

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 568 924**

51 Int. Cl.:

C09D 5/16 (2006.01)

C09D 183/04 (2006.01)

B08B 17/00 (2006.01)

B01J 31/22 (2006.01)

B01J 23/06 (2006.01)

C08G 77/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2009 E 09738129 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016 EP 2291463**

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

30 Prioridad:

30.04.2008 FR 0802442

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

05.05.2016

73 Titular/es:

**BLUESTAR SILICONES FRANCE (100.0%)
21 Avenue Georges Pompidou
69486 Lyon Cedex 03, FR**

72 Inventor/es:

**BLANC, DELPHINE;
MALIVERNEY, CHRISTIAN y
FERHAT, RACHID**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 568 924 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 destinado a ser utilizado en aplicaciones acuáticas, en particular marinas, así como a un procedimiento para retrasar el crecimiento 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 unos revestimientos de acabado destinados a impedir la fijación de animales o vegetales sobre las carenas de los navíos. Se utilizan por razones de seguridad, de mantenimiento de la maniobrabilidad de los navíos, de disminución del consumo de combustible, de lucha contra la corrosión y de la sobrecarga de las estructuras.

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

20 En efecto, la formación de "bioincrustaciones" o "incrustaciones" se produce durante la inmersión en el 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.

25 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.

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

35 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.

40 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 tiene 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 del mar. La eficacia de la pintura se mantiene mientras la concentración en sustancia activa liberada en la superficie es eficaz y regular. La mayoría 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.

50 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.

55 Esta nueva dificultad se ha resuelto utilizando unas pinturas antiincrustantes autopulibles. Además de poseer unos agentes biocidas, estas pinturas presentan, bajo la acción de la hidrólisis superficial por el agua del mar y la de la erosión debida 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 del mar permite restablecer constantemente la superficie con agentes biocidas.

60 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 se libera lentamente por hidrólisis en el agua. Unos ejemplos de este tipo de pintura se describen en los documentos FR-A-2266733, FR-A-2557585, EP-A-0051930 y GB-A-2118196.

65 El tributilestano (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 duraderamente contaminantes. Por estas razones, la organización marítima internacional ha prohibido la utilización de las pinturas antiincrustantes a base de estaño.

5 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.

10 Para las pinturas a base de cobre, a pesar de ser 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 aglutinante 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.

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

20 Otra solución para prevenir el ensuciamiento de las superficies de estructuras en contacto con el agua de mar consiste en recubrir estas superficies 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 baja 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 la fricción causada por el movimiento del navío. Esto significa también que, si hay suficientemente movimiento del agua alrededor del casco de un navío, se produce un efecto de autolimpieza natural.

30 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:

35 - son totalmente respetuosas para el medio ambiente marino: sin ninguna emisión 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.

40 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.

45 Por ejemplo, en la solicitud de patente US nº 07/847 401, depositada el 6 de marzo de 1992, se describe un sistema antiincrustante 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 antiincrustante ("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 endurecedor. La capa antiincrustante comprende un organopolisiloxano, un silicato de alquilo y un agente de endurecimiento o un catalizador a base de estaño. La capa o las capas de imprimación epoxi se aplican 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. La patente US 6403105 describe también unos revestimientos multicapas a base de poliorganosiloxanos en los que la capa antiincrustante se prepara a partir de una composición de poliorganosiloxano endurecible que contiene dilaurato de dibutilestaño como catalizador.

55 Una capa antiincrustación ("top coat") a base de elastómero de silicona puede comprender además unos fluidos que mejoran el efecto "antiincrustación", en particular:

- 60 - unos aceites metilfenilpolisiloxanos (US-A-4 025 693),
- un compuesto líquido hidrocarbonado, por ejemplo una poliolefina,
- un plastificante,
65 - un aceite lubricante (FR-A-2 375 305),

- unas parafinas líquidas y unas masas cerosas de tipo petrolato (JP-A-83/013 673),
- un polímero termoplástico tal como PVC,

- 5 - un copolímero cloruro de vinilo/acetato de vinilo (KOKAI JP-A-79/026 826),
- unos tensioactivos catiónicos, aniónicos, no iónicos, anfóteros (JP-A-85/258 271).

