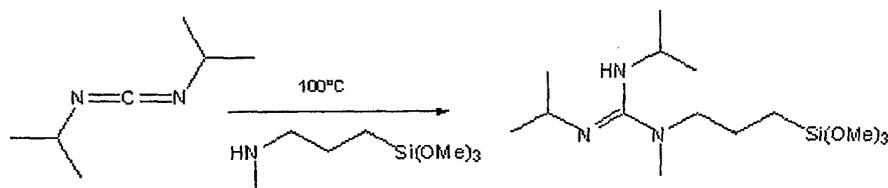


Una mezcla de 28,94 g de 3-(dietoxi(metil)silil)propilamina (0,151 mol, 20% de exceso) y de 15,9 g de diisopropilcarbodiimida (0,126 mol) se calienta durante 9h a 80°C (conversión de la carbodiimida del 97,3%).

35 La mezcla final incolora se desvolatiliza a 100°C bajo 2 mbar durante 2 h para dar 44 g de un líquido incoloro de baja viscosidad, que corresponde a una mezcla de la guanidina esperada y de la amina sililada en exceso (9,8%p).

RMN $^1\text{H}/\text{CDCl}_3$ (ppm) de la guanidina sililada: 0,0 (3 H, s), 0,54 (2 H, m), 1,01 (12 H, d), 1,1 (6 H, t), 1,49 (2 H, m), 2,88 (2 H, t), 3,46 (2 H, m), 3,64 (4 H, quad.).

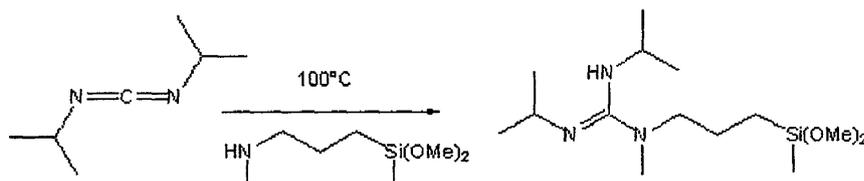
3. 2,3-diisopropil-1-metil-1-(3-(trimetoxisilil)propil)guanidina (7)



- 5 Una mezcla de 60,5 g de N-metil (3-(trimetoxisilil)propil)amina (0,313 moles) y de 47,6 g de diisopropilcarbodiimida (0,376 moles, 20% de exceso) se calienta durante 3h30 a 100°C (conversión de la amina superior al 99%). La mezcla final incolora se desvolatiliza a 100°C bajo 2 mbar durante 2h para dar 99,5 g de un líquido incoloro de baja viscosidad, que corresponde a la guanidina esperada.

RMN ¹H/CDCI₃ (ppm): 0,5 (2 H, m), 1,0 (12 H, 2 d), 1,53 (2 H, quint.), 2,61 (3 H, s), 2,98 (2 H, t), 3,21 (1 H, sept), 3,32 (1 H, sept), 3,48 (9 H, s).

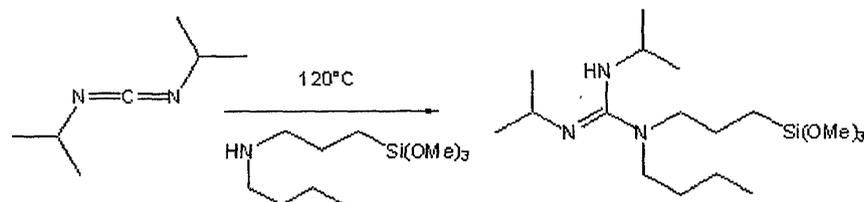
4. 2,3-diisopropil-1-metil-1-(3-(metildimetoxisilil)propil)guanidina (10)



- 10 Una mezcla de 27 g de N-metil(3-(metildimetoxisilil)propil)amina (0,152 moles, exceso 20%) y de 16 g de diisopropilcarbodiimida (0,127 moles) se calienta durante 8h a 100°C (conversión de la carbodiimida del 98%). La mezcla final incolora se desvolatiliza a 100°C bajo 2 mbar durante 2h para dar 39,3 g de un líquido incoloro de baja viscosidad, que corresponde a la guanidina esperada, que contiene el 2%p de la amina inicial.