10 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 unas cargas de relleno, unos promotores de adherencia, unos colorantes, etc.

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

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

25 Generalmente, las composiciones monocomponentes (RTV-1) reticulan cuando están expuestas 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 a 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 unos 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.

35 En cuanto a las composiciones bicomponentes, éstas son comercializadas y almacenadas en 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 la obra de Walter Noll "Chemistry and Technology of Silicones" 1968, 2ª edición en las páginas 395 a 398.

Estas composiciones comprenden esencialmente 4 ingredientes diferentes:

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

55 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 o 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).

60 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).

65 Para un desarrollo duradero, parece por lo tanto necesario desarrollar nuevas pinturas antiincrustantes que no incluyan catalizador tóxico.

Por ejemplo, una característica importante de una composición de silicona endurecible es el tiempo de utilización ("pot-life" o "tiempo de trabajo"), es decir, el tiempo durante el cual la composición puede ser utilizada después de la mezcla sin endurecerse. 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 de trabajo entre 2 y 4 horas 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 o el reticulante.

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 mediante revestimientos obtenidos a partir de pinturas antiincrustantes que no comprendan componentes prohibidos (biocida o catalizador) y que no contengan estaño.

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

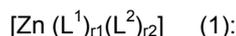
a) un soporte,

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

c) 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

d) 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 que no contiene estaño y caracterizada por que comprende, por un lado, una base de silicona B apta para endurecerse mediante una reacción de policondensación en un elastómero de silicona y, por otro lado, una cantidad comprendida entre el 0,1 y el 10% en peso de la masa total de al menos un catalizador de policondensación, que es un complejo o sal metálica A de fórmula (1):



con $r1 \geq 1$ y $r2 \geq 0$ y $r1+r2=2$,

en la que:

- el símbolo L^1 representa un ligando que es un anión β -dicarbonilato o el anión enolato de un compuesto β -dicarbonilado o un anión acetilacetato derivado de un β -cetoéster de fórmula siguiente (2):



en la que:

- R^1 representa un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, sustituido o no, de C_1-C_{30} ,

- R^2 es un hidrógeno o un radical hidrocarbonado, en general alquilo, que presenta ventajosamente como máximo 4 átomos de carbono;

- R^3 representa un radical hidrocarbonado de C_1-C_{30} lineal, cíclico o ramificado, sustituido o no, o un radical $-OR^4$ con R^4 que representa un radical hidrocarbonado de C_1-C_{30} lineal, cíclico o ramificado, sustituido o no, con

- R^1 y R^2 pueden estar unidos para formar un anillo, y

- R^2 y R^4 pueden estar unidos para formar un anillo, y

- el símbolo L^2 representa un ligando aniónico distinto de L^1 ,

con la condición adicional de que el catalizador de policondensación A no sea el diacetilacetato de zinc.

Para alcanzar este objetivo, la solicitante tuvo el mérito de poner en evidencia, de manera muy sorprendente e inesperada, que los complejos del zinc que responden a la fórmula general (1) 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 destacables 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.

Los catalizadores según la invención se utilizan en los sistemas de siliconas a reticular a contenidos muy bajos, y permiten, según el contenido, adaptar los tiempos de trabajo a la aplicación, garantizando al mismo tiempo excelentes durezas de los elastómeros obtenidos. El catalizador según la invención puede estar en estado sólido o líquido. Puede ser incorporado sólo o en un disolvente apropiado. Cuando está en forma de disolvente, se puede añadir un aceite de silicona, el disolvente se evapora después a fin de transferir el catalizador en un medio de silicona. La mezcla obtenida sirve de base catalizante.

Entre las β -dicetonas de la fórmula (2) particularmente interesantes para la composición según la invención, se citarán las seleccionadas entre el grupo constituido por las β -dicetonas: 2,4-pentanodiona (*acac*); la hexanodiona-2,4; heptanodiona-2,4; heptanodiona-3,5; la etil-3-pentanodiona-2,4; metil-5-hexanodiona-2,4; octanodiona-2,4; octanodiona-3,5; dimetil-5,5-hexanodiona-2,4; metil-6-heptanodiona-2,4; dimetil-2,2-nonanodiona-3,5; dimetil-2,6-heptanodiona-3,5; 2-acetilciclohexanona (*Cy-acac*); 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona (*t-Bu-acac*); 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanodiona (*F-acac*); benzoiacetona, dibenzoil-metano; 3-metil-2,4-pentadiona; 3-acetil-pentano-2-ona; 3-acetil-2-hexanona; 3-acetil-2-heptanona; 3-acetil-5-metil-2-hexanona; estearoilbenzoilmetano; octanoilbenzoilmetano, 4-t-butil-4'-metoxi-dibenzoilmetano, 4,4'-dimetoxi-dibenzoilmetano et 4,4'-di-terc-butil-dibenzoilmetano.

Según otra disposición preferida de realización de la invención, el ligando β -dicarbonilato L^1 es un anión β -cetoesterato seleccionado entre el grupo que constituye en los aniones derivados de los compuestos siguientes: los ésteres metílico, etílico, n-propílico, isopropílico, n-butílico, sec-butílico, isobutílico, terciobutílico, isopentílico, n-hexílico, n-octílico, metil-1 heptílico, n-nonílico, n-decílico y n-dodecílico del ácido acetilacético o los descritos en la solicitud de patente FR-A-1435882.

Para detallar un poco más la naturaleza de los elementos constitutivos del complejo metálico A según la invención, es importante precisar que L^2 es un ligando aniónico que puede ser seleccionado del grupo constituido por los aniones: fluoro (F^-), cloro (Cl^-), triyodo(I_3^-), difluoroclorato(ClF_2^-), hexafluoroyodato(IF_6^-), oxoclorato(ClO^-), dioxoclorato(ClO_2^-), trioxoclorato(ClO_3^-), tetraoxoclorato(ClO_4^-), hidroxilo (OH^-), mercapto (SH^-), selanuro (SeH^-), hiperoxo (O_2^-), ozonido (O_3^-), hidroxilo (OH^-), hidrodissulfuro (HS_2^-), metoxo (CH_3O^-), etoxo ($C_2H_5O^-$), propoxido ($C_3H_7O^-$), metiltio (CH_3S^-), etanotiolato ($C_2H_5S^-$), 2-cloroetanolato ($C_2H_4ClO^-$), fenoxido ($C_6H_5O^-$), feniltio ($C_6H_5S^-$), 4-nitrofenolato [$C_6H_4(NO_2)O^-$], formato (HCO_2^-), acetato ($CH_3CO_2^-$), propionato ($CH_3CH_2CO_2^-$), azoturo (N_3^-), ciano (CN^-), cianato (NCO^-), tiocianato (NCS^-), selenocianato ($NCSe^-$), amido (NH_2^-), fosfino (PH_2^-), cloroazanuro ($ClHN^-$), dicloroazanuro (Cl_2N^-), [metanaminato(1^-)] (CH_3NH^-), diazenuro ($HN=N^-$), diazanuro (H_2N-NH^-), difosfenuro ($HP=P^-$), fosfonito (H_2PO^-), fosfinato ($H_2PO_2^-$), carboxilato, enolato, los amiduros, alquilato y arilato.

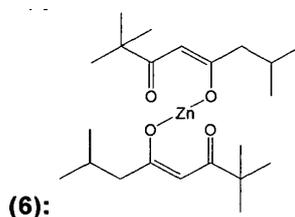
Según un modo de realización particularmente preferido, L^2 es un ligando aniónico seleccionado del grupo constituido por los aniones: acetato, oxalato, propionato, butirato, isobutirato, dietilacetato, benzoato, 2-etilhexanoato, estearato, metóxido, etóxido, isopropóxido, terc-butóxido, terc-pentóxido, 8-hidroxiquinolinato, naftenato, tropolonato y el anión oxo O^{2-} .