15 RMN ¹H/CDCI₃ (ppm) de la guanidina: 0,0 (3 H, s), 0,46 (2 H, m), 0,97 (12 H, m), 1,46 (2 H, m), 2,58 (3 H, s), 2,95 (2 H, t), 3,18 (1 H, m), 3,28 (1 H, m), 3,40 (6 H, s).

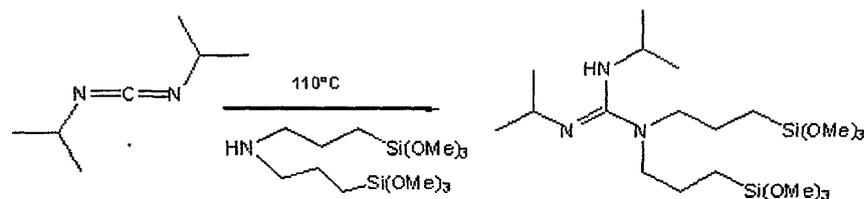
5. 1-butil-2,3-diisopropil-1-(3-(trimetoxisilil)propil)guanidina (13)



- 20 Una mezcla de 45 g de N-butil(3-(trimetoxisilil)propil)amina (0,191 moles) y de 28,95 g de diisopropilcarbodiimida (0,229 moles, exceso 20%) se calienta durante 20h a 120°C (conversión de la amina del 93%). La mezcla final incolora se desvolatiliza a 120°C bajo 1 mbar durante 2h para dar 67 g de un líquido incoloro de baja viscosidad, que corresponde a la guanidina esperada, que contiene el 4%p de la amina inicial.

RMN ¹H/CDCI₃ (ppm) de la guanidina: 0,58 (2 H, m), 0,88 (3 H, t), 1,07 (12 H, 2 d), 1,26 (2 H, sext.), 1,44 (2 H, quint.), 1,58 (2 H, quint.), 3,06 (4 H, t), 3,30 (1 H, m), 3,41 (1 H, m), 3,55 (9 H, s).

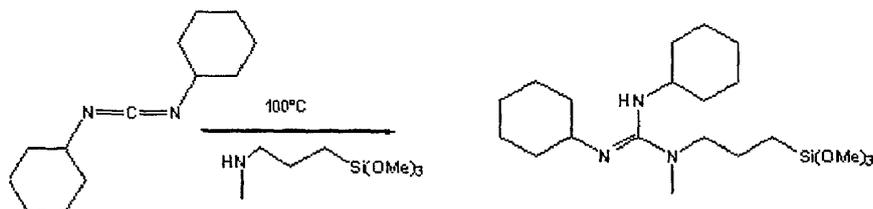
6. 1,1-bis(3-(trimetoxisilil)propil)-2,3-diisopropilguanidina (19)



- 25 Una mezcla de 30,84 g de bis(3-(trimetoxisilil)propil)amina (0,0903 moles) y de 13,68 g de diisopropilcarbodiimida (0,1084 moles, 20% de exceso) se calienta durante 31h a 110°C (conversión al 94% de la amina). La mezcla final incolora se desvolatiliza a 100°C bajo 2 mbar durante 2h para dar 42 g de un líquido incoloro de baja viscosidad, que corresponde a la guanidina esperada, que contiene el 4% de la amina inicial.

30 RMN ¹H/CDCI₃ (ppm) de la guanidina: 0,56 (4H, m), 1,07 (12H, m), 1,57 (4H, m), 3,05 (4H, t), 3,30 (1 H, sept.), 3,43 (1 H, sept.), 3,54 (18H, s)

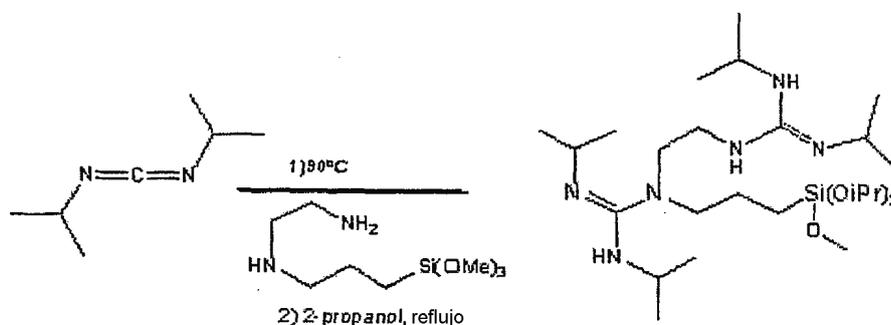
7. 2,3-diciclohexil-1-metil-1-(3-(trimetoxisilil)propil)guanidina (34)



5 Una mezcla de 23,23 g de N-metil(3-(trimetoxisilil)propil)amina (0,12 moles, exceso 20%) y de 20,65 g de dicitlohexilcarbodiimida (0,1 moles) se calienta durante 6h a 100°C (conversión carbodiimida al 94%). La mezcla final incolora se desvolatiliza a 100°C bajo 2 mbar durante 2h para dar 41,3 g de un líquido incoloro medianamente viscoso, que corresponde a la guanidina esperada que contiene el 6% de amina inicial.

RMN ¹H/CDCl₃ (ppm) de la guanidina: 0,58 (2 H, m), 1-1,4 (10 H, m), 1,5-2 (12 H, m), 2,69 (3 H, s), 2,8-3,1 (2 H, m), 3,07 (2 H, t), 3,56 (9 H, s).

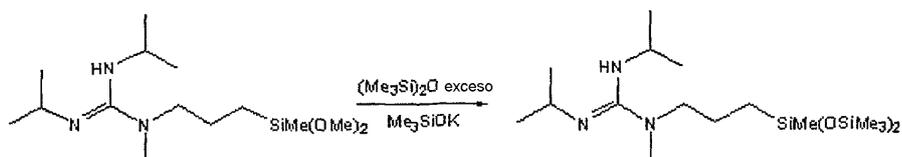
8. 2,3-diisopropil-1-[(3-etoxisilil)propil]-1-[2-[2,3-diisopropil)guanidino]etil]guanidina, (54)



10 Una mezcla de 20,01 g de N-[3-(trimetoxisilil)propil]etilendiamina (0,09 moles) y de 27,26 g de diisopropilcarbodiimida (0,216 moles, 20% de exceso) se calienta durante 8h a 90°C y 72h a 70°C (conversión al 100% sobre diamina, al 93% sobre intermedios monoguanidina).

15 La mezcla final incolora se desvolatiliza a 100°C bajo 2 mbar durante 2h para dar 41,6 g de un líquido muy viscoso que cristaliza al final de algunos minutos. El sólido se recoge con 50 ml de 2-propanol, y la solución se calienta a reflujo, destilando el metanol formado, durante 3h, y después se evapora de nuevo hasta sequedad para dar un líquido medianamente viscoso, que corresponde a la guanidina esperada, con sustitución mediana SiOMe(OiPr)₂.

9. 2,3-diisopropil-1-metil-1-(3-(bis(trimetilsililoxi)metilsilil)propil)guanidina (12)



20 Una mezcla de 2 g de 2,3-diisopropil-1-metil-1-(3-(metildimetoxisilil)propil)guanidina, de 10 g de hexametildisiloxano y de 50 mg de silanolato de potasio se calienta a 100°C durante 24h. Después del enfriamiento, el medio turbio se diluye mediante heptano. La suspensión se filtra y después se evapora hasta sequedad para dar 2,5 g de un líquido incoloro no viscoso. El análisis por RMN ¹H muestra que el intercambio se realizó a más del 90%.