Según un modo de realización preferido, el catalizador de policondensación A se selecciona entre el grupo constituido por los complejos siguientes:

(3): $Zn(DPM)_2$ o $[Zn(t-Bu-acac)_2]$ con $DPM=(t-Bu-acac)$ = el anión 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato o el anión enolato de la 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona,

(4): $[Zn(EAA)_2]$ con EAA = el anión etilo acetoacetato o el anión enolato de etilo acetoacetato,

(5): $[Zn(iPr-AA)_2]$ con $iPr-AA$ = el anión isopropilo acetoacetato o el anión enolato de isopropilo acetoacetato, y,



Este catalizador (6) presenta la ventaja de ser líquido a temperatura ambiente (25°C) y soluble en unos disolventes orgánicos, incluso en alcanos, y en los aceites siliconas.

5 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 bicomponente.

10 Cualquier material que se utiliza en un entorno acuático y que está sujeto a incrustaciones, puede ser un soporte para la presente invención. Unos soportes posibles son los materiales de construcción de los barcos, tales como el acero, 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, el hierro y otros metales, pueden también ser revestidos. Los tanques que contienen agua, incluyendo las piscinas, están sujetos a incrustaciones. Los materiales utilizados para la fabricación de los tanques son idénticos o parecidos a los utilizados para la fabricación de las canalizaciones.

15 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. 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 descrito en la patente US-5,449,553, un "tie coat" se describe y se prepara a partir de una composición endurecible a 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 sililhidroxilo 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:

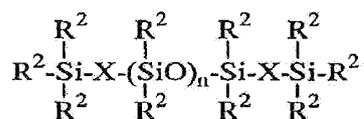
- 25 (i) del 0 al 60% en peso húmedo de pigmentos y de cargas; y
- (ii) siendo el complemento una fase a base de aglutinante que comprende:
- 30 - del 1 al 90% en peso húmedo de uno o varios polisiloxanos de función amina,
- del 1 al 90% en peso húmedo de uno o varios polisiloxanos de función epoxi, y
- 35 - del 0 al 20% en peso húmedo de un promotor de adhesión seleccionado del grupo constituido por los polisiloxanos de función hidroxilo, los polisiloxanos de función hidroxialquilo y los polisiloxanos de función alcoxi de C₁-C₄.

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 anteriormente, y una base de silicona B que comprende:

- 40 - al menos un aceite de poliorganosiloxano C susceptible de reticular por policondensación en un elastómero,
- 45 - 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,
- 50 - eventualmente al menos un promotor de adherencia E,
- eventualmente al menos una carga mineral silícea, orgánica y/o no silícea F,
- eventualmente al menos un pigmento, una base colorante o un agente de coloración H, y
- 55 - eventualmente al menos un disolvente K.

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

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



(II)

en la que:

- 5 - R^2 es un radical alquilo, arilo o alqueniilo, 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),
- 10 - 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 1×10^6 mm²/s a 25°C.
- 15 Estos aceites de poliorganosiloxanos pueden ser eventualmente 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).
- 20 b) un compuesto líquido hidrocarbonado: por ejemplo una poliolefina tal como un copolímero etileno/propileno y en particular un polisiobuteno de bajo peso molecular (hasta 5000 g/mol y preferentemente entre 300 y 500 g/mol),
- 25 c) un compuesto líquido orgánico seleccionado entre los polidienos, los poliésteres, los poliisocianatos, los poliuretanos, los poliepóxidos, 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). 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,
- 30 d) unas parafinas líquidas y unas masas cerosas de tipo petrolato (JP-A-83/013673),
- e) un polímero termoplástico tal como PVC,
- 35 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).

40 Unos ejemplos de disolventes K son, por ejemplo: unos derivados hidrocarbonados alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos tales como el White Spirit, 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.

45 Descripción de la base de silicona B:

Las bases de silicona utilizadas en la presente invención, reticulantes y endurecibles por unas reacciones de policondensación, son bien conocidas. Estas bases están descritas en detalle en particular en numerosas patentes y están disponibles en el comercio.

50 Estas bases de siliconas pueden ser monocomponentes, 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 uso.

55 Aparte de las bases monocomponentes, se pueden utilizar unas bases bicomponentes, es decir envasadas en dos envases, que endurecen a partir 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 sólo, por ejemplo, el catalizador según la invención, o una mezcla con el agente reticulante.