II) Preparación de los Top-coats

25 Formulación: todas las cantidades son expresadas en partes en peso.

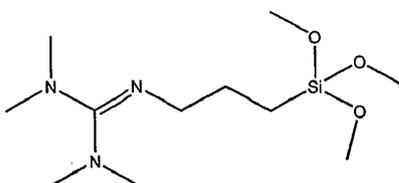
- 80 partes Aceite de polidimetilsiloxano α,ω-dihidroxilado de viscosidad de 3500 centipoises
- 10 partes Silicato de etilo
- 5 partes Aceite de metilfenilpolisiloxano comercializado por la compañía Bluestar Silicones bajo el nombre de Rhodorsil Huile 510V100®.
- 2 partes Aceite de metilfenilpolisiloxano comercializado por la compañía Bluestar Silicones bajo el

nombre de Rhodorsil Huile 550[®]

- 3 partes Sílice Aerosil 200[®] comercializada por la compañía Degussa
- 1 parte Aceite de ricino
- 0,7 partes Pigmento Bayferrox 130F[®] comercializado por la compañía Bayer
- 0,1 partes Dispersante Disperbyk 140[®] comercializado por la compañía Byk
- 20 partes Xileno

A esta formulación se añade:

- Formulación 1: 2 mmoles del catalizador (7): 2,3-diisopropil-1-metil-1-(3-(trimetoxisilil)propil)guanidina
 - Formulación 2: 2,2 mmoles del catalizador (34): 2,3-diciclohexil-1-metil-1-(3-(trimetoxisilil)propil)guanidina
- 5 - Comparativo 1: 2 mmoles del tetrametilguanidil-propiltrimetoxisilano (guanidina sililada pentasustituida)



Los tiempos necesarios para la obtención de una superficie seca (o "Tack Free Time") así como los tiempos de trabajo (o "Pot Life") que corresponden a estas tres formulaciones se detallan en la tabla siguiente.

Tabla I

Catalizador ensayado	Cantidad (mmoles)	Tack Free Time (min)	Pot-life o tiempo de trabajo (min)
Formulación 1 catalizador (34) invención	2,0	36	Superior a 60 min
Formulación 2 catalizador (7) invención	2,2	30	Superior a 60 min
Comparativo 1 tetrametilguanidil-propiltrimetoxisilano	2	65	Superior a 60 min

10 "Tack free time" = tiempo necesario para la obtención de una superficie seca.

Los catalizadores según la invención (formulaciones 1 y 2, guanidinas sililadas tetrasustituidas) permiten obtener una superficie seca de 30 a 36 minutos después de su aplicación. Sin embargo, la formulación catalizada por el tetrametilguanidil-propiltrimetoxisilano (comparativo 1, guanidina sililada pentasustituida) necesita 65 minutos (es decir el 100% de tiempo más) para obtener una superficie seca.

15 III) Evaluación antifouling

Se revisten dos placas de metal de acero arenado y desengrasado con una capa de imprimación epoxi (preparada a partir de SigmaShield 610[®] comercializado por la compañía Sigmakalon) de un grosor de 50 μm aproximadamente. Después de 72 horas de secado a temperatura ambiente, se aplica una capa que favorece la adherencia "tie coat" (preparada a partir de SigmaGlide 790[®] comercializado por la compañía Sigmakalon) de un grosor de 150 micrómetros aproximadamente. Después de 48 horas de secado a temperatura ambiente, se aplica una capa de 150 μm aproximadamente del "top coat" preparado según las formulaciones 1 y 2 descritas anteriormente en el párrafo III).

Después de un secado de 48 horas a temperatura ambiente, se sumergen las placas en un medio marino (agua de mar) y se examinan al final de 12 y 23 semanas de inmersión.

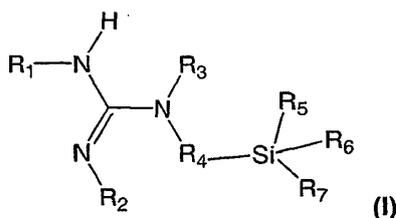
25 Después de un lavado con agua clara, la evaluación antifouling es de 100, lo que indica la ausencia completa de organismos sobre la placa revestida.