60 El aceite de poliorganosiloxano C es preferentemente un polímero α,ω -dihidroxipolidiorganosiloxano, de viscosidad comprendida entre 50 y 5000000 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 obtenidos por condensación de un precursor portador de funciones hidroxilo con un silano reticulante portador de radicales hidrolizables. Este aceite de poliorganosiloxano C susceptible de reticular por policondensación en un elastómero puede eventualmente 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:

- 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 engloban:

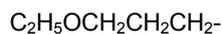
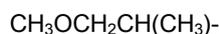
- los radicales alquilo de C_1 - C_{10} tales como los radicales metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, etil-2-hexilo, octilo, decilo,

- los radicales vinilo, alilo, hexenilo, y

- los radicales cicloalquilo de C_5 - C_8 tales como los radicales fenilo, tolilo 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 o 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 acesibles en el mercado de las siliconas; además, es conocido su empleo en las composiciones endurecibles 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 alquilo 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 viniltriétoxosilano,

el metiltriétoxosilano,

el propiltriétoxosilano,

el tetraetoxisilano,

el tetrapropoxisilano,

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

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

5 el tetraisopropoxisilano,

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

10 Como otros ejemplos de agente de reticulación D, se puede 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 la fórmula general siguiente (y los productos de hidrólisis parcial de este silano):

15 $\text{R}^1_k\text{Si}(\text{Y})_{(4-k)}$

en la que:

20 - los símbolos R^1 , 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 amino, amido, aminoxi, oxima, aciloci y alqueniloxi.

25 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 llevan al mismo tiempo:

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

(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 alcenilo, y más preferiblemente aún del grupo constituido por los compuestos siguientes, cogidos solos o en mezcla:

viniltrimetoxisilano (VTMO),

35 3-glicidoxipropil-trimetoxisilano (GLYMO),

40 metacriloxipropiltrimetoxisilano (MEMO),

$[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$,

45 $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

$[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

50 $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

$[\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2]\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$

$[\text{H}_2\text{NCH}_2]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

55 $[\text{n-C}_4\text{H}_9\text{-HN-CH}_2]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

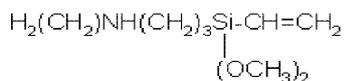
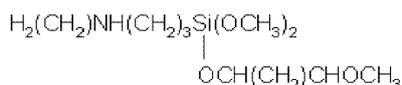
$[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

$[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$

60 $[\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

$[\text{H}(\text{NHCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

65



5 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%

10 Para las bases mono- o 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
15 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 .

20 Estas cargas pueden haber sido modificadas en la superficie mediante 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 francesas 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 m^2 y del 70 al 30% de sílices más bastamente divididas de superficie
25 específica inferior a 30 m^2/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.

30 En combinación con estas cargas pueden ser utilizados unos pigmentos minerales y/o 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 el amarillo de molibdeno, o pigmentos orgánicos conocidos y ampliamente utilizados en el campo de las pinturas acuáticas.

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

40 Además de los constituyentes principales, se pueden introducir unos polímeros poliorganosiloxanos lineales no reactivo G, preferentemente con el objetivo de actuar sobre las características físicas de las composiciones conformes a la invención y/o sobre las propiedades mecánicas de los elastómeros procedentes del endurecimiento de estas composiciones.

45 Estos polímeros poliorganosiloxanos lineales no reactivos G son bien conocidos; comprenden más especialmente: unos polímeros α,ω -bis(triorganosiloxi)diorganopolisiloxanos de viscosidades de al menos 10 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ a 25°C, formados esencialmente de unidades diorganosiloxi y de más del 1% de unidades monoorganosiloxi y/o siloxi, estando los radicales orgánicos unidos 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 el 10% como máximo unos radicales vinilo. La viscosidad de estos polímeros puede alcanzar varias decenas de millones de $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 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(triorganosiloxi)diorganopolisiloxanos de viscosidad que va de 10 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ a 1000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 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
55 policondensación.

60 Las composiciones según la invención pueden además comprender al menos una resina de silicona H. 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 $\text{R}^m\text{SiO}_{1/2}$ (unidad M), $\text{R}^m\text{SiO}_{2/2}$ (unidad D), $\text{R}^m\text{SiO}_{3/2}$ (unidad T) y $\text{SiO}_{4/2}$ (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 pueden 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 un contenido ponderal en grupo hidroxilo comprendido entre 5 y 500 mew/100 g.