REIVINDICACIONES

1. Artículo que presenta unas propiedades antiincrustantes y destinado a ser utilizado en aplicaciones acuáticas, en particular marinas, que comprende:

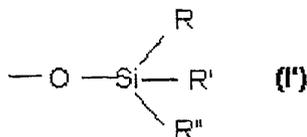
- a) un soporte,
- 5 b) eventualmente al menos una capa de imprimación sobre dicho soporte que comprende al menos un producto anticorrosivo,
- c) eventualmente al menos una capa de imprimación intermedia que favorece la adherencia entre las capas,
- d) al menos una capa que favorece la adherencia o "tie-coat", depositada sobre dicha capa de imprimación o sobre dicho soporte cuando la capa de imprimación está ausente, y
- 10 e) al menos una capa antiincrustación o "top-coat", depositada sobre dicha capa que favorece la adherencia o "tie-coat",

estando dicho artículo caracterizado por que la capa antiincrustación y/o la capa que favorece la adherencia es/son preparada(s) a partir de una composición de poliorganosiloxano endurecible R que no contiene catalizador metálico, y caracterizada por que comprende, por un lado, una base de silicona B apta para endurecer por una reacción de policondensación en un elastómero de silicona y, por otro lado, una cantidad de entre el 0,1 y el 10% en peso de la masa total de al menos un catalizador de policondensación A, que es un compuesto orgánico sililado y que responde a la fórmula general (I):



en la que,

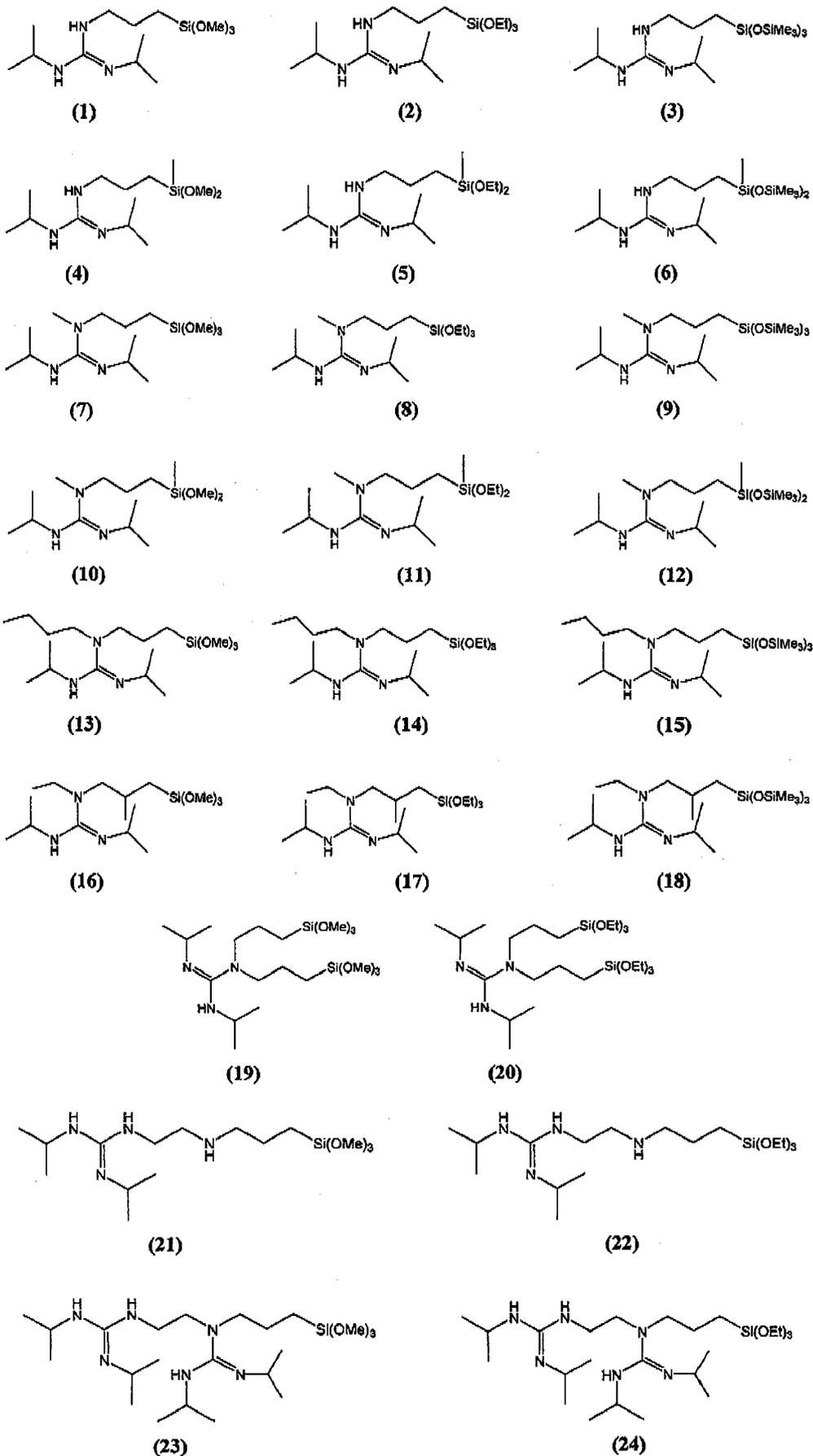
- 20 - R₁ y R₂, idénticos o diferentes, representan, independientemente entre sí, un grupo alquilo monovalente lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo, un grupo (cicloalquil)alquilo, estando el anillo sustituido o no y pudiendo comprender al menos un heteroátomo, un grupo arilalquilo, fluoroalquilo, arilo sustituido o no, R₁₁R₁₂R₁₃Si, en el que R₁₁, R₁₂, y R₁₃ son unos grupos alquilo monovalentes lineales o ramificados,
- 25 - R₃ representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo monovalente lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo, un grupo alquilo sustituido con un anillo, sustituido o no y que puede comprender al menos un heteroátomo, un grupo arilalquilo, fluoroalquilo, alquilamina, alquilguanidina, arilo sustituido o no, un alquilalcoxisilano,
- R₄ representa una cadena alquilo lineal o ramificada que contiene de 1 a 50 átomos, preferentemente de 1 a 20, pudiendo algunos ser unos heteroátomos seleccionados entre O, S y N,
- 30 - R₅, R₆ y R₇, idénticos o diferentes, representan, independientemente el uno del otro, un grupo alquilo lineal o ramificado, un grupo aromático, un grupo alcoxi o un grupo trialquilsiloxi de fórmula (I') siguiente:

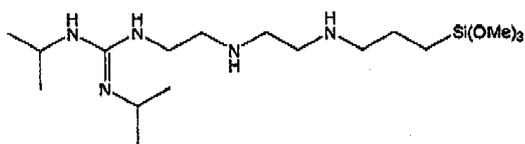


- R, R' y R'', idénticos o diferentes, representan, independientemente el uno del otro, un grupo alquilo lineal o ramificado de C₁-C₁₂ o un grupo aromático,

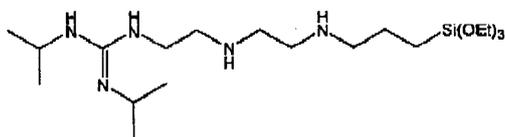
- 35 con la condición de que si R₃ es un átomo de hidrógeno, entonces R₁ y R₂ no son ni el uno ni el otro un grupo hidrocarbonado monovalente lineal.

2. Artículo según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador de policondensación A es un compuesto orgánico sililado seleccionado entre el grupo constituido por los compuestos (1) a (54) siguientes:

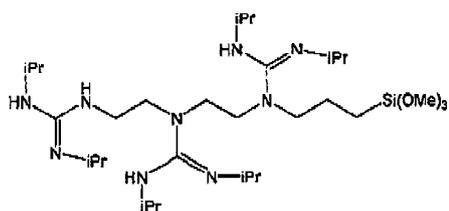




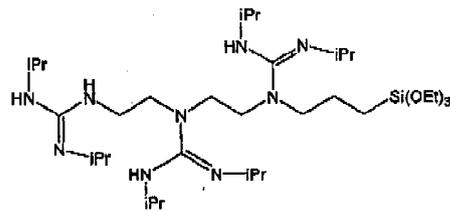
(25)