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 permita mezclar íntimamente, protegido de la humedad, con y sin aporte de calor, los diversos constituyentes fundamentales a los que se añaden 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) 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,

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

d) la aplicación de una capa antiincrustación o "top coat" sobre la capa que favorece la adherencia, y

e) el endurecimiento de dicha capa antiincrustación,

estando dicho procedimiento 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 según la invención y tal como se ha descrito anteriormente.

El grosor de las capas aplicadas puede variar y unas películas de 12 a 1000 micrones 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 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.

Unas bases mono-componentes 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.

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:

I) Preparación de los catalizadores (5) y (6) según la invención

a) Síntesis del catalizador (5): $[\text{Zn}(\text{isopropilo acetoacetato})_2]$ o $[\text{Zn}(\text{iPr-AA})_2]$ con *iPr-AA* = el anión isopropilo acetoacetato o el anión enolato del isopropilo acetoacetato.

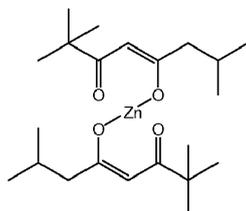
Una solución de 100 mmoles de metilato de sodio al 97% (6,12 g) en 100 ml de isopropanol se concentra por destilación del 20%, después se añaden 100 mmoles de isopropilo acetoacetato al 95% (15,93 g) y la solución se calienta a 80°C durante 1h para dar una solución homogénea naranja. Una solución de cloruro de zinc (50 mmoles, 7 g) en 50 ml de isopropanol se añade entonces a 70°C durante 1h. El calentamiento se mantiene entre 80 y 90°C durante 3h30 y después el cloruro de sodio formado se filtra tras el enfriamiento. La solución alcohólica se evapora hasta sequedad para dar 25,3 g de una pasta que se redisuelve en 200 ml de etanol. Después de la filtración en caliente y de la evaporación en seco, se obtienen 17,2 g de un sólido blanco (rendimiento del 98%).

Contenido en Zn calculado 18,59%, contenido en Zn determinado (ICP) 18,57%.

IR(nm): 2989, 1617, 1514, 1246, 1170.

5

b) síntesis de catalizador bis(2,2,7-trimetil-3,5-octanodionato) de zinc de fórmula (6):



(6)

10 Se disuelven 0,86 g de hidróxido de sodio (21 mmoles) en 10 ml de etanol absoluto, después se añaden 4 g de
2,2,7-trimetil-3,5-octanodiona (21 mmoles) a la solución obtenida. Una solución de 1,55 g de cloruro de zinc (11
mmoles) en 10 ml de etanol absoluto se mezcla en 5 minutos con la solución amarilla pastosa del enolato de sodio.
La mezcla se agita durante 3h a 20°C y después se añaden 10 ml de tolueno. La suspensión de cloruro de sodio se
15 enfría a 10°C bajo agitación y después se filtra. El filtrado se evapora a vacío para dar 4 g de un aceite espeso
límpido (rendimiento del 90%).

El análisis RMN del protón en el dimetilsulfóxido (DMSO) muestra que la estructura del complejo así formado está en
forma de un solo isómero: desplazamientos químicos: 0,87 (12H, doblete), 1,05 (18H, singulete), 1,95 (6H,
agrupación), 5,33 (2H, singulete).

20

Contenido en Zn calculado: 15,1%, contenido en Zn determinado: (ICP) 14,9.

II) Actividad de los catalizadores

25 Con el fin de poner en evidencia la actividad catalítica de estos complejos de zinc, se ha realizado un simple ensayo.
Se procede de la siguiente manera:

El aceite α,ω -dihidroxiado, después el catalizador, después el reticulante, se colocan sucesivamente en un pequeño
30 recipiente cilíndrico abierto provisto de una barra magnético, y la agitación se fija a 300 rpm. Se mide el tiempo de la
detención de la agitación que corresponde a una viscosidad de 1000 cP (o mPa) aproximadamente, después el
tiempo en el que el aceite no fluye más, el tiempo de formación de una piel no pegajosa y el tiempo de reticulación
en el núcleo.

35 La actividad de los nuevos catalizadores se compara con la del dilaurato de tetra-butildistanoxano o Tejokat 225, uno
de los más rápidos catalizadores de tipo dialquilestaño (1,24 mmoles o equivalente Sn).

Las cantidades utilizadas en los ejemplos siguientes son los siguientes:

40 - 4,48 g de aceite 48V100 a 0,553 mmoles OH/g (viscosidad 100 cP o mPa)

- 1,24 mmol del catalizador a ensayar (1/2 eq./OH),

- 0,52 g de silicato de etilo (1 eq./OH).

45

Tabla I

	metal	catalizador	Tiempo de detención de la agitación (h:min)	Tiempo del final de la fluidez (h:min)	Tiempo del tacto no pegajoso (h:min)	Tiempo de reticulación (h:min)	Duro/líquido después de 24h
Comparativo 1	Sn	Dibutilauratodist-annoxano (Tegokat225)	00:20	00:30	00:42	00:42	Duro
Comparativo 2	Zn	Zn(acac) ₂ , H ₂ O	03:15	04:00	04:20	entre 7 y 24h	Duro
Comparativo 3	Zn	Zn(2-etilhexanoato) ₂	30h			Sin reticulación	Líquido viscoso
Catalizador (3) Invención	Zn	Zn(DPM) ₂	02:20	02:20	02:20	03:20	duro
Catalizador (4) Invención	Zn	[Zn (EAA) ₂]	03:40	04:35	04:35	04:35	duro
Catalizador (5) Invención	Zn	[Zn (iPr-AA) ₂]	04:00	04:30	04:30	Piel en superficie	duro

5 Los ensayos comparativos 2 y 3 (diacetilacetato de zinc o [Zn(acac)₂, H₂O] et Zn(2-etilhexanoato)₂] muestran que los catalizadores según la técnica anterior no permiten una reticulación en tiempos aceptables para este tipo de aplicación.

III) Preparación de un "Top Coat" según la invención

10 Formulación 1: todas las cantidades son expresadas en partes en peso.

* 80 partes de aceite polidimetilsiloxano α,ω -dihidroileado de viscosidad de 3500 centipoises

* 10 partes de silicato de etilo

15 * 5 partes de aceite de metilfenilpolisiloxano comercializado por la compañía Bluestar Silicones bajo el nombre de Rhodorsil Huile 510V100[®].

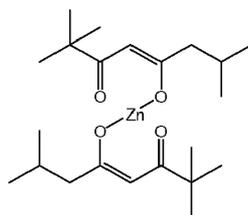
20 * 2 partes de aceite de metilfenilpolisiloxano comercializado por la compañía Bluestar Silicones bajo el nombre de Rhodorsil Huile 550[®]

* 3 partes de sílice Aerosil 200[®] comercializada por la compañía Degussa

* 1 parte de aceite de ricino

25

* 4 partes de bis(2,2,7-trimetil-3,5-octanodionato) de zinc de fórmula (6):



al 50% en xileno.

30 * 0,7 partes de pigmento Bayferrox 130F[®] comercializado por la compañía Bayer

* 0,1 partes de dispersante Disperbyk 140[®] comercializado por la compañía Byk

* 20 partes de xileno.

35

Con esta formulación, el tiempo de trabajo obtenido es de dos horas y treinta minutos.

IV) Evaluación "antifouling"

40 Se reviste una placa de metal de acero arenado y desengrasado con una capa de imprimación epoxi (preparada a

ES 2 568 924 T3

partir del 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 micrones aproximadamente. Después de 48 horas de secado a temperatura ambiente, se aplica una capa de 150 μm aproximadamente del "top coat" preparado según la formulación 1 descrita en el párrafo III).