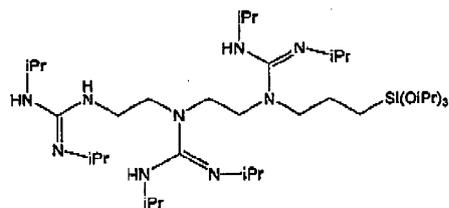
(26)



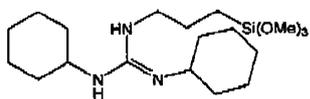
(27)



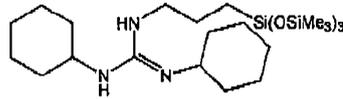
(28)



(29)

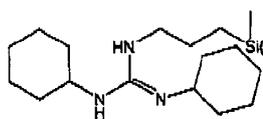


(30)

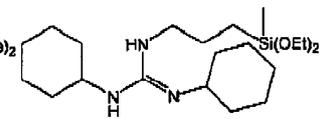


(31)

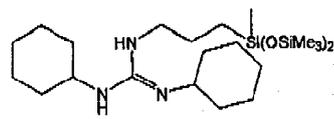
5



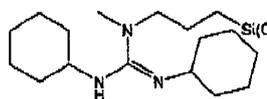
(32)



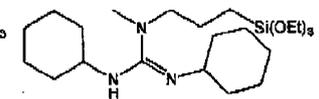
(33)



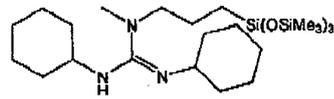
(34)



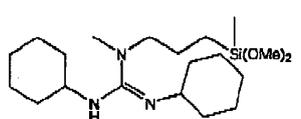
(35)



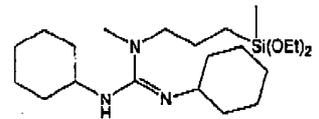
(36)



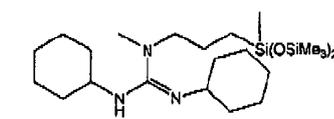
(37)



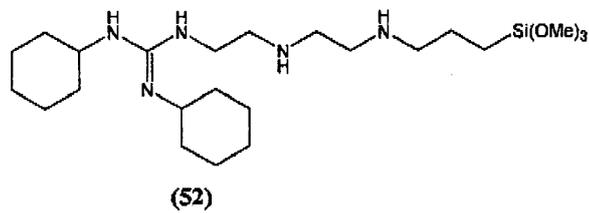
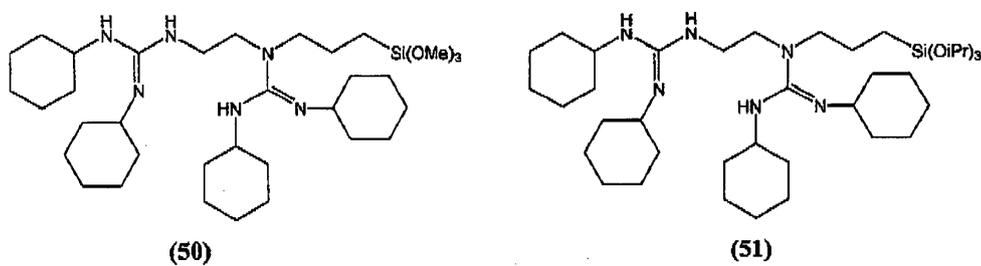
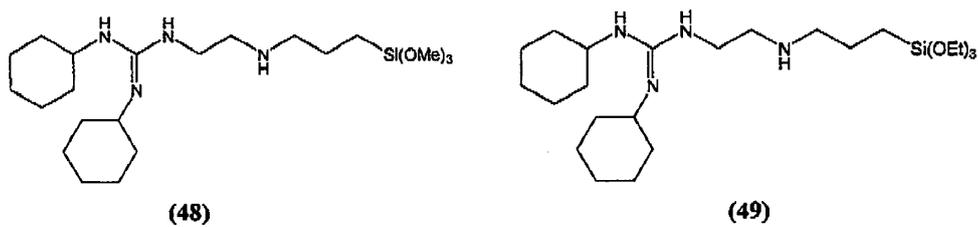
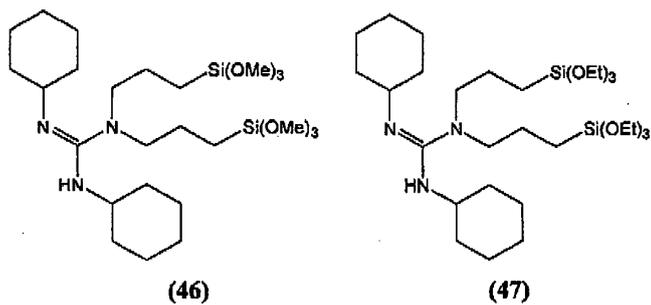
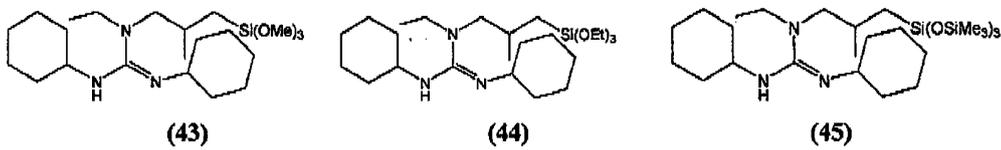
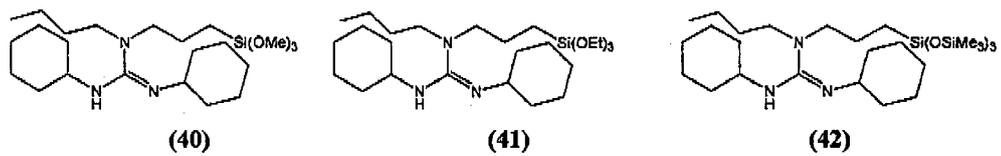
(38)

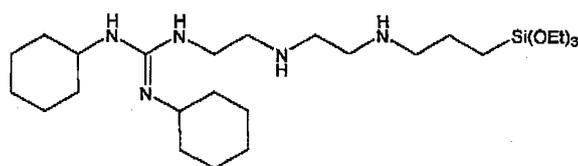


(39)



(40)





(53)



(54)

3. Artículo según la reivindicación 1, caracterizado por que la base de silicona B comprende:

- al menos un aceite de poliorganosiloxano C susceptible de reticular por policondensación en un elastómero;
- al menos un agente de reticulación D;

5 - al menos un compuesto L que exuda en la superficie de la capa antiincrustación cuando se forma la red de elastómero, mejorando así el efecto "antiincrustación",

- eventualmente al menos un promotor de adherencia E;
- eventualmente al menos una carga mineral silícea, orgánica y/o no silícea F, y
- eventualmente al menos una base colorante o un agente de coloración H, y

10 - eventualmente al menos un disolvente K.

4. Procedimiento de aplicación de un revestimiento antiincrustación sobre un soporte destinado a ser utilizado en aplicaciones acuáticas, caracterizado por que comprende las etapas siguientes:

a) eventualmente la aplicación de al menos una capa de imprimación sobre dicho soporte que comprende al menos un producto anticorrosivo,

15 b) eventualmente la aplicación de al menos una capa de imprimación intermedia que favorece la adherencia entre las capas y su endurecimiento,

c) la aplicación de una capa que favorece la adherencia o "tie-coat" sobre dicha capa de imprimación o sobre dicho soporte cuando la capa de imprimación está ausente,

d) el endurecimiento de dicha capa que favorece la adherencia,

20 e) la aplicación de una capa antiincrustación o "top-coat", y

f) el endurecimiento de dicha capa antiincrustación,

caracterizándose dicho procedimiento por que la capa antiincrustación y/o la capa que favorece la adherencia es/son preparada(s) a partir de una composición de poliorganosiloxano endurecible R tal como se define según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

25 5. Utilización de una composición de poliorganosiloxano endurecible R tal como se define según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, para formar un revestimiento que favorece la adherencia "tie coat" o un revestimiento antiincrustación "top-coat" de una pintura destinada a proteger un artículo contra la adhesión de organismos acuáticos.