- 5 Después de un secado de 48 horas a temperatura ambiente, se sumerge la placa en medio marino (en agua de mar) y se examina al final de 12 y 23 semanas de inmersión.
- 10 Después del lavado con mucha agua, 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:

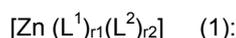
a) un soporte,

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

c) 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

d) al menos una capa antiincrustación o "top coat", depositada sobre dicha capa que favorece la adherencia o "tie coat",

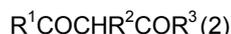
caracterizándose dicho artículo por que la capa antiincrustación y/o la capa que favorece la adherencia se prepara(n) a partir de una composición de poliorganosiloxano endurecible que no contiene estaño y caracterizada por que comprende, por un lado, una base de silicona B apta para endurecerse mediante una reacción de policondensación en un elastómero de silicona y, por otro lado, una cantidad comprendida entre el 0,1 y el 10% en peso de la masa total de un catalizador de policondensación, que es un complejo o una sal metálica A de fórmula (1):



con $r1 \geq 1$ y $r2 \geq 0$ y $r1+r2=2$,

en la que:

- el símbolo L^1 representa un ligando que es un anión β -dicetonato derivado de una β -dicetona o un anión β -cetoesterato derivado de un β -cetoéster de la fórmula siguiente (2):



en la que:

- R^1 representa un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, sustituido o no, de C_1 - C_{30} ,

- R^2 es un hidrógeno o un radical hidrocarbonado, en general alquilo, que presenta ventajosamente como máximo 4 átomos de carbono;

- R^3 representa un radical hidrocarbonado de C_1 - C_{30} lineal, cíclico o ramificado, sustituido o no, o un radical $-\text{OR}^4$ con R^4 que representa un radical hidrocarbonado de C_1 - C_{30} lineal, cíclico o ramificado, sustituido o no, con

- R^1 y R^2 pueden estar unidos para formar un anillo, y

- R^2 y R^4 pueden estar unidos para formar un anillo, y

- el símbolo L^2 representa un ligando aniónico distinto de L^1 ,

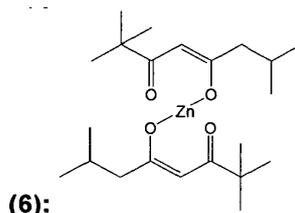
con la condición suplementaria de que el catalizador de policondensación A no sea el diacetilacetato de zinc.

2. Artículo según la reivindicación 1, en el que el catalizador de policondensación A se selecciona entre el grupo constituido por los complejos siguientes:

(3): $\text{Zn}(\text{DPM})_2$ o $[\text{Zn}(\text{t-Bu-acac})_2]$ con $\text{DPM}=(\text{t-Bu-acac}) =$ el anión 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato o el anión enolato de la 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona,

(4): $[\text{Zn}(\text{EAA})_2]$ con $\text{EAA} =$ el anión etilo acetoacetato o el anión enolato de etilo acetoacetato,

(5): $[\text{Zn}(\text{iPr-AA})_2]$ con $\text{iPr-AA} =$ el anión isopropilo acetoacetato o el anión enolato de isopropilo acetoacetato,



3. Artículo según la reivindicación 1, caracterizado por que la composición de poliorganosiloxano endurecible para formar la capa antiincrustación comprende además una cantidad catalíticamente eficaz de al menos un catalizador de policondensación A, tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, y una base de silicona B que comprende:
- 5 - al menos un aceite poliorganosiloxano C susceptible de reticular por policondensación en un elastómero,
 - 10 - 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",
 - al menos un agente de reticulación D,
 - 15 - eventualmente al menos un promotor de adherencia E,
 - eventualmente al menos una carga mineral silícea, orgánica y/o no silícea F,
 - 20 - eventualmente al menos una base colorante o un agente de coloración H, y
 - 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:
- 25 a) eventualmente la aplicación de al menos una capa de imprimación sobre dicho soporte que comprende al menos un producto anticorrosivo,
 - 30 b) 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,
 - c) el endurecimiento de dicha capa que favorece la adherencia,
 - 35 d) la aplicación de una capa antiincrustación o "top coat" sobre la capa que favorece la adherencia, y
 - e) en endurecimiento de dicha capa antiincrustación,
- estando dicho procedimiento caracterizado por que la capa antiincrustación y/o la capa que favorece la adherencia se prepara(n) a partir de una composición de poliorganosiloxano endurecible según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 40 5. Utilización de una composición de poliorganosiloxano endurecible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, 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.